



HAL
open science

Etude de l'effet élastocalorique (eC) dans le Caoutchouc Naturel (NR) pour les systèmes de réfrigération solide

Hiba Haissoune

► **To cite this version:**

Hiba Haissoune. Etude de l'effet élastocalorique (eC) dans le Caoutchouc Naturel (NR) pour les systèmes de réfrigération solide. Matériaux. Université de Lyon, 2022. Français. NNT : 2022LYSEI028 . tel-03937700

HAL Id: tel-03937700

<https://theses.hal.science/tel-03937700>

Submitted on 13 Jan 2023

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



N°d'ordre NNT : 2022LYSEI028

THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON
Opérée au sein de
L'institut National des Science Appliquées de Lyon

Ecole Doctorale N° EDA 034
MATERIAUX DE LYON

Spécialité/ discipline de doctorat : Matériaux

Soutenue publiquement le 08/04/2022, par :
Hiba Haissoune

**Etude de l'effet élastocalorique dans le
Caoutchouc Naturel pour les systèmes
de réfrigération solide**

Devant le jury composé de :

BILLON, Noëlle	Professeur	Mines ParisTech	Rapporteur
ALBOUY, Pierre-Antoine	Directeur de Recherche	Université Paris-Sud	Rapporteur
GAUCHER, Valérie	Professeur	Université de Lille	Examineur
LE CAM, Jean-Benoît	Professeur	Université de Rennes	Examineur
CHENAL, Jean-Marc	Professeur	MATEIS, INSA Lyon	Directeur de thèse
COATIVY, Gildas	Maître de conférences	LGEF, INSA Lyon	Co-directeur de thèse
MORFIN, Isabelle	Chargée de recherche	Université Grenoble Alpes	Invitée
CHAZEAU, Laurent	Professeur	MATEIS, INSA Lyon	Invité

Département FEDORA – INSA Lyon - Ecoles Doctorales

SIGLE	ECOLE DOCTORALE	NOM ET COORDONNEES DU RESPONSABLE
CHIMIE	CHIMIE DE LYON https://www.edchimie-lyon.fr Sec. : Renée EL MELHEM Bât. Blaise PASCAL, 3e étage secretariat@edchimie-lyon.fr	M. Stéphane DANIELE C2P2-CPE LYON-UMR 5265 Bâtiment F308, BP 2077 43 Boulevard du 11 novembre 1918 69616 Villeurbanne directeur@edchimie-lyon.fr
E.E.A.	ÉLECTRONIQUE, ÉLECTROTECHNIQUE, AUTOMATIQUE https://edeea.universite-lyon.fr Sec. : Stéphanie CAUVIN Bâtiment Direction INSA Lyon Tél : 04.72.43.71.70 secretariat.edeea@insa-lyon.fr	M. Philippe DELACHARTRE INSA LYON Laboratoire CREATTS Bâtiment Blaise Pascal, 7 avenue Jean Capelle 69621 Villeurbanne CEDEX Tél : 04.72.43.88.63 philippe.delachartre@insa-lyon.fr
E2M2	ÉVOLUTION, ÉCOSYSTÈME, MICROBIOLOGIE, MODELISATION http://e2m2.universite-lyon.fr Sec. : Sylvie ROBERJOT Bât. Atrium, UCB Lyon 1 Tél : 04.72.44.83.62 secretariat.e2m2@univ-lyon1.fr	M. Philippe NORMAND Université Claude Bernard Lyon 1 UMR 5557 Lab. d'Ecologie Microbienne Bâtiment Mendel 43, boulevard du 11 Novembre 1918 69 622 Villeurbanne CEDEX philippe.normand@univ-lyon1.fr
EDISS	INTERDISCIPLINAIRE SCIENCES-SANTÉ http://ediss.universite-lyon.fr Sec. : Sylvie ROBERJOT Bât. Atrium, UCB Lyon 1 Tél : 04.72.44.83.62 secretariat.ediss@univ-lyon1.fr	Mme Sylvie RICARD-BLUM Institut de Chimie et Biochimie Moléculaires et Supramoléculaires (ICBMS) - UMR 5246 CNRS - Université Lyon 1 Bâtiment Raulin - 2ème étage Nord 43 Boulevard du 11 novembre 1918 69622 Villeurbanne Cedex Tél : +33(0)4 72 44 82 32 sylvie.ricard-blum@univ-lyon1.fr
INFOMATHS	INFORMATIQUE ET MATHÉMATIQUES http://edinfomaths.universite-lyon.fr Sec. : Renée EL MELHEM Bât. Blaise PASCAL, 3e étage Tél : 04.72.43.80.46 infomaths@univ-lyon1.fr	M. Hamamache KHEDDOUCI Université Claude Bernard Lyon 1 Bât. Nautibus 43, Boulevard du 11 novembre 1918 69 622 Villeurbanne Cedex France Tél : 04.72.44.83.69 hamamache.kheddouci@univ-lyon1.fr
Matériaux	MATÉRIAUX DE LYON http://ed34.universite-lyon.fr Sec. : Yann DE ORDENANA Tél : 04.72.18.62.44 yann.de-ordenana@ec-lyon.fr	M. Stéphane BENAYOUN Ecole Centrale de Lyon Laboratoire LTDS 36 avenue Guy de Collongue 69134 Ecully CEDEX Tél : 04.72.18.64.37 stephane.benayoun@ec-lyon.fr
MEGA	MÉCANIQUE, ÉNERGÉTIQUE, GENIE CIVIL, ACOUSTIQUE http://edmega.universite-lyon.fr Sec. : Stéphanie CAUVIN Tél : 04.72.43.71.70 Bâtiment Direction INSA Lyon mega@insa-lyon.fr	M. Jocelyn BONJOUR INSA Lyon Laboratoire CETHIL Bâtiment Sadi-Carnot 9, rue de la Physique 69621 Villeurbanne CEDEX jocelyn.bonjour@insa-lyon.fr
ScSo	ScSo* https://edsciencessociales.universite-lyon.fr Sec. : Mélina FAVETON INSA : J.Y. TOUSSAINT Tél : 04.78.69.77.79 melina.faveton@univ-lyon2.fr	M. Christian MONTES Université Lumière Lyon 2 86 Rue Pasteur 69365 Lyon CEDEX 07 christian.montes@univ-lyon2.fr

*ScSo : Histoire, Géographie, Aménagement, Urbanisme, Archéologie, Science politique, Sociologie, Anthropologie

Remerciements

Je tiens à rédiger ces quelques lignes pour remercier toute personne ayant contribué de près ou de loin au travail réalisé pendant cette thèse. Que Messieurs Eric MAIRE et Laurent LEBRUN, directeurs des laboratoires MATEIS et LGEF respectivement, trouvent ici l'expression de ma gratitude pour m'y avoir accueilli.

Je souhaite remercier tous les membres du jury pour avoir accepté d'évaluer cette thèse. Merci aux rapporteurs, Pr. Noëlle BILLON et Pr. Pierre-Antoine ALBOUY, ainsi qu'aux examinateurs, Pr. Valérie GAUCHER et Pr. Jean-Benoît LECAM. Vos rapports étoffés, vos commentaires pertinents ainsi que les discussions ayant suivi ma soutenance m'ont été, sans aucun doute, très bénéfiques.

Je tiens également à remercier mes directeurs de thèse, Pr. Jean-Marc CHENAL, Dr. Gildas COATYVY et Pr. Laurent CHAZEAU. Je vous serai toujours reconnaissant pour m'avoir fait confiance, pour votre encadrement et rigueur scientifique qui m'ont permis de grandir scientifiquement. Je voudrais particulièrement exprimer ma gratitude au Dr. Gildas COATYVY pour avoir toujours été disponible, patient et surtout parce qu'il a su me redonner confiance en moi dans des moments de doute.

Je n'aurai jamais pu accomplir mes manipulations de caractérisation structurale, cruciales pour ma thèse, sans l'aide de l'équipe de caractérisation par DRX du Laboratoire UMET, Dr. Gregory STOCLET et Dr. Jean-François TAHON. Je vous remercie de m'avoir accueilli au sein de votre laboratoire et d'avoir pris le temps de me former et de m'accompagner pour réaliser tous les essais programmés. Par ailleurs, je remercie infiniment l'équipe technique du laboratoire LGEF, Frédéric DEFROMERIE, Laurence SEVEYRAT et Véronique PERRIN, pour les préparatifs techniques qui ont précédé mon départ au Synchrotron. Effectuer ces manipulations n'aurait jamais pu être possible sans l'aide précieuse du Dr. Isabelle MORFIN et du staff technique en charge de la ligne D2AM de l'European Synchrotron Radiation Facility (ESRF).

Je remercie beaucoup tous les doctorants et les collègues avec qui j'ai passé ces trois dernières années. Merci pour votre gentillesse et votre bonne humeur quotidienne, qui ont fait qu'il y avait une ambiance particulièrement agréable aux laboratoires. Je garderai un excellent souvenir de vous. Finalement, je tiens à exprimer ma gratitude à ma famille pour son soutien sans faille, pour avoir cru en moi et aussi pour avoir subi tous les aléas de cette thèse avec les bras grands ouverts. Merci pour tout.

SOMMAIRE GENERAL

Introduction générale	4
I- Bibliographie introductive.....	9
II- Matériaux et méthodes d'analyse	46
III- Impact de l'échange thermique sur la cinétique de cristallisation du Caoutchouc Naturel	70
IV - Etude de l'effet élastocalorique du Caoutchouc Naturel sous sollicitations cycliques partielles.....	97
V- Influence des propriétés physiques des réseaux de Polyisoprène sur l'effet élastocalorique.....	122
Conclusion générale et perspectives.....	148

Introduction générale

La production de froid est une technologie qui a connu une croissance exponentielle depuis son invention il y a presque 100 ans. De nos jours, elle représente environ 20% de la consommation d'énergie mondiale^[1] et joue un rôle vital dans divers secteurs tels que : l'industrie, l'agriculture, la santé, le bâtiment... Les gaz frigorigènes fluorés (HFC, HCFC, CFC ...) utilisés dans cette technologie subissent des transitions de phase suite à l'application des cycles frigorifiques constitués de compressions, détente, condensations et évaporations de manière périodique. Ainsi, ces gaz absorbent la chaleur de l'intérieur de l'appareil et l'éjecte à l'extérieur. Ce type de système a prouvé son efficacité et son importance dans la vie quotidienne, toutefois, la nocivité de la majorité des fluides frigorigènes pour l'environnement demeure un problème à dépasser. Il existe certes d'autres fluides réfrigérants, tels que l'Ammoniac, les hydrocarbures ou le dioxyde de carbone, dont la contribution à l'effet de serre est très faible voire nulle, mais qui présentent des inconvénients soit en terme de sécurité (toxicité, irritabilité, inflammabilité, ...), soit au niveau thermodynamique (faible coefficient de performance, pressions élevées, ...)^[2]. Il est donc légitime de se lancer dans la recherche d'autres technologies performantes, moins toxiques et moins énergivores.

La réfrigération solide par effet élastocalorique (eC) dans le caoutchouc naturel (NR) semble être un choix prometteur. L'histoire de cet effet remonte au 19^{ème} siècle lorsque John Gough a découvert que le NR s'échauffe lorsqu'il est tendu adiabatiquement et se refroidit lorsqu'il est relâché après l'évacuation de la chaleur précédemment générée. Cette réponse thermique est attribuée à la variation d'entropie liée à l'orientation/désorientation des macromolécules et, majoritairement, à la cristallisation sous déformation (strain induced crystallization SIC). Depuis les années 2000, cette dernière a fait l'objet de nombreuses études destinées surtout à des applications pneumatiques, grâce à l'utilisation de sources de rayonnement synchrotron qui permettent la caractérisation structurelle du NR sous sollicitation dynamique (in situ). Ainsi, il a été mis en évidence que la SIC est un phénomène cinétique. Un mécanisme de cristallisation basé exclusivement sur la diffusion des macromolécules a donc été proposé. Toutefois, dans des conditions de déformation adiabatiques, la variation de température du matériau peut atteindre $\Delta T=12^{\circ}\text{C}$ aux élongations élevées ($\lambda=7$). Une

[1] A. Kitanovsk et al., "Present and future caloric refrigeration and heat-pump technologies", Int. J. Refrig, 2015,

[2] B. O. Bolaji et al., "Ozone depletion and global warming: Case for the use of natural refrigerant – a review",

Renewable Sustainable Energy Reviews 2023, <https://theses.insa-lyon.fr/publication/2022LYSEI028/these.pdf>

© [H. Haïssoune], [2022], INSA Lyon, tous droits réservés

telle augmentation de la température est susceptible de modifier la barrière énergétique à franchir pour créer un nucléus. Par conséquent, la vitesse de nucléation serait ralentie, tant que la chaleur générée n'est pas totalement évacuée. La relation entre l'échange thermique et la cinétique de cristallisation du NR, jamais abordée dans la littérature, fera donc l'objet du premier chapitre de résultats (Chapitre 3).

La cristallisation sous déformation du NR dépend de l'histoire mécanique du matériau et des propriétés intrinsèques. Il est possible de moduler la SIC en jouant sur les caractéristiques de la sollicitation mécanique pour maximiser l'effet eC. Le peu d'études qui existent dans ce sens se focalisent essentiellement sur les performances eC (puissance, chaleur échangée, coefficient de performance...). Cependant, ces grandeurs sont rarement reliées aux effets mis en jeu lors de la SIC (cinétique de cristallisation, relaxation de contrainte...). Pourtant, la compréhension de cette corrélation est essentielle pour l'amélioration du potentiel eC de ce matériau. Par ailleurs, l'effet eC dans les élastomères est généralement étudié dans des échantillons de Caoutchouc Naturel vulcanisés avec une densité de réticulation standard ($\approx 1 \times 10^{-4} \text{ mol/cm}^3$) ou dans des mélanges à base de polyisoprène cis-1,4. Cependant, la capacité de ce matériau à cristalliser sous déformation est modifiée en fonction de ses propriétés intrinsèques telles que: sa nature (naturel ou synthétique), l'agent réticulant choisi (peroxyde ou soufre), la densité de réticulation... La littérature est quasi vierge quant à l'influence de ces paramètres sur la réponse eC du caoutchouc.

Ainsi, le but de cette thèse est de contribuer à la compréhension des éléments pertinents qui pilotent l'effet eC dans le NR à travers l'analyse de la corrélation entre les performances eC, les caractéristiques du matériau et les paramètres de la sollicitation mécanique. Une attention particulière sera portée à l'étude de l'évolution de la cristallisation dans des conditions de déformation adiabatiques afin de mettre en évidence un phénomène supplémentaire qui affecterait le développement de la SIC. Ces travaux s'inscrivent dans le cadre d'un projet ANR, qui réunit les laboratoires MATEIS, LGEF, ElyTMax, CETHIL et LTEN, et dont l'un des principaux objectifs est d'identifier et d'optimiser les facteurs importants qui permettent de maximiser l'effet eC dans le NR pour ensuite développer un prototype de système de réfrigération .

Ce manuscrit commence par une étude bibliographique qui présente brièvement le principe des effets caloriques ainsi que les performances des matériaux elastocaloriques, notamment ceux du Caoutchouc Naturel (NR). Ensuite, les phénomènes à l'origine de l'effet eC dans ce dernier sont décrits et plus particulièrement, la cristallisation sous déformation (SIC) vu son importance dans l'effet eC. La relation entre la SIC et les réponses thermiques et mécaniques du NR est également discutée. Enfin, dans la dernière partie sont détaillés les différents paramètres expérimentaux qui influencent la SIC tels que la température environnante, les conditions de déformation et les propriétés du matériau.

Le deuxième chapitre, intitulé Matériaux et Méthodes, présente les compositions des matériaux et les différentes techniques utilisées pour les caractériser. Ces dernières permettent de déterminer les densités de chaînes élastiquement actives (via : gonflement, RMN-DQ et module d'Young), et de mesurer les réponses thermiques et mécaniques (banc de traction et caméra IR) ainsi que l'évolution de la phase cristalline pendant la déformation (synchrotron).

Le premier chapitre des résultats (chapitre 3) est dédié à l'étude de l'effet de l'échange thermique sur la cinétique de cristallisation. L'évolution de la cristallinité dans le NR à différentes elongations est suivie à partir de mesures thermiques. Puis, l'impact de la température atteinte suite à la déformation adiabatique sur la nucléation des cristallites est discuté sur la base des mesures réalisées par diffusion des rayons X in situ (synchrotron) et des réponses mécaniques du matériau de différentes épaisseurs. Un scénario est ensuite proposé pour expliquer la contribution de la chaleur issue de la cristallisation sur sa propre cinétique.

L'influence des paramètres de la sollicitation mécanique sur l'effet eC du NR est étudiée dans le chapitre suivant (Chapitre IV). La première partie de cette étude est dédiée à la détermination de l'intervalle d'elongation où la réponse thermique est maximale. Ensuite, les réponses thermiques et mécaniques du NR sont évaluées dans l'intervalle d'elongation sélectionné sous deux types de sollicitations (triangulaire et créneau) afin de mieux comprendre l'impact des effets liés à la SIC (effet mémoire, durcissement, ...), en plus de sa cinétique, sur les performances eC (chaleur totale

pouvant être échangée et coefficient de performance) de ce matériau à différentes fréquences entre 0.001Hz et 1Hz.

Le dernier chapitre des résultats (Chapitre V), est consacré à l'étude de l'effet eC dans différents matériaux à base de polyisoprène cis-1,4. Les énergies mécaniques ainsi que les quantités de chaleurs mises en jeu pendant la déformation du NR non réticulé, NR réticulé au soufre et au peroxyde et du SR réticulé au peroxyde sont discutées à la lumière de la littérature. Les performances eC de ces matériaux sollicités dans des conditions similaires à celles utilisées par nos collègues, chargés du développement du système de réfrigérations solide, sont comparées.

Une conclusion est donnée à la fin de ce manuscrit afin de rappeler les principaux résultats de la thèse et proposer des pistes pour comprendre et améliorer les performances des systèmes de réfrigération solide par effet eC.

CHAPITRE I

Bibliographie introductive

Table des matières

I. Matériaux et systèmes Elastocaloriques (eC)	10
I.1. Matériaux caloriques	10
I.2. Matériaux élastocaloriques	12
I.3. Systèmes élastocaloriques	13
II. Origines de l'effet élastocalorique dans le Caoutchouc naturel (NR)	15
II.1. Réseaux physiques et chimiques dans le Caoutchouc Naturel	15
II.2. Elasticité entropique	16
II.3. Cristallisation sous déformation (SIC)	17
III. Corrélation entre la SIC et les conditions expérimentales	23
III.1 Effet des paramètres de la sollicitation mécanique	23
III.2 Effet de la température environnante	31
III.3 Effet des propriétés intrinsèques du matériau	34
IV. Conclusion	37
V. Références	39

I. Matériaux et systèmes Elastocaloriques (eC)

I.1 Matériaux caloriques

Les matériaux caloriques sont des matériaux qui présentent une réponse thermique réversible sous l'effet d'une stimulation externe ^{[1][2]}. L'intérêt potentiel de ces matériaux est de remplacer les gaz frigorigènes plus nocifs, pour développer des systèmes de réfrigération solide ^[3]. Le principe de fonctionnement d'un système de réfrigération classique est représenté sur la Figure 1.a), et comparé à celui détaillant le principe de réfrigération solide sur la Figure 1.b). Les matériaux caloriques contiennent des éléments susceptibles d'être orientés de manière réversible sous l'application d'un champ tels que des molécules, des dipôles électriques, des dipôles magnétiques ou des portions de macromolécules. Ces éléments sont représentés par des flèches sur la Figure 1.b)^[4]. Au début du cycle, ils n'ont pas d'orientation privilégiée à température ambiante. L'application d'un champ (magnétique, électrique ou mécanique ^[2]) de manière adiabatique permet de les ordonner, et ainsi diminuer l'entropie du matériau et donc augmenter sa température ($T+\Delta T$). En maintenant le champ appliqué, le matériau échange avec le milieu extérieur la quantité de chaleur ($-Q$) générée, et revient à la température ambiante tout en préservant l'ordre créé. Par la suite, le champ appliqué est annulé de manière adiabatique, et le matériau redevient isotrope comme au début du cycle mais cette fois-ci, sa température diminue de $-\Delta T$ par rapport à la température ambiante. Il absorbe ensuite la quantité de chaleur ($+Q$) du milieu extérieur afin d'atteindre de nouveau la température ambiante. C'est cette partie du cycle qui permet d'envisager d'élaborer des systèmes de réfrigération solide utilisant des matériaux caloriques. Dans des applications réelles, les quatre étapes du cycle se chevauchent et généralement il n'y a qu'un échange partiel de chaleur avec l'extérieur.

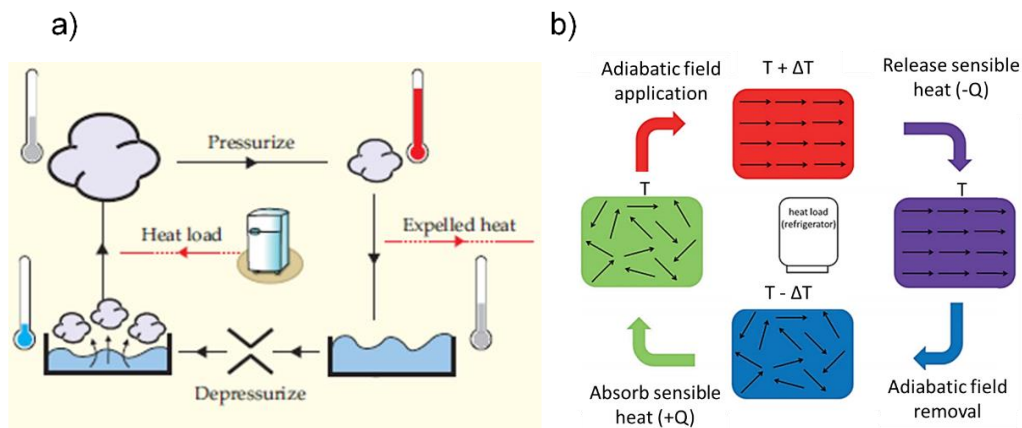


Figure 1: a) cycle de réfrigération classique faisant intervenir un gaz frigorigère ^[3] b) cycle de réfrigération solide ^[4] (les flèches représentent des éléments anisotropes pouvant être : des molécules, des dipôles électriques, des dipôles magnétiques ou des portions de macromolécules)

Les matériaux caloriges peuvent être de différentes natures : organiques (polymères) ou inorganiques (métaux et céramiques). Il existe trois grandes familles d'effets caloriques : électro-calorique (EC) pour les matériaux à dipôles électriques ($\text{Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3, \text{P}(\text{VDF-TrFE-CFE})\dots$), magnéto-calorique (MC) pour ceux à dipôles magnétiques ($\text{La}(\text{Fe,CO,Si})_{13}, \text{Gd}\dots$) et mécano-calorique (mC : baro et élastocaloriques) pour les matériaux à élasticité entropique et transformation de phase ($\text{Fe}_{69}\text{Pd}_{31}, \text{Fe}_{49}\text{Rh}_{51}, \text{Caoutchouc Naturel}, \text{PDMS}, \text{PVDF}\dots$)^{[3][5]}. Il est également possible de combiner au moins deux effets caloriques en un système de réfrigération solide appelé alors effet multi-calorique (MuC)^{[6][7][8]}.

Les matériaux magnéto-caloriges ont un fort potentiel mais nécessitent d'utiliser des terres rares (onéreuses), et des champs magnétiques importants, de l'ordre du Tesla. ^[9] La technologie de réfrigération utilisant ces matériaux est la plus mature, et pourrait être utilisée dans des systèmes de réfrigération basse température, mais peine à se répandre à cause de son coût.

Les matériaux électro-caloriges qui peuvent être des céramiques ou des polymères, présentent l'inconvénient de nécessiter des champs électriques élevés (quelques MV/m) et donc d'utiliser des échantillons relativement fins (quelques centaines de microns) et de travailler au voisinage du champ de claquage. ^[9] Une alternative consiste à utiliser des matériaux élastocaloriques. Ces derniers sont sollicités

mécaniquement de différentes manières : contrainte uniaxiale, ou multiaxiale, torsion, etc ... [10][11][12].

I.2 Matériaux élastocaloriques

La Figure 2 compare les performances des matériaux d'un point de vue calorique à partir des variations de la température $|\Delta T|$ et des chaleurs massiques (Q) échangées auxquelles ils conduisent lors du cycle décrit en Figure 1.b.[4] Les valeurs correspondantes au Caoutchouc Naturel réticulé (NR) sont extraites de l'étude de Z.Xie et al.[10]. On observe que le NR ou les alliages à mémoire de forme (SMA) à base de Nickel et Titanium présentent des chaleurs massiques importantes. Pour cette raison, nous nous focaliserons dans la suite sur ces deux types de matériaux élastocaloriques.

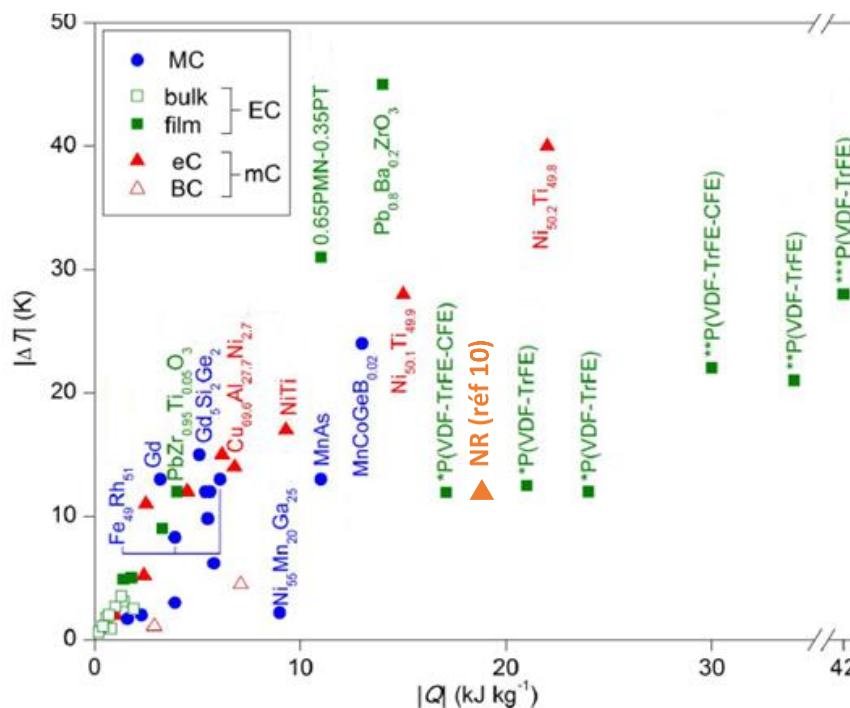


Figure 2: Variation de température adiabatique en fonction de la chaleur échangée par unité de masse [2]. Les valeurs correspondantes au NR sont rajoutées à la figure à partir de l'étude réalisée par Z.Xie et al.[10]

Les alliages à mémoire de forme, combinaison de plusieurs métaux, ont la capacité d'être déformés élastiquement à certaines températures. Les transformations de phases (austénite/martensite) [9] réversibles induites par la traction/rétraction sont à l'origine de leurs performances [13]. Ce sont d'ailleurs ces changements structuraux réversibles qui garantissent la déformabilité élastique importante de ce type de

matériau (superélasticité) ^{[14][15]}. Par exemple, la variation de température dans le Ni_{55.8}Ti_{45.2} suite à la déformation adiabatique à $\epsilon=4\%$, est d'environ $\Delta T=13K$. Toutefois, il faut appliquer des contraintes de l'ordre de plusieurs centaines de MPa ^[16]. Pour induire une telle variation de température dans le NR ^[17], une contrainte plus faible suffit ($\sigma \approx 4$ MPa) ^[18]. Cependant il faut atteindre des niveaux d'allongement cent fois plus élevés ($\epsilon=600\%$). Finalement, ces deux matériaux, sollicités avec des énergies mécaniques de l'ordre 1-10MJ/m³, conduisent à des chaleurs massiques absorbées similaires, autour de 10-20J/g) ^{[2][10][18][19]}.

En plus de leurs propriétés élastocaloriques prometteuses, ces matériaux sont également connus pour leur durée de vie qui peut atteindre, sous traction uni-axiale, 10⁷ cycles ^{[20][21]}. Ceci a donc encouragé la communauté scientifique à développer des prototypes de systèmes de réfrigération solides par effet élastocalorique (eC).

1.3 Systèmes élastocaloriques

Un système élastocalorique est un système dynamique qui permet de refroidir un objet ou de maintenir sa température (empêcher son réchauffement). On distingue principalement deux types de systèmes élastocaloriques :

- Les systèmes dont le principe repose sur la mise en contact du matériau avec une source chaude et une source froide au cours du cycle. ^{[11][23]} Dans le premier dispositif, présenté sur la Figure 3.a, le NR subit une sollicitation adiabatique (ici via le gonflement d'une membrane en NR) qui permet d'assurer le contact entre le matériau et le HTR (Hot Temperature Reservoir) et d'évacuer la chaleur générée (2→3). Ensuite après dégonflement, le matériau revient au contact avec le LTR (Low Temperature Reservoir) pour absorber la chaleur du milieu à refroidir. Avec ce type de système, il est possible d'atteindre une puissance spécifique de refroidissement de 20.9 W/g et un coefficient de performance (COP, rapport de la chaleur absorbée par le travail fourni pendant un cycle charge/décharge) de 4.7. ^[11] Dans le deuxième système illustré par la Figure 3-b, le film de SMA est sollicité en flexion. Le COP atteint avec ce type de dispositif est de l'ordre de 3 avec une puissance spécifique de refroidissement de 23.1 mW. ^[22]

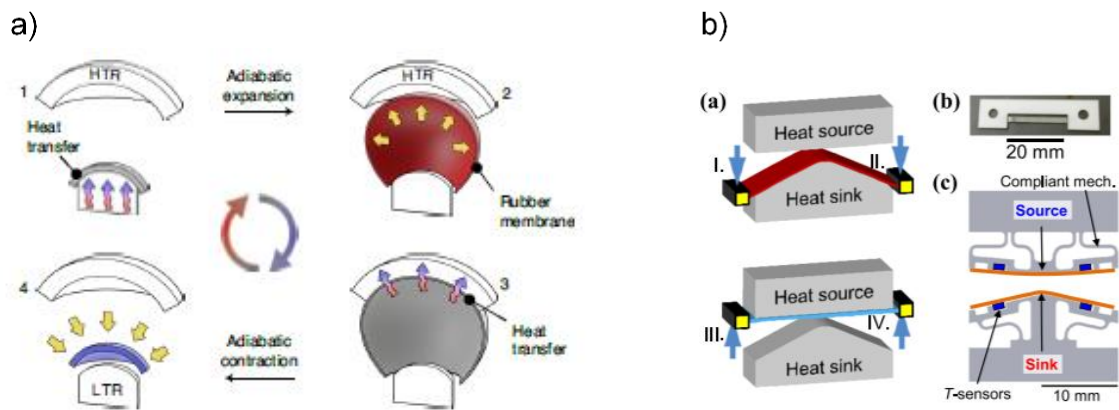


Figure 3 : Schémas des systèmes de réfrigération solide en utilisant un ballon de NR^[11] (a) et une plaque de Ti_{49,6}Ni_{50,4}(b)^[22]

- Les systèmes dits régénératifs consistent à faire circuler un fluide (qui assure le transfert de chaleur) dans/autour d'un matériau calorique dont la température varie de manière cyclique sous différents types de sollicitations, comme la traction^{[23][24]}, la torsion ou la combinaison des deux^[12]. Notre thèse s'inscrit dans le cadre d'un projet ANR ECPOR dont un des objectifs est de développer un prototype du système régénératif utilisant l'effet élastocalorique obtenu via la traction de tubes de NR parcourus par un flux d'eau alternatif (cf. Figure 4)^[24].

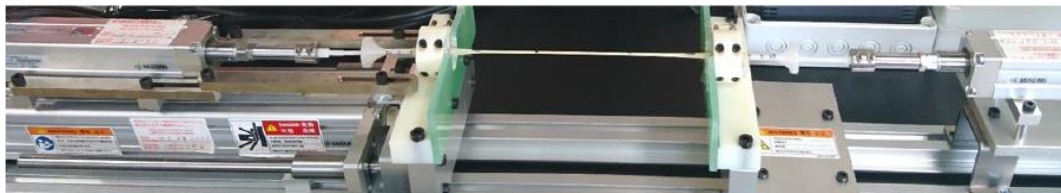


Figure 4 : Prototype de système de réfrigération régénératif par effet élastocalorique dans le NR^[24] (dispositif constitué d'un mors mobile, et de deux seringues permettant la circulation du fluide (eau) au sein du tube)

Parmi les défis posés par la réalisation de ce type de système innovant figurent le choix du matériau optimal, l'optimisation des paramètres de la sollicitation mécanique (intervalle d'élongation, fréquence, type de signal...), la maximisation de la résistance à la fatigue, la minimisation de l'encombrement et la garantie d'une bonne étanchéité qui restreint la gamme d'allongement accessible. Pour y répondre, il est nécessaire de comprendre les phénomènes qui régissent l'effet élastocalorique dans le NR puis de les optimiser.

II. Origines de l'effet élastocalorique dans le Caoutchouc naturel (NR)

Dans cette partie, nous présentons brièvement la composition et les caractéristiques du NR nécessaires à la compréhension des deux contributions de son pouvoir élastocalorique : l'élasticité entropique et la cristallisation.

II.1. Réseaux physiques et chimiques dans le Caoutchouc Naturel

Le caoutchouc naturel est un matériau élaboré à partir du Latex. Il est composé de : poly-isoprène cis-1,4 à environ 94% [25], lipides neutres à 2.4%, protéines à 2.2%, phospholipides à 1%, carbohydrates à 0.4%, sel et oxyde à 0.2% et autres composants à 0.1% [26]. Plusieurs études se sont focalisées sur l'effet de la présence des protéines et des phospholipides sur la capacité du NR à cristalliser [25][27]. Les résultats de ces dernières ont montré que le NR non réticulé est capable d'atteindre un taux de cristallisation de 5% à $\lambda=6$ du fait de la création par ces molécules d'un réseau physique de chaînes élastiquement actives qui est altéré après la cuisson ou le calandrage. Lorsque ces protéines et ces phospholipides sont extraits, ce réseau disparaît, ne restent que les enchevêtrements, et le matériau se comporte comme un fluide visqueux.

Outre la présence d'un réseau physique dans le NR, il est possible de relier ses chaînes chimiquement via un processus de réticulation, ce qui améliore considérablement les propriétés élastiques. Parmi les types de réticulation les plus répandus dans le cas du NR, on trouve la vulcanisation (ou réticulation au soufre) et la réticulation au peroxyde [28].

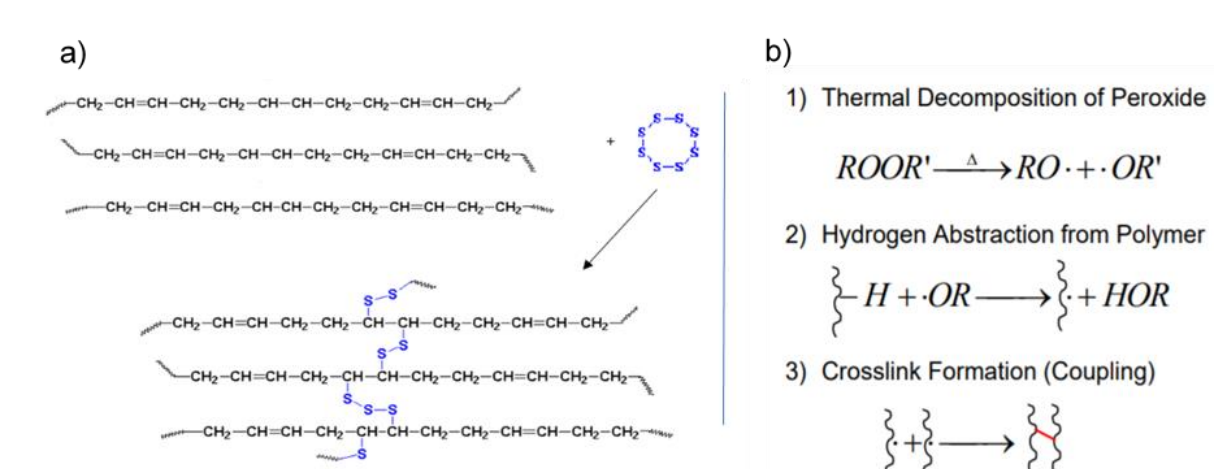


Figure 5 : Mécanismes de la réticulation : par le soufre (a) et par le peroxyde (b) [28]

La vulcanisation nécessite l'ajout de soufre élémentaire S_8 au NR non réticulé (Figure 5-a) et un complexe activateur à base d'acide stéarique (SA) et d'oxyde de zinc (ZnO) qui après réaction avec le soufre, se transforme en polysulfure polymérique (polymère-Sx-Ac). Ce dernier réagit ensuite avec le polymère et crée le réseau chimique tridimensionnel du caoutchouc naturel réticulé. Cette réaction avec le soufre seul prend plusieurs heures et n'a donc plus aucun intérêt industriel [28]. D'où la nécessité d'utiliser des accélérateurs qui permettent de raccourcir le temps de réticulation (pour la guanidine : 30 à 60 min, pour les thiurames ou carbamates, moins de 10 min) [29]. On ajoute également un antioxydant pour limiter la thermo-oxydation.

Contrairement à la réticulation au soufre, celle au peroxyde est plus facile à mettre en œuvre car elle ne nécessite aucun accélérateur ni activateur (Figure 5-b). La première étape de la réticulation est la décomposition du peroxyde en deux radicaux sous l'effet de l'augmentation de la température du mélange. Chaque radical va ensuite «arracher» un atome d'hydrogène au polymère. La combinaison des radicaux libres créés sur le squelette du poly-isoprène permet la formation de ponts C-C entre les chaînes. Des co-agents peuvent être ajoutés au mélange afin d'augmenter l'efficacité de la réaction [30] en agissant contre les réactions secondaires qui consomment les radicaux créés.

Au final, les réseaux physiques et chimiques présents dans le NR permettent l'apparition de deux phénomènes essentiels pour l'effet élastocalorique : l'élasticité entropique et la cristallisation sous déformation (SIC : strain induced crystallization).

II.2. Elasticité entropique

Un caoutchouc naturel réticulé est composé d'un réseau de portions de chaînes désordonnées adoptant chacune entre nœuds de réticulation la forme d'une pelote statistique dont la forte interpénétration avec ses voisines entraîne la formation d'enchevêtrements. Sous l'effet d'une contrainte, comme dans tout élastomère, les chaînes s'orientent dans la même direction et l'anisotropie résultante s'accompagne d'une diminution de l'entropie du système [31]. Les changements conformationnels ne peuvent avoir lieu que si une mobilité moléculaire suffisante est possible, donc à des températures supérieures à la température de transition vitreuse ($T_g = -71^\circ\text{C}$ pour le NR) [32]. L'agitation thermique pousse les chaînes étirées à revenir à leur conformation

initiale, ce qui donne donc naissance à une force de rétraction appelée élasticité entropique.

Sous l'effet d'une extension unidirectionnelle, la variation de la température adiabatique induite par l'élasticité entropique peut atteindre 4°C à $\lambda=6$ ^[33]. Elle peut être calculée en fonction de l'élongation à partir de la relation ^[34] :

$$|\Delta T_a| = \frac{T_0}{C} \times |\Delta S| = \frac{T_0}{C} \times \frac{1}{2} \times N \times k \times \left(\lambda^2 + \frac{2}{\lambda} - 3 \right) \quad (1)$$

Avec : T_0 la température ambiante, C la capacité thermique et ΔS la variation d'entropie adiabatique en supposant que les chaînes n'ont pas d'extensibilité finie et se déforment de manière affine, N le nombre de chaînes par unité de volume, k la constante de Boltzmann et λ l'élongation. En émettant l'hypothèse que le NR est incompressible et donc la relation entre le module de cisaillement (G) et le module de Young (E) est $G = NkT = \frac{E}{3}$, on obtient :

$$|\Delta T_a| = \frac{E}{6\rho C_m} \times \left(\lambda^2 + \frac{2}{\lambda} - 3 \right) \quad (2)$$

Avec ρ la masse volumique du NR et C_m la capacité thermique massique.

On remarque alors que l'effet élastocalorique d'un élastomère amorphe est lié à son module d'Young (ou en d'autres termes à sa densité de réticulation) et à l'élongation maximale qu'il subit. Toutefois, l'augmentation de la densité de réticulation limite l'extensibilité maximale des chaînes (non prise en compte dans l'équation 2) ^[35]. Un autre phénomène intervient donc et permet de renforcer l'effet de l'élasticité entropique dans l'effet élastocalorique : la cristallisation sous déformation (SIC : Strain Induced Crystallization).

II.3. Cristallisation sous déformation (SIC)

La SIC fait partie des phénomènes responsables de l'effet elasto-calorique du NR. Elle est fortement exothermique et apparaît autour de $\lambda \approx 4$ pour le caoutchouc naturel habituellement vulcanisé au soufre ^{[18][36][37][38]}. Une étude réalisée sur ce matériau par Dart et al. ^[17] permet de montrer les variations de température atteintes après la charge et la décharge adiabatiques (cf. Figure 6). Aux faibles élongations, les deux courbes se superposent et la pente est faible car l'élasticité entropique est la

seule responsable de l'augmentation de la température mesurée. Ensuite, à partir de $\varepsilon = 300\%$ (correspondant à $\lambda = \frac{\varepsilon}{100} + 1 = 4$), une pente abrupte est observée, et les valeurs après la charge et la décharge sont différentes, ce qui est expliqué par la cristallisation sous déformation [17][34].

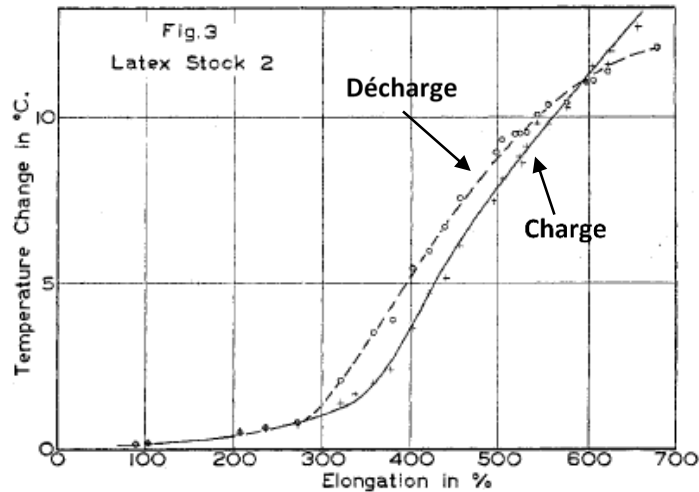


Figure 6 : Valeurs absolues de la variation de la température en fonction de la déformation mesurée par thermocouple (croix : charge et cercles : décharge) [17]

Comme pour l'élasticité entropique, il est possible de calculer la contribution de la SIC dans la variation de la température observée. Parmi les premières études réalisées dans ce sens, on peut citer celle de Mitchell and Meier [39]. La démarche consiste à mesurer cette variation (ΔT) après déformation adiabatique, à l'aide d'un thermocouple inséré dans l'échantillon, puis soustraire de cette variation la contribution de la chaleur issue du travail fourni pendant la déformation via l'équation (3) :

$$\Delta T_c = \Delta T - \frac{W}{\rho C_m} \quad (3)$$

Avec ΔT la variation de température totale mesurée après la déformation adiabatique, W le travail volumique mesuré, ρ la masse volumique et C_m la capacité thermique massique du Caoutchouc naturel. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 7.

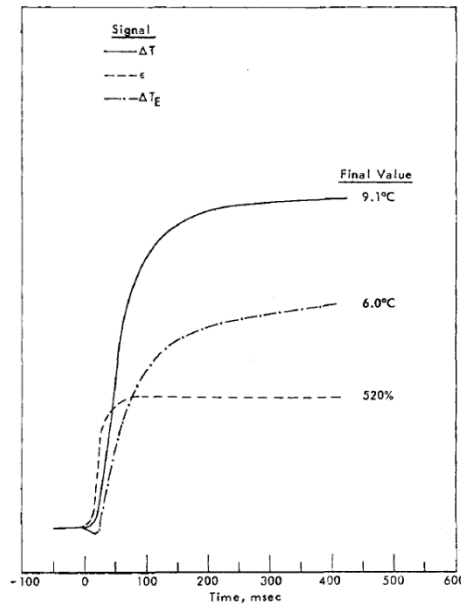


Figure 7 : Courbes de déformation, de variation de température totale de l'échantillon (ΔT) (trait continu) et de variation de température due à la cristallisation (ΔT_c) (trait mixte) [39]

Cette méthode permet ensuite de remonter à la fraction cristalline présente (χ) dans le matériau à une elongation donnée via l'équation (4) :

$$\chi = \Delta T_c \times \frac{C_m}{\Delta h_f} \quad (4)$$

Avec C_m la capacité thermique massique et $\Delta h_f = 64 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ la chaleur latente de fusion.

Cette fraction cristalline fond instantanément suite à la décharge adiabatique, une variation de température négative peut alors être mesurée. Plus la valeur absolue de cette dernière est importante, plus le matériau absorbera la chaleur du milieu extérieur et plus l'effet eC sera important.

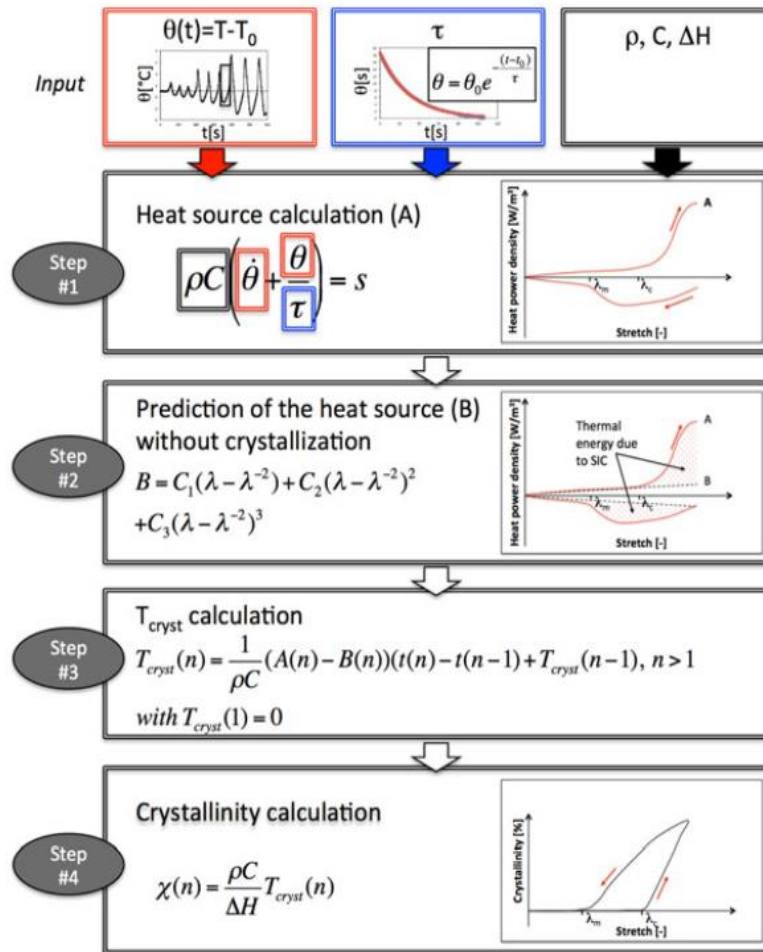
Plus récemment, des méthodes thermiques plus élaborées ont été mises au point pour évaluer le taux de cristallisation au cours de cycles mécaniques dynamiques à l'aide d'une caméra Infra-rouge au lieu d'un thermocouple [34][40][41][42][43] en condition non adiabatique. Parmi ces études, on peut citer celle de J-B. Le Cam et al. dont la démarche (illustrée par la Figure 8) [44] consiste tout d'abord à déterminer la constante de temps d'échange thermique τ . [41] Pour cela, le matériau est chauffé puis refroidi à l'air libre. La variation de la température suit une loi exponentielle qui permet de déterminer τ (cf. Figure 8) [44]. Ce coefficient varie avec l'elongation du fait de la

variation de surface de l'échantillon, et peut être calculé pour chaque λ à l'aide de l'équation suivante :

$$\tau(\lambda) = \frac{\tau_0}{\sqrt{\lambda}} \quad (5)$$

Avec τ_0 le coefficient d'échange thermique pour un échantillon non étiré ($\lambda=1$).

Ensuite, la source de chaleur est calculée à partir de l'équation de diffusion de la chaleur ^[40] (cf. STEP1 sur la Figure 8 (équation A) avec θ la variation de température instantanée mesurée avec la caméra thermique, considérée comme homogène dans tout l'échantillon). La source de chaleur reliée à l'élastomère amorphe (sans intervention de la SIC) est calculée pendant la charge et la décharge à l'aide de l'équation (B) puis retranchée à la source de chaleur totale (A) afin de déterminer la contribution de la cristallisation sous déformation. Comme avec Mitchell, la chaleur associée à cette dernière est finalement divisée par l'enthalpie de fusion (supposée indépendante de la chaleur et de l'élongation) pour retrouver le taux de cristallisation.



b)

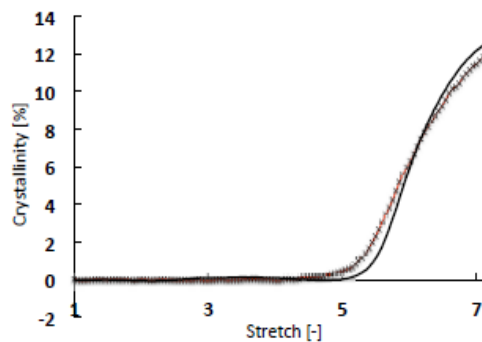


Figure 8 : a) Détails de la méthode de calcul du taux de cristallinité par mesures thermiques proposées par J.B. Lecam ^[44] b) Comparaison des mesures de cristallinité obtenues par thermographie et par WAXD ^[41] sur un échantillon de NR étiré à 100mm/min

Les résultats obtenus par cette méthode pendant l'étirement sont en très bon accord avec ceux issus de la diffusion X aux grands angles (WAXD ^[41]).

Plagge et al. ^{[42][43]} adoptent une approche très similaire avec toutefois deux différences principales. La première repose sur le remplacement de la constante d'échange thermique τ (λ) par un facteur de proportionnalité 'a' déterminé numériquement de telle sorte que la valeur de l'énergie interne soit nulle lors du retour à $\lambda=1$ à la fin du cycle (en d'autres termes, la fraction cristalline soit égale à 0). La seconde repose sur le fait que la source de chaleur calculée à partir du polynôme (B) (STEP 2 de la Figure 8.a) est remplacée par la chaleur issue du travail mesuré. L'équation (6) est donc proposée pour suivre l'évolution de la cristallinité pendant la déformation :

$$\chi(t) = \frac{1}{\rho \Delta h_f} \int_0^t [\rho C_m \dot{T}(t') + a(t')(T(t') - T_0(t'))\sqrt{\lambda(t')} - \sigma(t')\dot{\lambda}(t')] dt' \quad (6)$$

Avec : V le volume de l'échantillon, ρ la masse volumique, Δh_f la valeur absolue de l'enthalpie de fusion, C_p la capacité thermique massique, T la température de l'échantillon, T_0 la température ambiante, σ la contrainte, a est en (W/m³K).

Conclusion

Finalement, le schéma de la Figure 9 regroupe tous les éléments permettant d'expliquer l'effet eC dans le NR sous déformation :

- Les réseaux physiques et chimiques qui assurent la cohésion entre les chaînes de l'élastomère.
- L'élasticité entropique : responsable de la variation de température (ΔT_e) dans la phase amorphe du matériau (Figure 9-b).
- La cristallisation sous déformation dont la contribution thermique (ΔT_c) dans la variation de température totale peut atteindre 70% à $\lambda=6$ (Figure 9-b). Cela justifie l'importance portée à ce phénomène complexe et étroitement lié aux conditions expérimentales dans la suite de cette thèse.

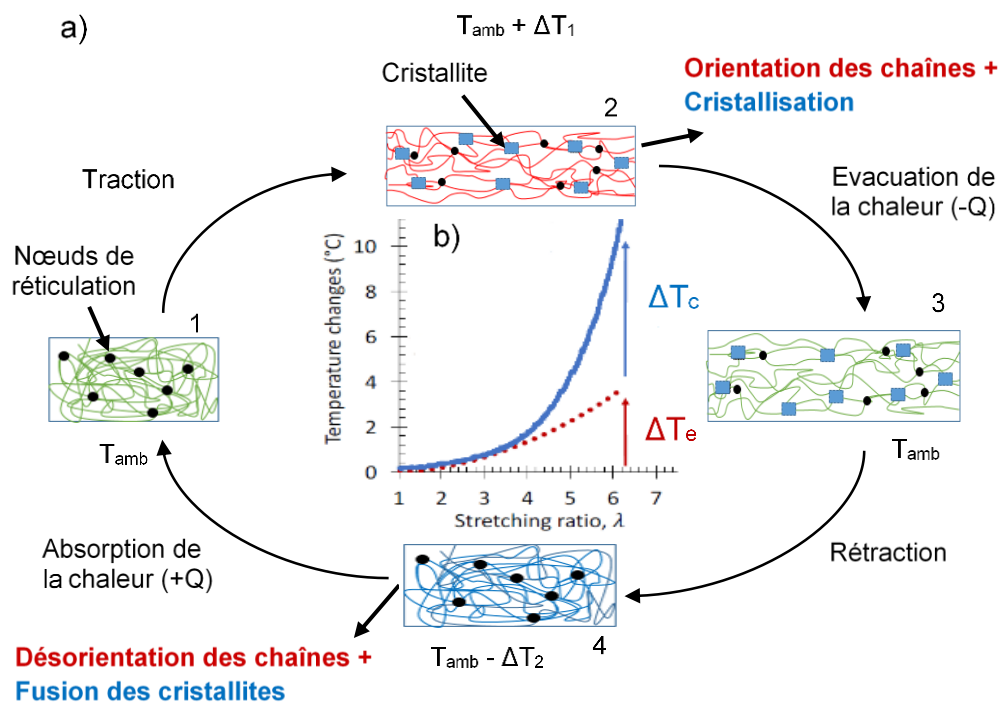


Figure 9 : a) Schéma illustrant les phénomènes qui gouvernent l'effet eC dans le Caoutchouc Naturel b) Contributions thermiques de l'élasticité entropique (flèche rouge) et de la SIC (flèche bleue) dans la variation de température totale mesurée suite à une déformation adiabatique du NR ^[46]

III. Corrélation entre la SIC et les conditions expérimentales

La SIC et donc l'effet elastocalorique dépend de plusieurs paramètres que nous allons présenter dans cette partie :

- Le programme mécanique appliqué (vitesse et intervalle d'élongation)
- La température environnante
- La nature du caoutchouc

III.1. Effet des paramètres de la sollicitation mécanique

III.1.a Effet de la vitesse de déformation

Lorsqu'elles sont étirées, les chaînes polymères s'alignent au fur et à mesure de la déformation jusqu'à former un nucleus à l'origine d'une cristallite dont la maille cristalline élémentaire ^[47] est supposée similaire à celles des cristallites créées thermiquement. La nucléation (apparition des premiers germes cristallins) peut être soit primaire homogène (formation spontanée de macromolécules favorablement orientées ^[48]), soit primaire hétérogène (où les germes apparaissent suite à la présence de substrats dans le matériau, comme les impuretés par exemple ^[49]). La

survie du germe formé suite à une germination homogène est conditionnée par le franchissement d'une barrière d'énergie donnée par l'équation suivante :

$$\Delta G = A\gamma - V\Delta G_f \quad (7)$$

Avec A : l'aire de l'interface amorphe/germe, γ l'énergie libre de surface associée, V le volume de la cristallite et ΔG_f l'enthalpie libre volumique de fusion de la phase cristalline.

L'équation (7) regroupe deux termes antagonistes : le premier, surfacique, s'oppose à la création du germe en augmentant la barrière énergétique ΔG (Figure 10). Le deuxième, volumique, tend à diminuer l'énergie libre et joue le rôle d'une force motrice favorable à la création du germe lorsque $-\Delta G_f$ est négative. Par définition, une variation d'enthalpie libre négative favorise la cristallisation, et inversement une variation d'enthalpie libre positive favorise la fusion.

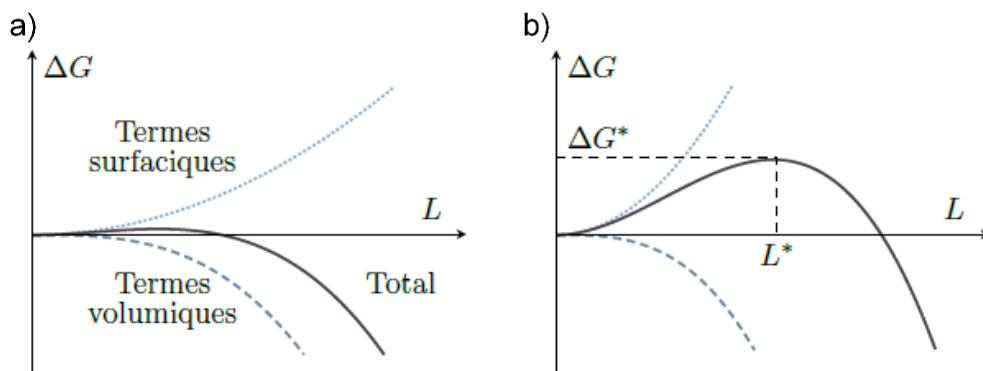


Figure 10 : (a) Compétition entre les termes surfaciques et volumiques de l'enthalpie libre associée à la fusion d'un germe, et (b) la barrière d'énergie résultante [50]

Après l'étape de la germination vient celle de la croissance. Généralement, lors de l'étude de la SIC dans le NR, les auteurs considèrent que cette dernière est instantanée. Cependant la nucléation dépend du temps puisqu'une barrière d'énergie est à franchir [38][51][52][53][54]. La vitesse de sollicitation est donc un facteur déterminant dans l'évolution de la cristallisation sous déformation.

Mitchell [39] et N.candau [55], via des essais de déformations grande vitesse, déduisent que le temps nécessaire pour l'apparition de la SIC est d'environ 20ms lorsque l'élongation finale est supérieure ou égale à une valeur critique λ_c (généralement autour de 4 dans les matériaux étudiés)[56][57]. La SIC évolue ensuite suivant deux

régimes ^[57] (Figure 11) : la cristallisation augmente d'abord rapidement pour des temps inférieurs à quelques centaines de millisecondes puis se poursuit pendant des dizaines de secondes mais avec une vitesse de nucléation beaucoup plus lente.

[58][59][60][61]

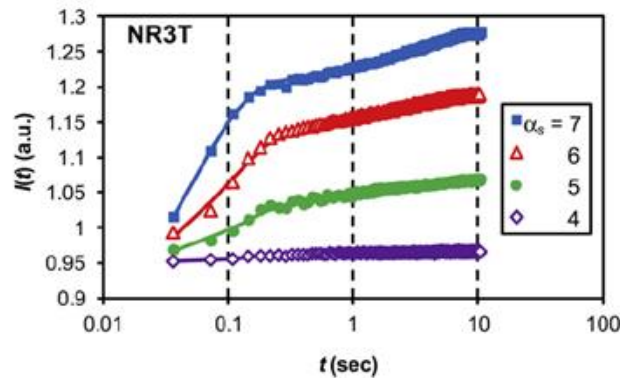


Figure 11 : Evolution de l'intensité diffractée par WAXD à élongation constante (α_s) en fonction du temps ^[57]

Au niveau du comportement mécanique, cette évolution de la cristallisation à élongation fixe dans le NR induit la relaxation de contrainte illustrée par la Figure 12-a. La corrélation entre ces deux effets est expliquée par le schéma de la Figure 12 ^[61] basé sur le modèle de Flory. Ce dernier suggère que la portion de chaîne qui cristallise, en s'orientant dans le sens de déformation, diminue la déformation appliquée au reste de la chaîne. Cette portion de chaîne, et donc toute la chaîne est alors moins contrainte (puisque portion de chaîne cristallisée et portion de chaîne restée amorphe sont en série).

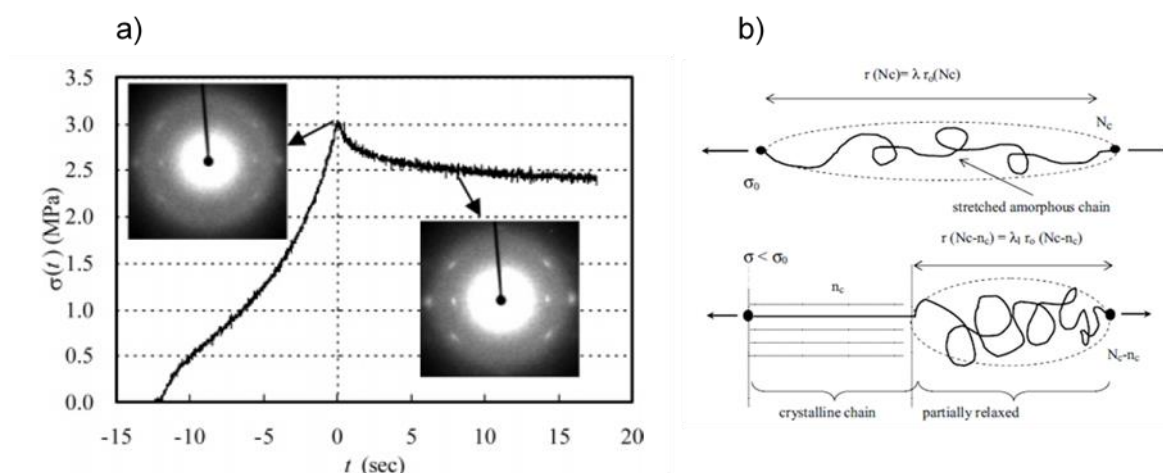


Figure 12 : a) Variation de contrainte en fonction du temps après une déformation rapide (0.41 s^{-1}) à $\lambda=6$ et clichés de DRX correspondants ^[62]. b) Schéma de la cristallisation et de la relaxation d'une chaîne partiellement cristallisée ^[61]

D'autres aspects de la SIC ont également été mis en évidence à partir de la corrélation entre mesures WAX D et courbes de contrainte-déformation dans des conditions de déformation quasi-statiques. En effet, aux faibles élongations ($\lambda < \lambda_c$: l'élongation de début de cristallisation), aucune cristallisation n'est constatée donc seule l'élasticité entropique est responsable de l'augmentation progressive de la contrainte. Ensuite, lors du début de la SIC ($4 < \lambda < 4.6$), plutôt qu'une diminution de la contrainte (comme précisé dans le paragraphe précédent), un plateau (A—B) est observé (cf. Figure 13-a). Selon Flory, ce dernier est expliqué ^{[63][64]} par la formation, via les cristallites, de nœuds de réticulation supplémentaires (Figure 14) qui, en augmentant la densité du réseau élastomère, contrebalancent la relaxation de contrainte.

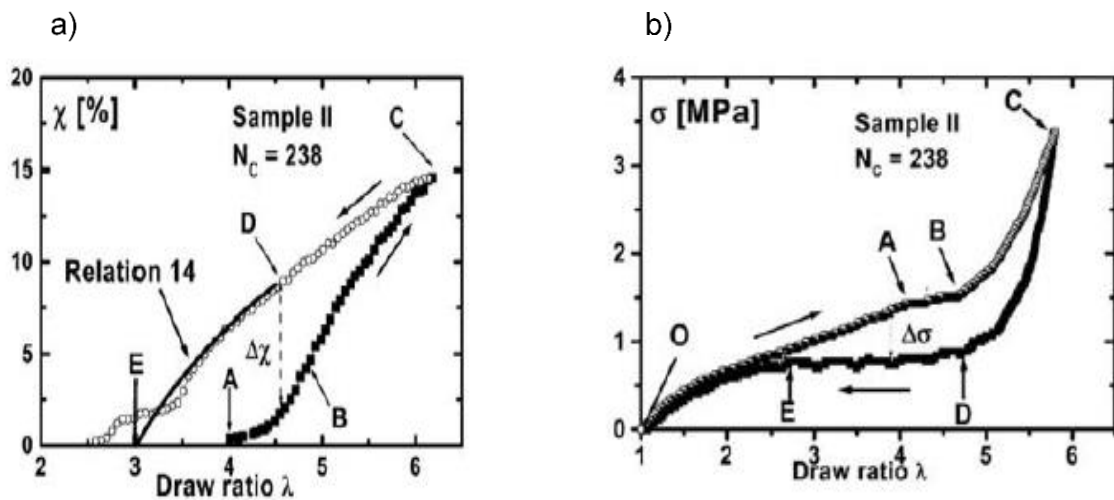


Figure 13: b) Cycle contrainte -élongation du NR à $v=1\text{mm/min}$ a) Cycle de cristallinité-élongation correspondant ^[18]

A des élongations plus importantes ($\lambda > 4.6$), la cristallisation évolue plus rapidement et les valeurs de la contrainte augmentent très fortement (durcissement) du fait du réseau de cristallites de plus en plus dense ^[61]. En se basant sur cette interaction locale entre les cristallites, Plagge et al. ^[65] ont proposé un modèle numérique qui permet de reproduire les résultats expérimentaux (contraintes et taux de cristallisation) prouvant ainsi que la SIC ne peut pas être décrite théoriquement à partir de la modélisation d'une seule cristallite.

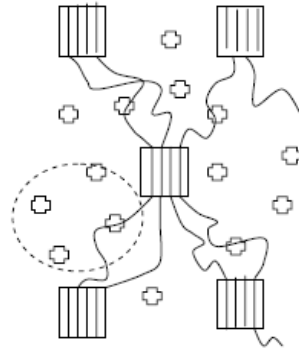


Figure 14 : modèle de superstructure formée par les cristallites suite à la déformation ^[61]

Pendant la décharge, la fraction cristalline décroît significativement jusqu'à atteindre le plateau (D—E). La stabilité de la valeur de la contrainte durant ce plateau est expliquée par la fusion des cristallites qui conduit à la disparition des nœuds supplémentaires d'une part, et à un étirement plus fort des portions de chaînes restées amorphes d'autre part. Les différents mécanismes mis en jeu pendant la charge et la décharge donnent naissance à l'hystérésis mécanique. Dans le cas de la déformation quasi-statique, cette dernière est attribuée exclusivement à la SIC (Figure 15) ^{[18][66]}.

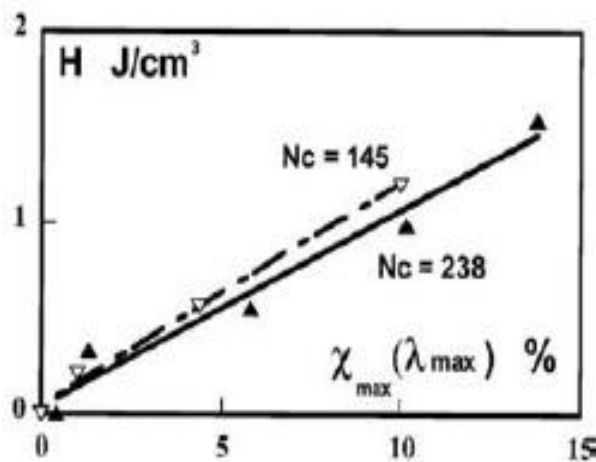


Figure 15 : Hystérésis en fonction de la cristallinité maximale dans le NR déformé à $v=1\text{mm/min}$ ^[18]

A des vitesses de déformation plus importantes, du fait de la cinétique de cristallisation, λ_c se décale vers des élongations plus importantes et l'aire de l'hystérésis diminue (fraction cristalline plus faible) ^{[67][68]} (cf. Figure 16).

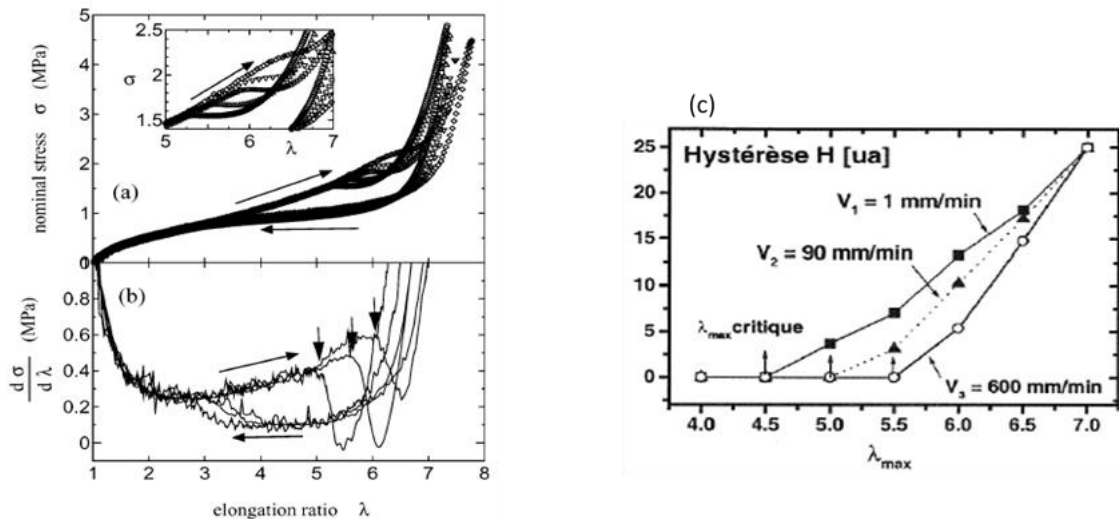


Figure 16 : (a) Courbes contrainte-déformation à différentes vitesses de déformation (b) dérivée de la contrainte par rapport à l'élongation. Les flèches verticales montrent le début de la cristallisation. Les vitesses de déformation sont (\circ) 0.0007 (Δ) 0.007 (\square) 0.07 et (\diamond) 7 mm/s. (c) Hystérésis mécanique en fonction de l'élongation maximale de chaque cycle à trois vitesses différentes : 0.02mm/s, 1.5mm/s et 10 mm/s [68]

D'un point de vue élastocalorique, une étude réalisée par Xie et al. [34] sur un échantillon de NR déformé à deux vitesses différentes ($14s^{-1}$ et $0.07s^{-1}$) puis maintenu étiré a montré que la réponse calorique après rétraction adiabatique est similaire dans les deux cas (cf. Figure 17). Le même niveau de cristallinité est donc atteint à la fin des plateaux. Cependant la valeur de la contrainte maximale est presque deux fois plus importante lorsque l'échantillon est déformé lentement. L'hypothèse émise par les auteurs pour expliquer ce résultat est que les microstructures développées, c'est-à-dire les réseaux formés par les cristallites, ne sont pas identiques. Par ailleurs ce résultat montre que l'on ne peut pas associer simplement un comportement mécanique à une réponse calorique.

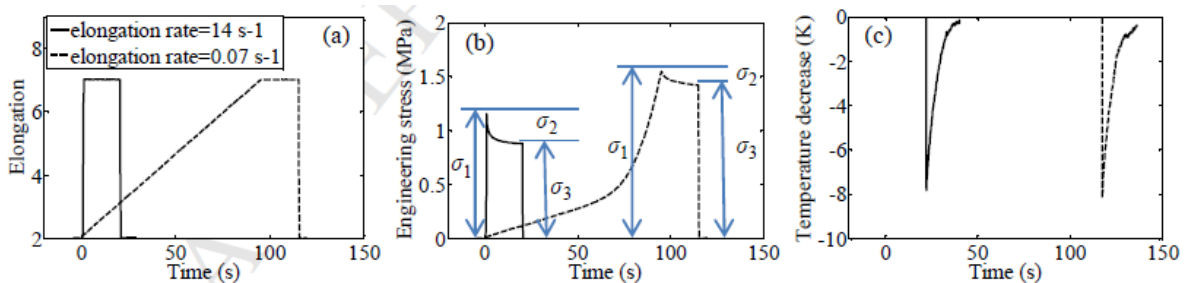


Figure 17: (a) Elongation (b) Contrainte et Température (c) en fonction du temps à deux vitesses différentes : $0.07s^{-1}$ et $14 s^{-1}$. [34]

La faculté du matériau à cristalliser dépend aussi fortement de la fréquence sous sollicitation cyclique. Une étude, réalisée par N. Candau et al. [69], a montré que l'indice de cristallisation à $\lambda_{\max}=6$ diminue progressivement avec la fréquence puis chute brutalement à $f=15$ Hz (Figure 18). Deux effets sont à l'origine de ce comportement : d'une part la cinétique de cristallisation (liée à la mobilité des chaînes) et d'autre part l'augmentation de la température de l'échantillon par auto-échauffement du fait de son comportement viscoélastique, phénomène qui dépend du domaine d'élongation choisie (cf. Figure 18-a). Deux paramètres supplémentaires sont donc déterminants dans l'évolution de la cristallisation sous déformation, l'amplitude de la déformation et la température.

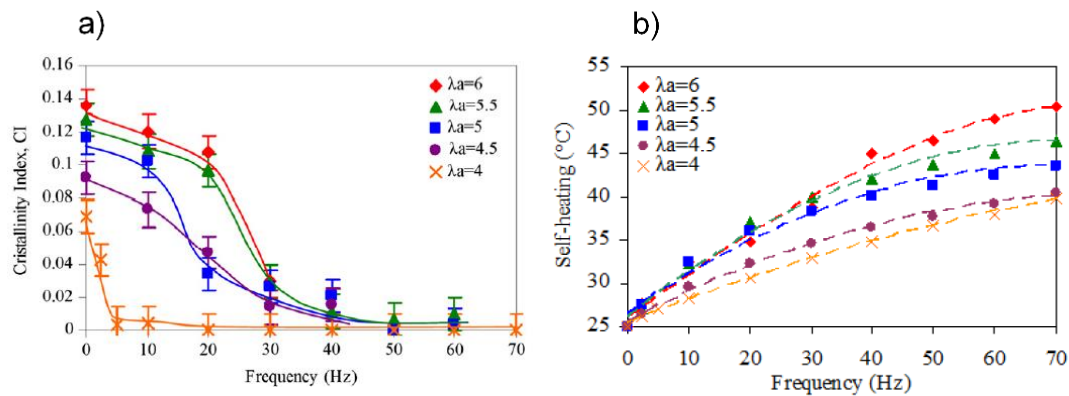


Figure 18 : (a) Indice de cristallisation à $\lambda_{\max} = 7$ durant des essais cycliques à différentes pré-élongations. Les résultats à 0Hz correspondent aux essais quasi-statiques. (b) Température de l'échantillon en fonction de la fréquence à différentes pré-élongations [55]

III.1.b Effet de l'amplitude de la déformation

L'élongation est un paramètre essentiel de la cristallisation sous déformation du Caoutchouc Naturel. Son augmentation induit la diminution de la barrière énergétique de nucléation et favorise ainsi la cristallisation à température ambiante. Par ailleurs, Brüning et al. ont montré que tant que l'élongation initiale (λ_i) est inférieure à λ_c , les cinétiques de cristallisation à $\lambda = 6.2$ se superposent. En revanche, lorsque $\lambda_i > \lambda_c$, la variation de cristallinité entre $t=0.01s$ et $t=100s$ est plus faible (cf. Figure 19). [58][70] Dans ces conditions, la variation de température en fonction de l'élongation décroît (voir ligne rouge sur la Figure 20) [71] et donc la réponse élastocalorique se détériore.

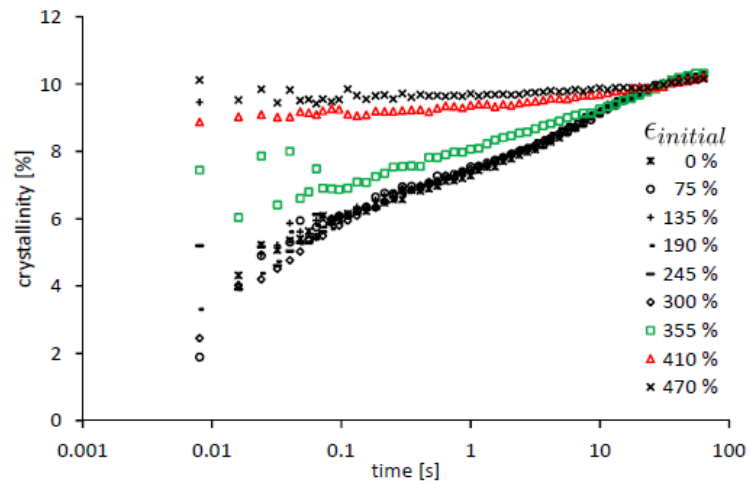


Figure 19 : Evolution de la cristallinité par WAXD en fonction du temps pour différentes pré-élongations ($\epsilon_{initial} = \lambda_{initiale} - 1$). La déformation finale est $\epsilon = 520\%$ ($\lambda = 6.2$) pour toutes les courbes [70]

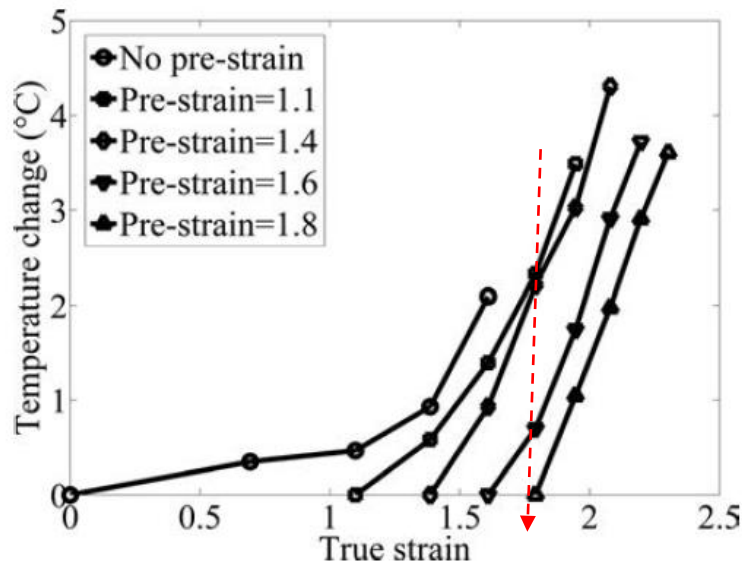


Figure 20 : Variation de température en fonction de la déformation vraie à différentes pré-élongations entre 3 et 6 et sans pré-élongation [71]. La courbe rouge représente l'évolution de la variation de température avec la pré-élongation à une même élongation finale ($\lambda_f = 6.2$ qui correspond à une déformation vraie de 1.8)

Sous sollicitation cyclique, N. Candau et al. ont aussi montré que la pré-élongation peut introduire un nouveau phénomène susceptible d'affecter la cristallisation sous déformation en cyclique [38]. En effet, lorsque celle-ci est supérieure à la température de fusion totale des cristallites λ_m (qui est ici de l'ordre de 3), l'hystérésis de la courbe de cristallinité est fortement réduite (la courbe de cristallisation et de fusion sont très proches) (cf. Figure 21-B). La fraction cristalline mise en jeu lors des deux cycles (b) et (c) est donc plus faible à cause de la fusion partielle des cristallites. Ce phénomène

est expliqué par son auteur par le fait que les chaînes étirées à $\lambda_{\max} > \lambda_c$ gardent la mémoire de leur alignement lorsque l'élongation diminue, tant que l'élongation minimale n'atteint pas λ_m . Cet effet « mémoire » diminue le temps de nucléation et facilite donc la recristallisation.

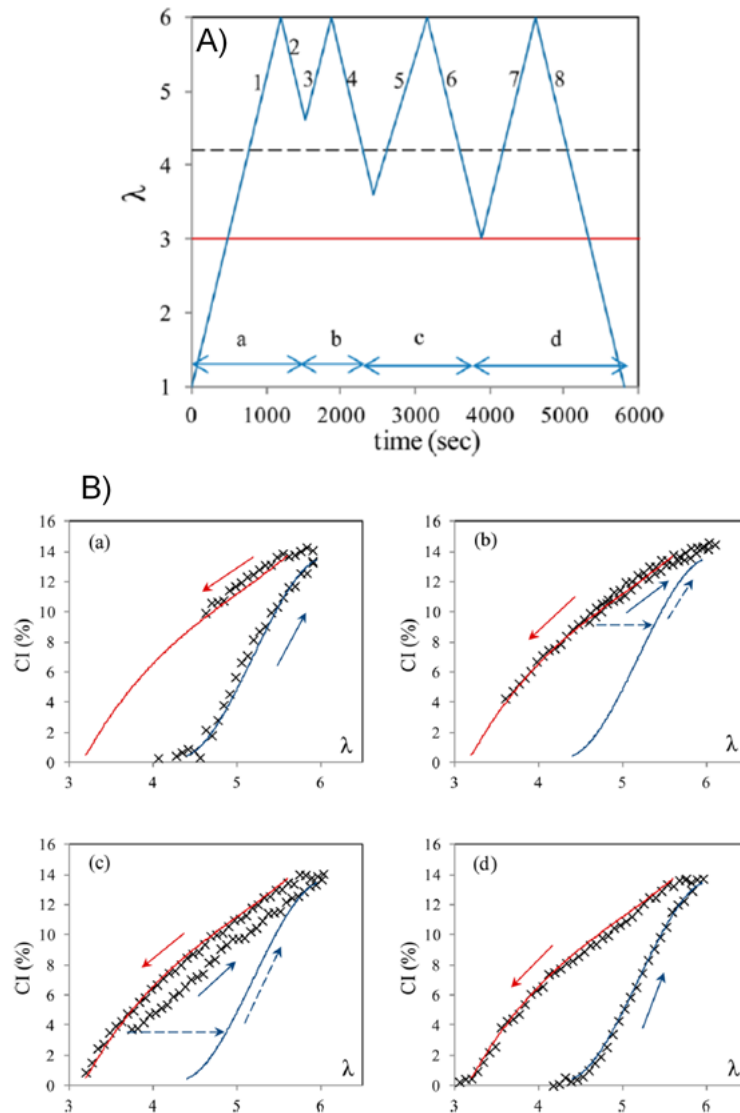


Figure 21 : (A) Elongation en fonction du temps du NR déformé à $\dot{\lambda} = 4.2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Le test est composé de quatre cycles : a, b, c et d. (B) Evolution de l'indice de cristallinité en fonction de l'élongation pendant chaque cycle ^[38]

III.2. Effet de la température environnante

La température fait partie des paramètres clés qui gouvernent la cristallisation sous déformation dans le Caoutchouc Naturel. Ainsi, de nombreuses études ont porté sur son impact (en quasi-statique) sur l'hystérésis de cristallinité et l'hystérésis mécanique ^{[51][68][72][73][74]}. La Figure 22 présente les mesures de contraintes et de cristallinité

réalisées sur des échantillons de NR réticulés au soufre à des températures comprises entre 11°C et 72°C [68]. Les résultats montrent un retard au niveau de l'élongation du début de cristallisation (λ_c) et une diminution des deux hystérésis avec la température.

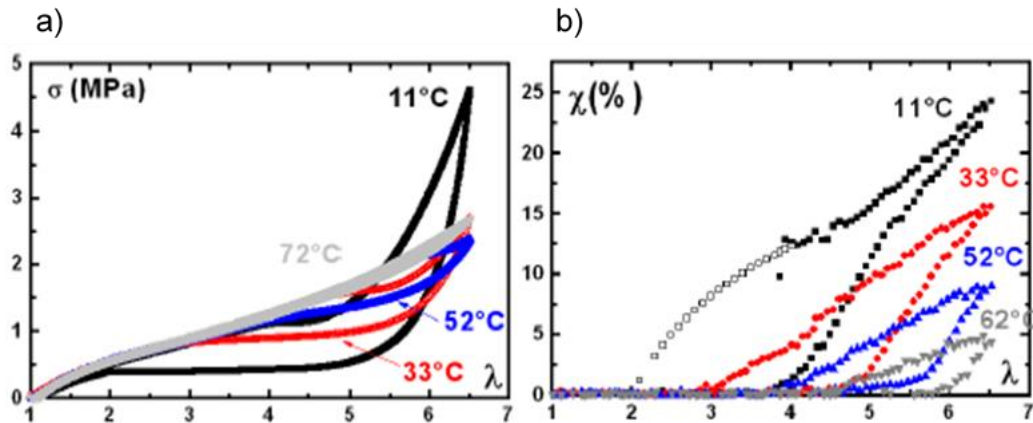


Figure 22 : Cycles de traction mécanique (a) et cristallinité correspondante (b) d'un caoutchouc naturel effectué à 11°C, 33°C, 52°C et 72°C à la vitesse $v=2\text{mm/min}$ températures. [68]

En effet, l'augmentation de la température élève la barrière énergétique qu'il faut franchir pour créer un nucleus stable [54], et diminue la fraction cristalline développée à un taux d'élongation donné. Par conséquent, la réponse calorique ($\Delta T_{\text{adiabatique}}$) peut diminuer d'environ 63% lorsque la température augmente de 10°C à 49°C pour un échantillon étiré à $\lambda=6$ en conditions adiabatiques (cf. Figure 23).

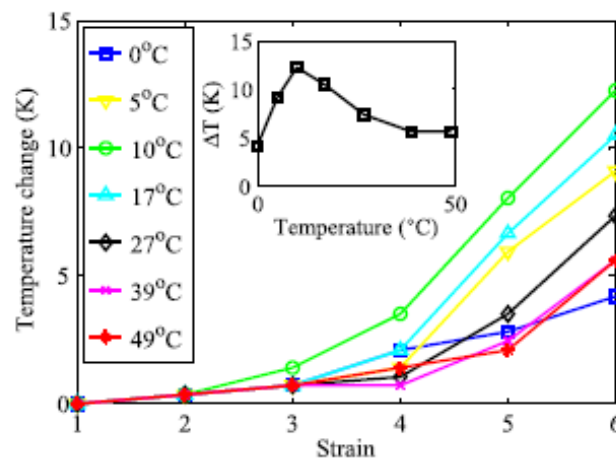


Figure 23 : Variation de température adiabatique mesurée à différentes élongations et températures [73]

En supposant que la densité de réticulation du NR est hétérogène, N. Candau et al. ont proposé de décrire le matériau comme un ensemble de différentes populations de chaînes de longueurs données, assemblées en parallèle. Supposant que la

déformation des chaînes est gaussienne et que l'élongation locale de ces chaînes est égale à l'élongation macroscopique, il établit la température ($T_{c,i}$) au-dessous de laquelle une population de chaînes (i) cristallise^[51] :

$$T_{c,i} = \frac{T_{m,\infty} \left(1 - \frac{4\sigma_l}{\Delta H_m a_i^*}\right)}{1 - \frac{\nu_i R T_{m,\infty}}{2\Delta H_m} \left(\lambda_{c,i}^2 + \frac{2}{\lambda_{c,i}} - 3\right)} \quad (8)$$

Avec $T_{m,\infty} = 35.5 \text{ °C}$ la température de fusion du cristal infini à $\lambda=1$, $\sigma_l = 0.0033 \text{ J/m}^2$ l'énergie de surface latérale, $\Delta H_m = 6.1 \times 10^7 \text{ J.m}^{-3}$, a_i^* , ν_i et $\lambda_{c,i}$ sont respectivement le rayon critique de nucléation, la densité de réticulation locale et l'élongation du début de cristallisation locale d'une population i , $R = 8.314 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ la constante des gaz parfaits.

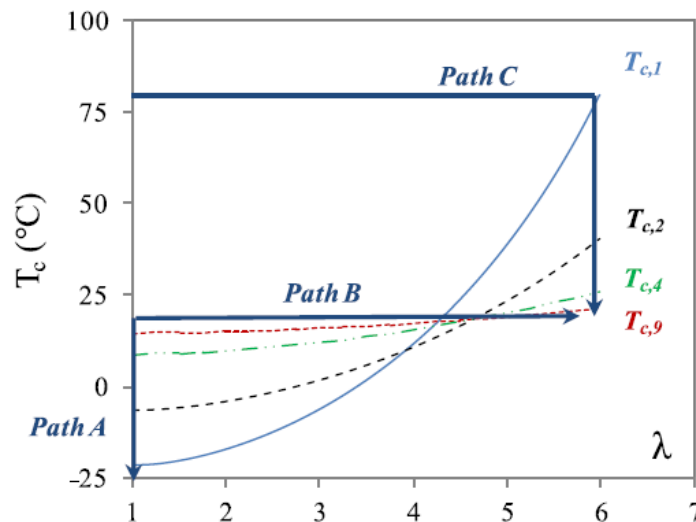


Figure 24 : Températures de cristallisation ($T_{c,i}$ avec $1 < i < 9$ l'ordre d'apparition de chaque population) en fonction de l'élongation calculée à l'aide de l'équation (8) pour la première population (ligne bleue) comparée au résultats expérimentaux (cercles noirs) ^[51]

Ce modèle suggère qu'aux élongations supérieures à λ_c , les températures de cristallisation de certaines populations ($T_{c,4}$ et $T_{c,9}$ par exemple) sont proches de T_{amb} (cf. Figure 24) ce qui signifie qu'il suffit d'une faible augmentation de la température pour empêcher la cristallisation de ces chaînes longues. Toutefois, pour les chaînes les plus courtes (i.e populations 1 et 2), le modèle prédit qu'une augmentation importante de la température est nécessaire pour empêcher leur cristallisation (environ 18 °C par rapport à l'ambiante à $\lambda=6$ dans le cas de la deuxième population par exemple).

Ce modèle illustre donc le fait que la SIC ne dépend pas seulement de la température, de la vitesse et de l'amplitude de déformation mais également des propriétés intrinsèques du matériau comme la densité de réticulation, la distribution de taille de chaînes...

III.3. Effet des propriétés intrinsèques du matériau

III.3.a Nature du Caoutchouc : Synthétique (SR) VS naturel (NR)

Le caoutchouc synthétique diffère par son taux de configuration (cis) légèrement inférieur à celui du caoutchouc naturel, ce qui diminue son aptitude à cristalliser. Par ailleurs, le NR non réticulé contient un réseau naturel qui lui permet de cristalliser et de montrer un certain durcissement mécanique, ce qui n'est pas le cas avec le SR non réticulé ^{[75] [72]} (Figure 25- a)).

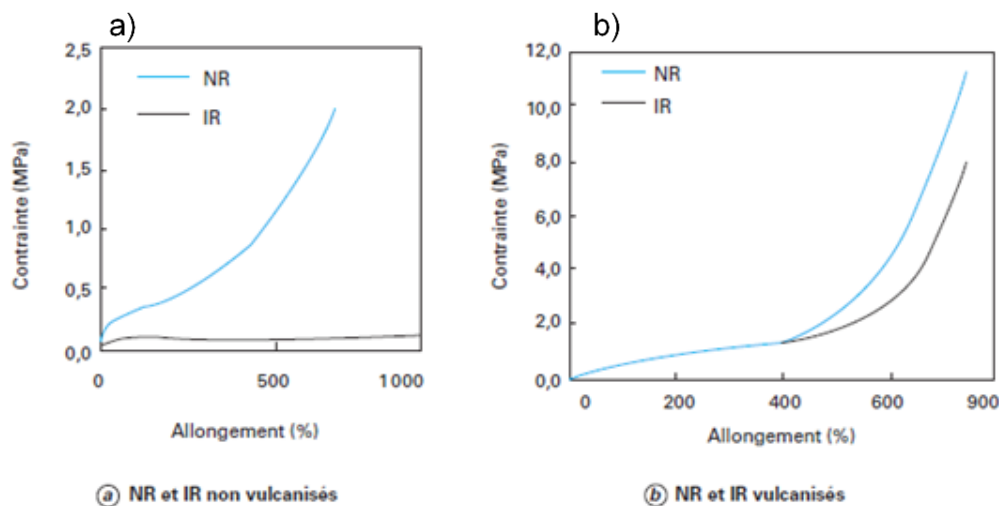


Figure 25 : Courbe contrainte-allongement du NR et SR non réticulé et réticulés ^[75]

Par contre, lorsque ces deux matériaux sont réticulés avec le même taux de réticulation, leurs courbes de contrainte-allongement sont très similaires, avec cependant un durcissement plus rapide pour le NR (Figure 25-b) ^[75]. Trabelsi et al. ^[76] ont expliqué ce décalage par la cinétique de cristallisation plus lente dans le cas du SR. Ainsi, toutes les propriétés de cristallisation sous déformation (λ_c , λ_m , $\chi...$) sont déplacées vers de plus grandes élongations (Figure 26) ^[76]. La vitesse de cristallisation $d\chi/d\lambda$ au-delà de λ_c reste similaire. Cette étude montre également qu'à $\lambda=6$ par exemple, le taux de cristallisation diminue de 20% seulement tandis que l'aire de l'hystérésis chute d'environ 60%. En d'autres termes, l'énergie fournie au matériau

pour obtenir quasiment la même fraction cristalline est deux fois plus importante dans le cas du NR. Ce comportement particulier du SR pourrait améliorer considérablement l'efficacité élastocalorique du système de réfrigération solide. Toutefois, il reste difficile d'évaluer précisément cette efficacité car la littérature est quasi vierge des caractérisations eC de ce type de matériau.

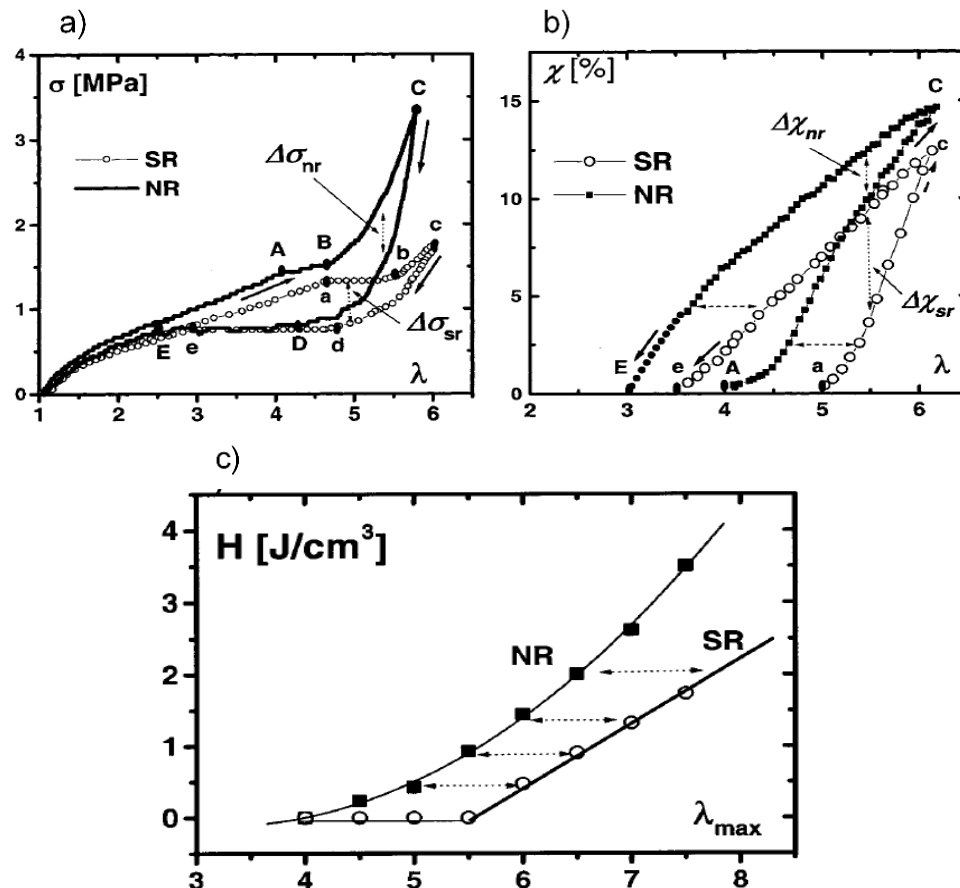


Figure 26 : Comparaison des contraintes (a), des taux de cristallisation (b) et des hystérésis mécaniques (c) en fonction du temps dans le NR et SR déformés à 1mm/min^[76]

III.3.b Densité de réticulation (ν)

Les nœuds de réticulation jouent deux rôles opposés : d'un côté, ils favorisent la nucléation en permettant l'étirement des chaînes ; de l'autre côté, lorsqu'ils sont présents en grande concentration, c'est-à-dire que la densité de réticulation est élevée, ils constituent des obstacles à la cristallisation (Impossibilité de créer de l'ordre sur de grandes distances à partir de chaînes trop courtes)^[77]. Lorsque la densité de réticulation est trop faible ($\approx 0.2 \times 10^{-4} \text{ mol/cm}^3$)^[78] la nucléation des cristallites est certes limitée mais peut s'accompagner de la création de cristaux stables à l'ambiante

après rétraction [78][79]. Cette irréversibilité de la cristallisation conduirait nécessairement à une réduction de l'effet élastocalorique.

À densités de réticulation plus importantes, la transition de phase induite par la déformation à température ambiante est complètement réversible. Par ailleurs, Tosaka et al. [37] et Chenal et al. [80] ont montré que la pente $d\chi/d\lambda$ est maximale pour les matériaux moyennement réticulés ($\approx 1 \times 10^{-4} \text{ mol/cm}^3$), c'est-à-dire pour des densités de réticulation proche de la densité d'enchevêtrement (cf. Figure 27). L'élongation de début de cristallisation est, quant à elle, quasi-constante pour tous les matériaux étudiés ($\lambda_c \approx 4$) [81]. Une des hypothèses qui permettraient d'expliquer ce résultat est l'hétérogénéité structurelle du Caoutchouc évoquée précédemment.

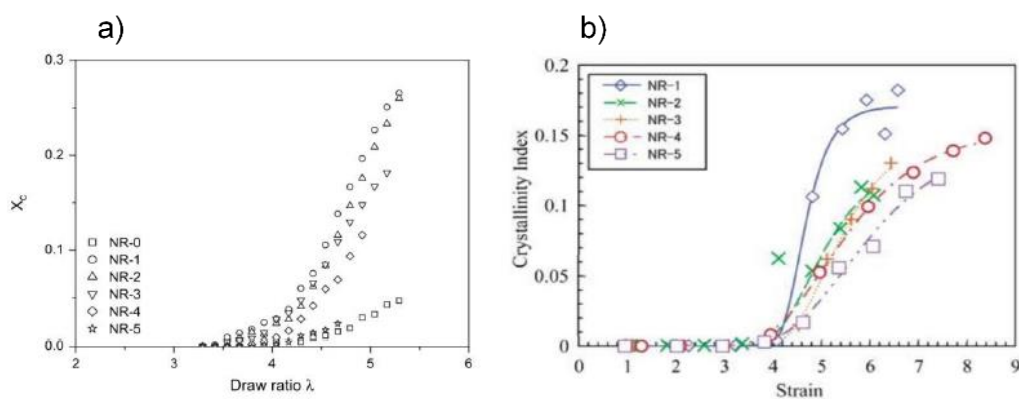


Figure 27 : Indice de cristallisation en fonction de l'élongation lors d'une traction quasi-statique ($\approx 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) des échantillons de NR à différentes densités de réticulation. Ces dernières sont comprises entre 0.23 et $1.95 \times 10^{-4} \text{ mol/cm}^3$ dans l'étude de Chenal (a) [80] et entre 1.01 et $2.12 \times 10^{-4} \text{ mol/cm}^3$ dans l'étude de Tosaka (b) [37]

D'après la littérature, cette hétérogénéité est plus ou moins marquée en fonction du type de réticulation. Ikeda et al. [82] ont mis en évidence que la distribution de taille de chaînes est plus hétérogène dans le cas du NR réticulé au soufre (S-NR) par rapport au peroxyde (P-NR) ce qui serait potentiellement à l'origine de la diminution de l'élongation λ_c dans ce dernier. Toutefois, Che et al. [83] ont rapporté un résultat contraire (cf. Figure 28). Ce désaccord peut être expliqué par le fait que le mélangeage des différents ingrédients (particules de Caoutchouc, agent réticulant, activateurs ...) se fait par voie sèche dans le premier cas et dans l'eau dans le deuxième.

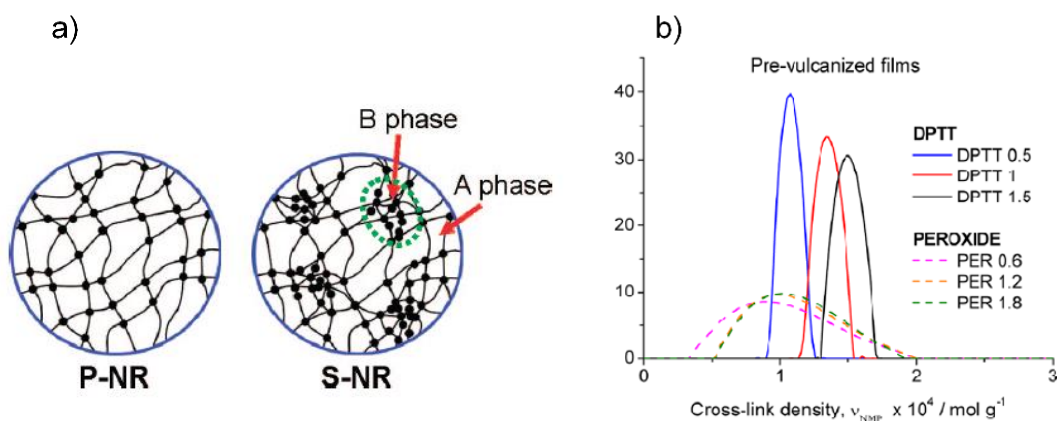


Figure 28 : a) Schéma de la morphologie du réseau du NR réticulé au peroxyde (P-NR) et au soufre (S-NR) proposé par Ikeda et al. [82]. b) Distribution de taille de chaînes entre nœuds de réticulation dans des films de NR réticulés au soufre (DPTT) et au peroxyde [83]

IV. Conclusion

Cette étude bibliographique a permis de soulever trois questions auxquelles nous tenterons de répondre dans les chapitres suivants :

1. Quel est l'impact du transfert thermique sur la cinétique de cristallisation ?

Dans des conditions quasi-statiques ou statiques, l'effet de la température environnante sur la cristallisation a suffisamment été étudié dans la littérature. Toutefois, dans des conditions dynamiques, malgré les variations de température importantes mesurées après déformation adiabatique ($\approx 12^\circ\text{C}$) susceptibles de modifier localement la barrière énergétique de cristallisation des populations de cristallites, le transfert thermique local n'a jamais été pris en compte lors de l'explication de la cinétique de cristallisation, généralement attribuée à la mobilité macromoléculaire. Nous allons donc nous focaliser sur l'étude du lien entre la chaleur générée par la cristallisation et sa propre cinétique.

2. Quels rôles jouent les paramètres du cycle mécanique appliqué (élongation, fréquence, type de signal) sur l'effet elastocalorique ?

Dans la littérature, la majorité des études de la SIC en déformation cyclique considère un seul type de sollicitation cyclique (triangulaire) soit à des fréquences très faibles ($< 0.001\text{Hz}$) (isotherme) soit à des fréquences élevées ($> 1\text{Hz}$) (adiabatique). Or ces fréquences extrêmes ne sont pas adaptées pour le développement d'un système eC. Pour cette raison, nous allons étudier les réponses thermiques et mécaniques

de ce matériau sous des sollicitations cycliques partielles ($\lambda_{\text{initiale}} > \lambda_c$) en créneau et en triangulaire à des fréquences intermédiaires ($0.005\text{Hz} < f < 1\text{Hz}$).

- 3. Quel est l'impact de la nature du Caoutchouc et du type de réticulation sur l'effet élastocalorique ?** Plusieurs études se sont intéressées à la corrélation entre le type de réticulation (peroxyde VS soufre), la nature du Caoutchouc (synthétique ou naturel) et la cristallisation sous déformation d'un point de vue mécanique. Toutefois, la littérature est peu diserte quant à l'impact de ces paramètres sur l'effet eC. Il paraît donc utile d'étudier les réponses thermiques et mécaniques du NR et SR réticulés au peroxyde et au soufre, qui seront au préalable caractérisés avec soin.

V. Références

- [1] L. Mañosa, A. Planes, and M. Acet, “Advanced materials for solid-state refrigeration,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, no. 16, p. 4925, 2013, doi: 10.1039/c3ta01289a.
- [2] X. Moya, S. Kar-Narayan, and N. D. Mathur, “Caloric materials near ferroic phase transitions,” *Nat. Mater.*, vol. 13, no. 5, pp. 439–450, 2014, doi: 10.1038/nmat3951.
- [3] I. Takeuchi and K. Sandeman, “Solid-state cooling with caloric materials,” *Phys. Today*, vol. 68, no. 12, pp. 48–54, 2015, doi: 10.1063/PT.3.3022.
- [4] A. Chauhan, S. Patel, and R. Vaish, “Enhanced Electrocaloric Effect in Pre-stressed Ferroelectric Materials,” *Energy Technol.*, vol. 3, no. 2, pp. 177–186, Feb. 2015, doi: 10.1002/ente.201402185.
- [5] C. Cazorla, “Novel mechanocaloric materials for solid-state cooling applications,” *Appl. Phys. Rev.*, vol. 6, no. 4, 2019, doi: 10.1063/1.5113620.
- [6] L. Mañosa *et al.*, “Inverse barocaloric effect in the giant magnetocaloric La–Fe–Si–Co compound,” *Nat. Commun.*, vol. 2, no. 1, p. 595, Sep. 2011, doi: 10.1038/ncomms1606.
- [7] S. Lisenkov, B. K. Mani, C.-M. Chang, J. Almand, and I. Ponomareva, “Multicaloric effect in ferroelectric PbTiO₃ from first principles,” *Phys. Rev. B*, vol. 87, no. 22, p. 224101, Jun. 2013, doi: 10.1103/PhysRevB.87.224101.
- [8] P. O. Castillo-Villa *et al.*, “Elastocaloric and magnetocaloric effects in Ni-Mn-Sn(Cu) shape-memory alloy,” *J. Appl. Phys.*, vol. 113, no. 5, p. 053506, Feb. 2013, doi: 10.1063/1.4790140.
- [9] J. Chen, L. Lei, and G. Fang, “Elastocaloric cooling of shape memory alloys: A review,” *Mater. Today Commun.*, vol. 28, p. 102706, Sep. 2021, doi: 10.1016/j.mtcomm.2021.102706.
- [10] Z. Xie, G. Sebald, and D. Guyomar, “Comparison of elastocaloric effect of natural rubber with other caloric effects on different-scale cooling application cases,” *Appl. Therm. Eng.*, vol. 111, pp. 914–926, 2017, doi: 10.1016/j.applthermaleng.2016.09.164.
- [11] F. Greibich *et al.*, “Elastocaloric heat pump with specific cooling power of 20.9 W g⁻¹ exploiting snap-through instability and strain-induced crystallization,” *Nat. Energy*, vol. 6, no. 3, pp. 260–267, 2021, doi: 10.1038/s41560-020-00770-w.
- [12] R. Wang *et al.*, “Torsional refrigeration by twisted, coiled, and supercoiled fibers,” *Science*, vol. 366, no. 6462, pp. 216–221, 2019, doi: 10.1126/science.aax6182.
- [13] M. Schmidt *et al.*, “Experimental Methods for Investigation of Shape Memory Based Elastocaloric Cooling Processes and Model Validation,” *J. Vis. Exp.*, no. 111, 2016, doi: 10.3791/53626.

- [14] P. Chowdhury and H. Sehitoglu, "Deformation physics of shape memory alloys – Fundamentals at atomistic frontier," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 88, pp. 49–88, 2017, doi: 10.1016/j.pmatsci.2017.03.003.
- [15] H. Tobushi, Y. Shimeno, T. Hachisuka, and K. Tanaka, "Influence of strain rate on superelastic properties of TiNi shape memory alloy," *Mech. Mater.*, vol. 30, no. 2, pp. 141–150, 1998, doi: 10.1016/S0167-6636(98)00041-6.
- [16] J. Tušek, K. Engelbrecht, and N. Pryds, "Elastocaloric effect of a Ni-Ti plate to be applied in a regenerator-based cooling device," *Sci. Technol. Built Environ.*, vol. 22, no. 5, pp. 489–499, 2016, doi: 10.1080/23744731.2016.1176809.
- [17] S. L. Dart, R. L. Anthony, and E. Guth, "Rise of Temperature on Fast Stretching of Synthetics and Natural Rubbers," *Rubber Chem. Technol.*, vol. 16, no. 1, pp. 178–183, 1943, doi: 10.5254/1.3540096.
- [18] S. Trabelsi, P.-A. Albouy, and J. Rault, "Crystallization and Melting Processes in Vulcanized Stretched Natural Rubber," *Macromolecules*, vol. 36, no. 20, pp. 7624–7639, 2003, doi: 10.1021/ma030224c.
- [19] C. Cissé and M. Asle Zaeem, "Design of NiTi-based shape memory microcomposites with enhanced elastocaloric performance by a fully thermomechanical coupled phase-field model," *Mater. Des.*, vol. 207, p. 109898, 2021, doi: 10.1016/j.matdes.2021.109898.
- [20] C. Chluba *et al.*, "Ultralow-fatigue shape memory alloy films," *Science*, vol. 348, no. 6238, pp. 1004–1007, 2015, doi: 10.1126/science.1261164.
- [21] S. M. Cadwell, R. A. Merrill, C. M. Sloman, and F. L. Yost, "Dynamic Fatigue Life of Rubber," *Ind. Eng. Chem. - Anal. Ed.*, vol. 12, no. 1, pp. 19–23, 1940, doi: 10.1021/ac50141a006.
- [22] H. Ossmer, C. Chluba, S. Kauffmann-Weiss, E. Quandt, and M. Kohl, "TiNi-based films for elastocaloric microcooling— Fatigue life and device performance," *APL Mater.*, vol. 4, no. 6, p. 064102, 2016, doi: 10.1063/1.4948271.
- [23] J. Tušek, K. Engelbrecht, D. Eriksen, S. Dall'Olio, J. Tušek, and N. Pryds, "A regenerative elastocaloric heat pump," *Nat. Energy*, vol. 1, no. 10, pp. 1–6, 2016, doi: 10.1038/nenergy.2016.134.
- [24] G. Sebald, A. Komiya, J. Jay, G. Coativy, and L. Lebrun, "Regenerative cooling using elastocaloric rubber: Analytical model and experiments," *J. Appl. Phys.*, vol. 127, no. 9, 2020, doi: 10.1063/1.5132361.
- [25] Y. Tanaka, "Structural characterization of natural polyisoprenes: Solve the mystery of natural rubber based on structural study," *Rubber Chem. Technol.*, vol. 74, no. 3, pp. 355–375, 2001, doi: 10.5254/1.3547643.
- [26] J. T. and P. Rojruthai, "Molecular Structure of Natural Rubber and Its Characteristics Based on Recent Evidence," *Biotechnol. - Mol. Stud. Nov. Appl. Improv. Qual. Hum. Life*, 2012, doi: 10.5772/29820.

- [27] S. Amnuayporn Sri, J. Sakdapipanich, S. Toki, B. S. Hsiao, N. Ichikawa, and Y. Tanaka, "Strain-induced crystallization of natural rubber: Effect of proteins and phospholipids," *Rubber Chem. Technol.*, vol. 81, no. 5, pp. 753–766, 2008, doi: 10.5254/1.3548230.
- [28] M. Akiba and A. S. Hashim, "Vulcanization and crosslinking in elastomers," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 22, no. 3, pp. 475–521, 1997, doi: 10.1016/S0079-6700(96)00015-9.
- [29] M. Pire, Thèse, "Caoutchouc naturel époxydé et réticulation par les acides dicarboxyliques : chimie, cinétique et propriétés mécaniques," 2011.
- [30] E. R. Vieira, J. D. Mantovani, and M. M. De Camargo Forte, "Comparison between peroxide/coagent cross-linking systems and sulfur for producing tire treads from elastomeric compounds," *J. Elastomers Plast.*, vol. 47, no. 4, pp. 347–359, 2015, doi: 10.1177/0095244313514988.
- [31] L. R. G. Treloar, "The Elasticity and Related Properties of Rubbers," *Rubber Chem. Technol.*, vol. 47, no. 3, pp. 625–696, 1974, doi: 10.5254/1.3540456.
- [32] M. J. R. Loadman, "The glass transition temperature of natural rubber," *J. Therm. Anal.*, vol. 30, no. 4, pp. 929–941, 1985, doi: 10.1007/BF01913321.
- [33] J. Pellicer, J. A. Manzanares, J. Zúñiga, P. Utrillas, and J. Fernández, "Thermodynamics of Rubber Elasticity," *J. Chem. Educ.*, vol. 78, no. 2, p. 263, 2001, doi: 10.1021/ed078p263.
- [34] Z. Xie, C. Wei, D. Guyomar, and G. Sebald, "Validity of Flory's model for describing equilibrium strain-induced crystallization (SIC) and thermal behavior in natural rubber," *Polymer*, vol. 103, pp. 41–45, 2016, doi: 10.1016/j.polymer.2016.09.038.
- [35] L. Cao, J. Huang, and Y. Chen, "Dual Cross-linked Epoxidized Natural Rubber Reinforced by Tunicate Cellulose Nanocrystals with Improved Strength and Extensibility," *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 6, no. 11, pp. 14802–14811, 2018, doi: 10.1021/acssuschemeng.8b03331.
- [36] S. Toki, T. Fujimaki, and M. Okuyama, "Strain-induced crystallization of natural rubber as detected real-time by wide-angle X-ray diffraction technique," *Polymer*, vol. 41, no. 14, pp. 5423–5429, 2000, doi: 10.1016/S0032-3861(99)00724-7.
- [37] M. Tosaka *et al.*, "Orientation and crystallization of natural rubber network as revealed by WAXD using synchrotron radiation," *Macromolecules*, vol. 37, no. 9, pp. 3299–3309, 2004, doi: 10.1021/ma0355608.
- [38] N. Candau *et al.*, "Strain-Induced Crystallization of Natural Rubber and Cross-Link Densities Heterogeneities," *Macromolecules*, vol. 47, no. 16, pp. 5815–5824, 2014, doi: 10.1021/ma5006843.
- [39] J. C. Mitchell and D. J. Meier, "Rapid Stress-Induced Crystallization in Natural Rubber," *Rubber Chem. Technol.*, vol. 42, no. 5, pp. 1420–1432, 1969, doi:

10.5254/1.3539309.

- [40] J. R. Samaca Martinez, J.-B. Le Cam, X. Balandraud, E. Toussaint, and J. Caillard, "Mechanisms of deformation in crystallizable natural rubber. Part 1: Thermal characterization," *Polymer*, vol. 54, no. 11, pp. 2717–2726, 2013, doi: 10.1016/j.polymer.2013.03.011.
- [41] J.-B. Le Cam, P.-A. Albouy, and S. Charlès, "Comparison between x-ray diffraction and quantitative surface calorimetry based on infrared thermography to evaluate strain-induced crystallinity in natural rubber," *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 91, no. 4, p. 044902, 2020, doi: 10.1063/1.5141851.
- [42] J. Plagge and M. Klüppel, "Determining strain-induced crystallization of natural rubber composites by combined thermography and stress-strain measurements," *Polym. Test.*, vol. 66, pp. 87–93, 2018, doi: 10.1016/j.polymertesting.2017.12.021.
- [43] T. Spratte and J. Plagge, "Investigation of strain-induced crystallization of carbon black and silica filled natural rubber composites based on mechanical and temperature measurements," *Polymer*, vol. 115, pp. 12–20, 2017, doi: 10.1016/j.polymer.2017.03.019.
- [44] J. B. Le Cam, "Strain-induced crystallization in rubber: A new measurement technique," *Strain*, vol. 54, no. 1, pp. 1–8, 2018, doi: 10.1111/str.12256.
- [45] J. R. Samaca Martinez, J.-B. Le Cam, X. Balandraud, E. Toussaint, and J. Caillard, "Mechanisms of deformation in crystallizable natural rubber. Part 2: Quantitative calorimetric analysis," *Polymer*, vol. 54, no. 11, pp. 2727–2736, 2013, doi: 10.1016/j.polymer.2013.03.012.
- [46] N. Candau, E. Vives, A. I. Fernández, and M. L. Maspocho, "Elastocaloric effect in vulcanized natural rubber and natural/wastes rubber blends," *Polymer*, vol. 236, p. 124309, 2021, doi: 10.1016/j.polymer.2021.124309.
- [47] S. Toki and B. S. Hsiao, "Nature of Strain-Induced Structures in Natural and Synthetic Rubbers under Stretching," *Macromolecules*, vol. 36, no. 16, pp. 5915–5917, 2003, doi: 10.1021/ma034729e.
- [48] G. S. Ross and L. J. Frolen, "Homogeneous nucleation in polyethylene: Molecular weight dependence," *J. Res. Natl. Bur. Stand. Sect. A Phys. Chem.*, vol. 79A, no. 6, p. 701, 1975, doi: 10.6028/jres.079A.027.
- [49] D. Turnbull, "Kinetics of heterogeneous nucleation," *J. Chem. Phys.*, vol. 18, no. 2, pp. 198–203, 1950, doi: 10.1063/1.1747588.
- [50] A. Gros, Thèse, "Modelling strain-induced crystallization in natural rubber," 2016.
- [51] N. Candau *et al.*, "Temperature dependence of strain-induced crystallization in natural rubber: On the presence of different crystallite populations," *Polymer*, vol. 60, pp. 115–124, 2015, doi: 10.1016/j.polymer.2015.01.029.
- [52] A. Gros, E. Verron, and B. Huneau, "A physically-based model for strain-induced crystallization in natural rubber. Part II: Derivation of the mechanical model," *J.*

- Mech. Phys. Solids*, vol. 125, pp. 255–275, 2019, doi: 10.1016/j.jmps.2018.12.014.
- [53] B. Zhao *et al.*, “Strain-induced crystallization of natural rubber with high strain rates,” *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 50, no. 23, pp. 1630–1637, 2012, doi: 10.1002/polb.23172.
- [54] P. Sotta and P.-A. Albouy, “Strain-Induced Crystallization in Natural Rubber: Flory’s Theory Revisited,” *Macromolecules*, vol. 53, no. 8, pp. 3097–3109, Apr. 2020, doi: 10.1021/acs.macromol.0c00515.
- [55] N. Candau *et al.*, “Characteristic-time of strain induced crystallization of crosslinked natural rubber To cite this version : HAL Id : hal-00743306,” 2019.
- [56] P.-A. Albouy, G. Guillier, D. Petermann, A. Vieyres, O. Sanseau, and P. Sotta, “A stroboscopic X-ray apparatus for the study of the kinetics of strain-induced crystallization in natural rubber,” *Polymer*, vol. 53, no. 15, pp. 3313–3324, 2012, doi: 10.1016/j.polymer.2012.05.042.
- [57] M. Tosaka, K. Senoo, K. Sato, M. Noda, and N. Ohta, “Detection of fast and slow crystallization processes in instantaneously-strained samples of cis-1,4-polyisoprene,” *Polymer*, vol. 53, no. 3, pp. 864–872, 2012, doi: 10.1016/j.polymer.2011.12.035.
- [58] K. Brüning, K. Schneider, S. V. Roth, and G. Heinrich, “Kinetics of Strain-Induced Crystallization in Natural Rubber Studied by WAXD: Dynamic and Impact Tensile Experiments,” *Macromolecules*, vol. 45, no. 19, pp. 7914–7919, 2012, doi: 10.1021/ma3011476.
- [59] P.-A. Albouy and P. Sotta, “Strain-Induced Crystallization in Natural Rubber,” pp. 167–205, 2015, doi/ 10.1007/12_2015_328.
- [60] S. Toki *et al.*, “Probing the Nature of Strain-Induced Crystallization in Polyisoprene Rubber by Combined Thermomechanical and In Situ X-ray Diffraction Techniques,” *Macromolecules*, vol. 38, no. 16, pp. 7064–7073, 2005, doi: 10.1021/ma050465f.
- [61] J. Rault, J. Marchal, P. Judeinstein, and P. A. Albouy, “Chain orientation in natural rubber, Part II: 2H-NMR study,” *Eur. Phys. J. E*, vol. 21, no. 3, pp. 243–261, 2006, doi: 10.1140/epje/i2006-10064-6.
- [62] M. Tosaka, D. Kawakami, K. Senoo, S. Kohjiya, and Y. Ikeda, “Crystallization and stress relaxation in highly-stretched samples of natural rubber,” *Polym. Prepr. Japan*, vol. 55, no. 2, pp. 3389–3390, 2006.
- [63] P. J. Flory, “Thermodynamics of Crystallization in High Polymers. I. Crystallization Induced by Stretching,” *J. Chem. Phys.*, vol. 15, no. 6, pp. 397–408, 1947, doi: 10.1063/1.1746537.
- [64] P. J. Flory and J. Rehner, “Statistical Mechanics of Cross-Linked Polymer Networks I. Rubberlike Elasticity,” *J. Chem. Phys.*, vol. 11, no. 11, pp. 512–520, 1943, doi: 10.1063/1.1723791.

- [65] J. Plagge and R. Hentschke, "Microphase Separation in Strain-Crystallizing Rubber," *Macromolecules*, vol. 54, no. 12, pp. 5629–5635, 2021, doi: 10.1021/acs.macromol.1c00757.
- [66] J.-B. Le Cam, "Energy storage due to strain-induced crystallization in natural rubber: The physical origin of the mechanical hysteresis," *Polymer*, vol. 127, pp. 166–173, 2017, doi: 10.1016/j.polymer.2017.08.059.
- [67] N. Candau *et al.*, "Influence of strain rate and temperature on the onset of strain induced crystallization in natural rubber," *Eur. Polym. J.*, vol. 64, pp. 244–252, 2015, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2015.01.008.
- [68] J. Marchal, thèse, "Cristallisation des caoutchoucs chargés et non chargés sous contrainte : Effet sur les chaînes amorphes," 2006.
- [69] N. Candau, Thèse, "Compréhension des mécanismes de cristallisation sous tension des élastomères en conditions quasi-statiques et dynamiques," 2014.
- [70] K. Brüning, K. Schneider, S. V. Roth, and G. Heinrich, "Kinetics of strain-induced crystallization in natural rubber: A diffusion-controlled rate law," *Polymer*, vol. 72, pp. 52–58, 2015, doi: 10.1016/j.polymer.2015.07.011.
- [71] Z. Xie, G. Sebald, and D. Guyomar, "Elastocaloric effect dependence on pre-elongation in natural rubber," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 107, no. 8, p. 081905, 2015, doi: 10.1063/1.4929395.
- [72] S. Toki *et al.*, "Entanglements and Networks to Strain-Induced Crystallization and Stress–Strain Relations in Natural Rubber and Synthetic Polyisoprene at Various Temperatures," *Macromolecules*, vol. 46, no. 13, pp. 5238–5248, 2013, doi: 10.1021/ma400504k.
- [73] Z. Xie, G. Sebald, and D. Guyomar, "Temperature dependence of the elastocaloric effect in natural rubber," *Phys. Lett. A*, vol. 381, no. 25–26, pp. 2112–2116, 2017, doi: 10.1016/j.physleta.2017.02.014.
- [74] Y. Miyamoto, H. Yamao, and K. Sekimoto, "Crystallization and melting of polyisoprene rubber under uniaxial deformation," *Macromolecules*, vol. 36, no. 17, pp. 6462–6471, 2003, doi: 10.1021/ma0342877.
- [75] Claude JANIN, Techniques de l'ingénieur, "Caoutchouc naturel," 2017.
- [76] S. Trabelsi, P. A. Albouy, and J. Rault, "Stress-induced crystallization properties of natural and synthetic cis-polyisoprene," *Rubber Chem. Technol.*, vol. 77, no. 2, pp. 303–316, 2004, doi: 10.5254/1.3547825.
- [77] M. Tosaka, S. Oue, A. Gros, B. Huneau, E. Verron, and S. Poompradub, "Formation of Crystallites with Low Surface Energy," *J. Fiber Sci. Technol.*, vol. 74, no. 6, pp. 133–142, 2018, doi: 10.2115/fiberst.2018-0019.
- [78] B. Heuwers *et al.*, "Stress-Induced Stabilization of Crystals in Shape Memory Natural Rubber," *Macromol. Rapid Commun.*, vol. 34, no. 2, pp. 180–184, 2013, doi: 10.1002/marc.201200594.

- [79] F. Katzenberg and J. C. Tiller, "Shape memory natural rubber," *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 54, no. 14, pp. 1381–1388, 2016, doi: 10.1002/polb.24040.
- [80] J.-M. Chenal, L. Chazeau, L. Guy, Y. Bomal, and C. Gauthier, "Molecular weight between physical entanglements in natural rubber: A critical parameter during strain-induced crystallization," *Polymer*, vol. 48, no. 4, pp. 1042–1046, 2007, doi: 10.1016/j.polymer.2006.12.031.
- [81] S. Trabelsi, P.-A. Albouy, and J. Rault, "Effective Local Deformation in Stretched Filled Rubber," *Macromolecules*, vol. 36, no. 24, pp. 9093–9099, 2003, doi: 10.1021/ma0303566.
- [82] Y. Ikeda, Y. Yasuda, K. Hijikata, M. Tosaka, and S. Kohjiya, "Comparative study on strain-induced crystallization behavior of peroxide cross-linked and sulfur cross-linked natural rubber," *Macromolecules*, vol. 41, no. 15, pp. 5876–5884, 2008, doi: 10.1021/ma800144u.
- [83] J. Che *et al.*, "Chain dynamics and strain-induced crystallization of pre- and postvulcanized natural rubber latex using proton multiple quantum NMR and uniaxial deformation by in situ synchrotron X-ray diffraction," *Macromolecules*, vol. 45, no. 16, pp. 6491–6503, 2012, doi: 10.1021/ma3006894.

CHAPITRE II

Matériaux & méthodes d'analyse

Table des matières

I. Composition et mise en œuvre des matériaux	47
II. Caractérisation de la densité de chaînes élastiquement actives (EAC)	48
II.1. Mesure de la densité de EAC par gonflement	49
II.2. Détermination de EAC via la mesure du module d'Young.....	50
II.3. Caractérisation de la densité moyenne de EAC par RMN-DQ	51
III. Caractérisation élastocalorique des matériaux	55
III.1 Etude du comportement mécanique des matériaux	55
III.2 Etude du comportement thermique des matériaux	57
IV. Caractérisation structurale des matériaux au synchrotron	59
IV.1. Principe de fonctionnement du banc de diffusion des rayons X au synchrotron	59
IV.2. Méthode de traitement des clichés WAXD	61
IV.3. Calcul des paramètres descriptifs de la cristallinité.....	64
V. Conclusion	65
VI. Références	66

I. Composition et mise en œuvre des matériaux

Dans le cadre de cette thèse, nous avons étudié l'effet eC dans plusieurs types de matériaux dont la nomenclature est la suivante : **Type de caoutchouc (synthétique SR ou naturel NR)** type de réticulation (soufre ou peroxyde) _densité de chaînes élastiquement actives déterminée par gonflement.

Le premier échantillon (NR_{S_1.53}) est un Caoutchouc Naturel réticulé au soufre, acheté chez l'entreprise Xinyinte Rubber Products Co., Ltd. (Chine), qui a déjà été étudié dans la thèse de Z. J. Xie. [1] Nous avons réalisé une analyse thermogravimétrique (ATG) afin de s'assurer qu'il contient peu de matière inorganique. Les résultats présentés sur la Figure 1 mettent en évidence une masse résiduelle d'environ 5% (qui correspond vraisemblablement au ZnO), ce qui confirme que le NR_{S-1.53} est constitué à 95% de matières organiques.

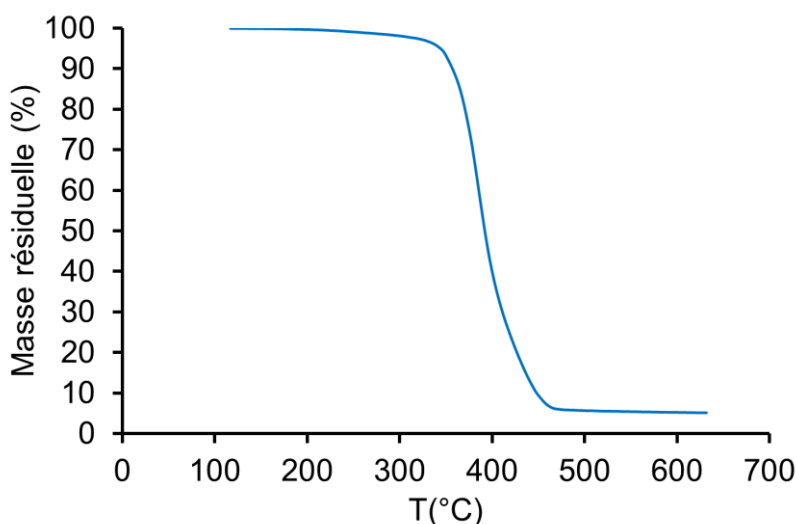


Figure 1 : Evolution de la perte en masse de l'échantillon NR_{S_1.53} en fonction de la température (sous azote et avec une montée en température de 10°C par minute)

La deuxième famille de matériaux a été préparée au sein du laboratoire. Elle comprend deux échantillons de NR réticulés au soufre (NR_{S_1.46} et NR_{S_1.10}), deux autres NR réticulés au peroxyde (NR_{P_0.84} et NR_{P_1.50}) ainsi que deux derniers échantillons de caoutchouc synthétique (SR_{P_0.92} et SR_{P_1.55}) réticulés au peroxyde. Les compositions de tous ces matériaux sont présentées sur le tableau 1 suivant.

Tableau 1 : Composition chimique des matériaux étudiés (en pce : partie pour cent d'élastomère)

Matériaux	NR _{S_1.46}	NR _{S_1.10}	NR _{P_0.84}	NR _{P_1.50}	SR _{P_0.92}	SR _{P_1.55}
NR pce	100	100	100	100		
SR pce					100	100
6PPD*, pce	3	3	3	3	3	3
SA**, pce	2	2				
ZnO, pce	1.5	1.5				
CBS***, pce	1.9	1.27				
Soufre, pce	1.2	0.8				
DCP****, pce			1	2	1	2
% masse sèche	98%	95%	94%	96%	97%	98%

*Paraphénylènediamine (anti-oxydant), **Acide stéarique, *** n-cyclohexyl-2-benzothiazyl-sulfénamide, ****Peroxyde de dicumyle

Les échantillons sont ensuite moulés sous forme de plaques rectangulaires. Les temps et les températures de cuisson utilisés pour les matériaux réticulés au soufre sont similaires à ceux proposés dans la thèse de N.Candau^[2] : 14 min à 160°C. Pour ceux réticulés au peroxyde, nous avons repris les conditions suggérées par Y.Ikeda et al.^[3] : 30min à 155°C.

II. Caractérisation de la densité de chaînes élastiquement actives (EAC)

Les chaînes élastiquement actives (EAC) représentent les macromolécules qui participent au réseau (cf. Figure 2) ^[4]. Leur densité moyenne (ν) est reliée à la concentration de nœuds de réticulation et d'enchevêtrements piégés (n) via l'équation (1)^[5] :

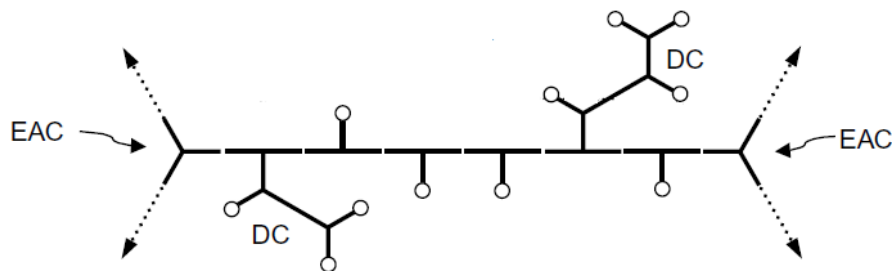


Figure 2: Schéma représentatif des chaînes élastiquement actives (EAC) et chaînes pendantes (DC) ^[4]

$$n = \frac{2}{f} \nu \quad (1)$$

Avec f la fonctionnalité du nœud de réticulation souvent considéré comme tétra-fonctionnel [6][7].

Les deux méthodes les plus utilisées dans la littérature afin de déterminer la densité moyenne de chaînes élastiquement actives sont : le gonflement et la traction mécanique (via le module d'Young).

II.1. Mesure de la densité de EAC par gonflement

Le principe de cette méthode consiste à immerger le polymère dans un solvant avec lequel il présente une bonne affinité et de suivre l'évolution de son taux de gonflement (Q) jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint à l'aide de l'équation (2), en supposant ici qu'il n'y a pas de chaînes solubles [2] :

$$Q = \frac{V_{p,g}}{V_{p,s}} = \frac{\frac{m_p + m_s}{\rho_p + \rho_s}}{\frac{m_p}{\rho_p}} = \frac{\frac{m_p + m_{tot} - m_p}{\rho_p + \rho_s}}{\frac{m_p}{\rho_p}} \quad (2)$$

Avec $V_{p,g}$ le volume du polymère gonflé à l'équilibre et $V_{p,s}$ le volume du polymère sec, m_p et m_s les masses respectives du polymère et du solvant (Toluène dans le cas de cette étude), ρ_p (0.91 g/cm³) et ρ_s (0.87 g/cm³) leur masse volumique et m_{tot} la masse totale du système (polymère + solvant).

L'équilibre thermodynamique atteint à la saturation de l'échantillon résulte de la compétition entre deux effets antagonistes. La présence du solvant a tendance à étirer les chaînes du polymère (diminution de l'entropie) tandis que, l'élasticité entropique s'oppose à l'extension des chaînes (gain en entropie). En supposant que la déformation est affine et les nœuds tétra-fonctionnels, la concentration en chaînes élastiquement actives peut donc être calculée à l'aide de l'équation de Flory-Rehner^[7] :

$$- [\ln(1 - v_2) + v_2 + \chi v_2^2] = \nu RT V_1 \left(v_2^{\frac{1}{3}} - \frac{v_2}{2} \right) \quad (3)$$

Avec : $v_2 = \frac{1}{Q}$ la fraction volumique du caoutchouc dans le volume, $\chi = 0.393$ le paramètre d'interaction caoutchouc naturel/toluène, ν la densité moyenne de chaînes élastiquement actives, $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ la constante des gaz parfaits, T la température du mélange (293 K) et V_1 le volume molaire du solvant (106.3 cm³·mol⁻¹ dans le cas du toluène).

L'exemple suivant concrétise la démarche suivie pour la mesure de la densité de chaînes élastiquement actives dans l'échantillon NR_{s_1.53}.

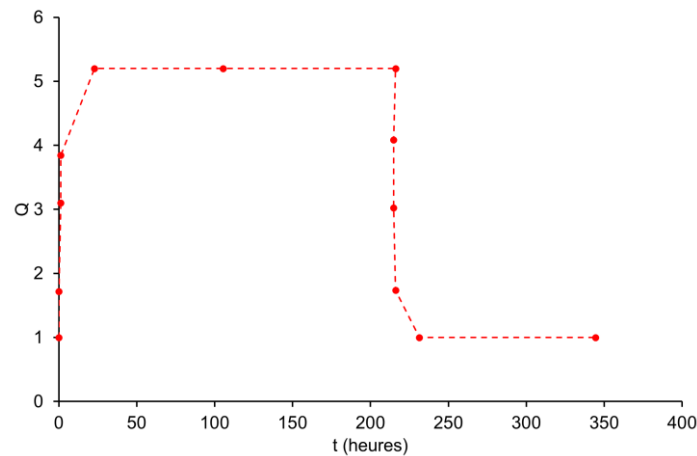


Figure 3 : Taux de gonflement de l'échantillon NR_{s_1.53} dans le toluène en fonction du temps

La figure 3 illustre le suivi du taux de gonflement en fonction du temps pour l'échantillon NR_{s_1.53}. Vingt-quatre heures après l'immersion de l'échantillon dans le Toluène, son volume augmente d'environ 500%. Cette variation de volume reste inchangée pendant les 9 jours qui suivent confirmant ainsi que l'état d'équilibre thermodynamique est atteint. Il est ensuite sorti du solvant, séché à l'air libre pendant 15h puis pesé afin de calculer la fraction soluble, le taux de gonflement et ν (la densité moyenne de chaînes élastiquement actives).

II.2. Détermination de la densité de EAC via la mesure du module d'Young

L'équation de Mooney-Rivlin est souvent utilisée pour estimer le module d'Young en supposant que le matériau est super-élastique, qu'il est incompressible et que la densité d'énergie nécessaire pour l'étirement est une combinaison linéaire de deux invariants du tenseur de déformation [8]. Ce modèle permet de décrire le comportement mécanique d'un élastomère amorphe à des élongations de l'ordre de $\lambda=3$ (cf. Figure 4) à l'aide de l'équation suivante [9][10][11][12]:

$$\sigma_{N_a} = 2 \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) \times \left(C_1 + \frac{C_2}{\lambda} \right) \quad (4)$$

Avec λ l'élongation, C_1 et C_2 des constantes qui sont déterminées en traçant la contrainte réduite ($\sigma_{N^*} = \frac{\sigma_N}{2(\lambda - \frac{1}{\lambda^2})}$) en fonction de $\frac{1}{\lambda}$, avec σ_N la contrainte nominale

mesurée expérimentalement ^[10]. La pente de la courbe ($\sigma_{N^*} = f(\frac{1}{\lambda})$) représente la valeur de C_2 et l'extrapolation à $\frac{1}{\lambda} = 0$ celle de C_1 .

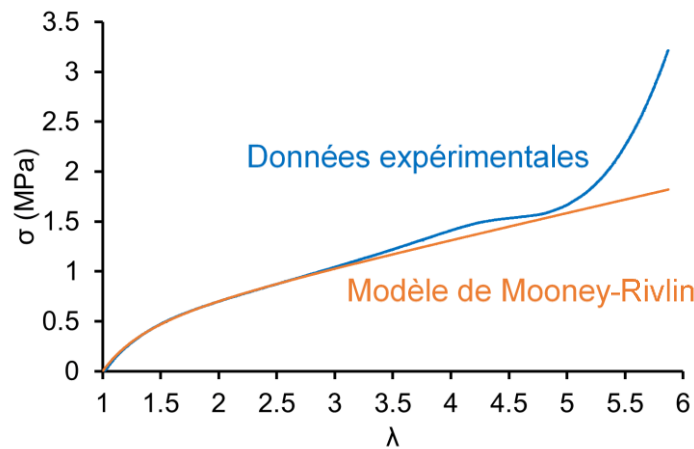


Figure 4 : Contraintes calculées à partir des données expérimentales et du modèle de Mooney-Rivlin en fonction de l'élongation de l'échantillon NR_{S_1.53} à $\dot{\lambda} = 0.01 \text{ s}^{-1}$

Ces deux constantes (C_1 et C_2) sont ensuite utilisées pour calculer le module de Young grâce à l'équation (5) ^[10] :

$$E = 6 \times (C_1 + C_2) \quad (5)$$

Finalement on peut remonter à la moyenne de chaînes élastiquement actives à l'aide de l'équation (6) ^{[11][13]} :

$$\nu = \frac{E}{3RT} \quad (6)$$

Avec E le module de Young, $R=8.3145 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ la constante des gaz parfaits et T (K) la température ambiante dans le cas de cette étude.

II.3. Caractérisation de la densité moyenne de EAC par RMN-DQ

La RMN-DQ est utilisée dans le cas des élastomères pour déterminer la densité moyenne de chaînes élastiquement actives ainsi que la distribution de leur taille.

Dans le cas du caoutchouc naturel, il existe deux types de contraintes topologiques : les nœuds physiques (enchevêtrements) et chimiques (nœuds de réticulation). Une distribution hétérogène de ces dernières dans le réseau du polymère implique une relaxation transverse de l'atome d'hydrogène (^1H) différente pour chaque famille de

chaînes d'une longueur donnée. La RMN-DQ permet de remonter à la masse molaire entre deux nœuds en moyennant le couplage dipolaire résiduel (D_{res}) entre les deux noyaux ^1H - ^1H tout au long de la macromolécule comme présenté sur la Figure 5. ^[14] Plus D_{res} est faible, plus la distance entre les contraintes topologiques est importante.

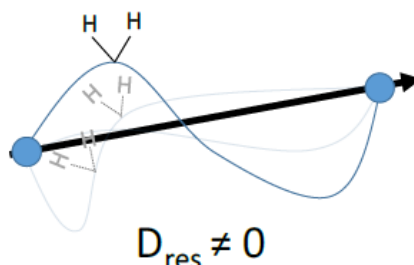
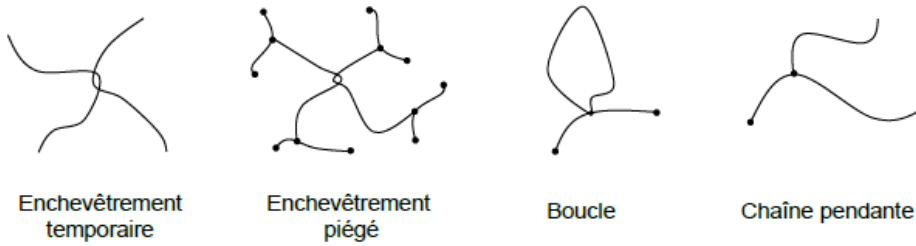


Figure 5 : Schéma représentatif d'une paire de protons dont la moyenne du couplage dipolaire ^1H - ^1H résiduel est différent de 0 à cause de la présence des contraintes topologiques (points bleus) ^[14]

Un appareil de mesure Bruker Minispec mq20 (USA) a été utilisé pour effectuer ce type de caractérisation. Un champ magnétique a été appliqué via des pulses de 90° d'une durée de $2.8 \mu\text{s}$ avec un temps mort d'environ $11 \mu\text{s}$. A l'issue de cette expérience, deux signaux sont obtenus I_{DQ} et I_{ref} en fonction du temps d'excitation τ_{DQ} .^[15] Le premier est relié à l'amplitude des cohérences à deux quanta et le deuxième au signal de référence (cf. Figure 7-a). La somme des deux signaux représente la contribution des chaînes qui constituent le réseau créé par : les enchevêtrements piégés, les nœuds de réticulation, les enchevêtrements temporaires, les chaînes pendantes et les boucles (cf. Figure I.6-a). Plus ces chaînes sont contraintes, plus le temps caractéristique de la décroissance du signal de relaxation transverse est faible (Figure 6-b).

a)



b)

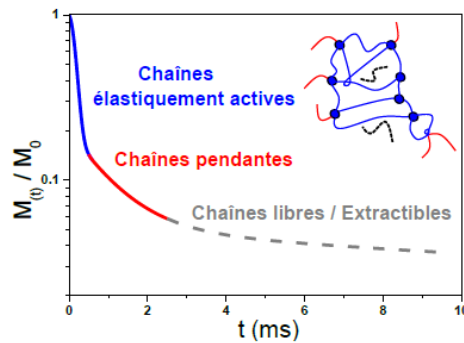


Figure 6 : a) Schéma représentatif des types de chaînes présentes dans un élastomère réticulé [14] et b) du signal de relaxation transverse ^1H pour un élastomère amorphe avec $T > T_g$ [37]

Les enchevêtrements temporaires, les boucles ainsi que les chaînes pendantes sont considérées comme inactives mécaniquement et n'interviennent donc pas dans le module élastique lorsqu'il est déterminé à basse vitesse de déformation (quasi-statique). Leur relaxation est plus lente que celle des EAC et suit une loi exponentielle ($Be^{-\frac{2\tau_{DQ}}{T_{B2}}}$) où B représente la portion de chaînes qui ne contribuent pas au réseau et $\frac{1}{T_{B2}}$ la constante de temps de relaxation. Ces paramètres sont déterminés à partir du fit de la courbe $I_{\text{ref}} - I_{\text{DQ}}$ présentée sur la Figure 7-b. Finalement, le signal normalisé relié seulement aux chaînes entre contraintes topologiques (I_{nDQ}) [16][18] est calculé à l'aide de l'équation (7) puis tracé dans la Figure I.7.c.

$$I_{\text{nDQ}} = \frac{I_{\text{DQ}}}{I_{\text{DQ}} + I_{\text{ref}} - Be^{-\frac{2\tau_{DQ}}{T_{B2}}}} \quad (7)$$

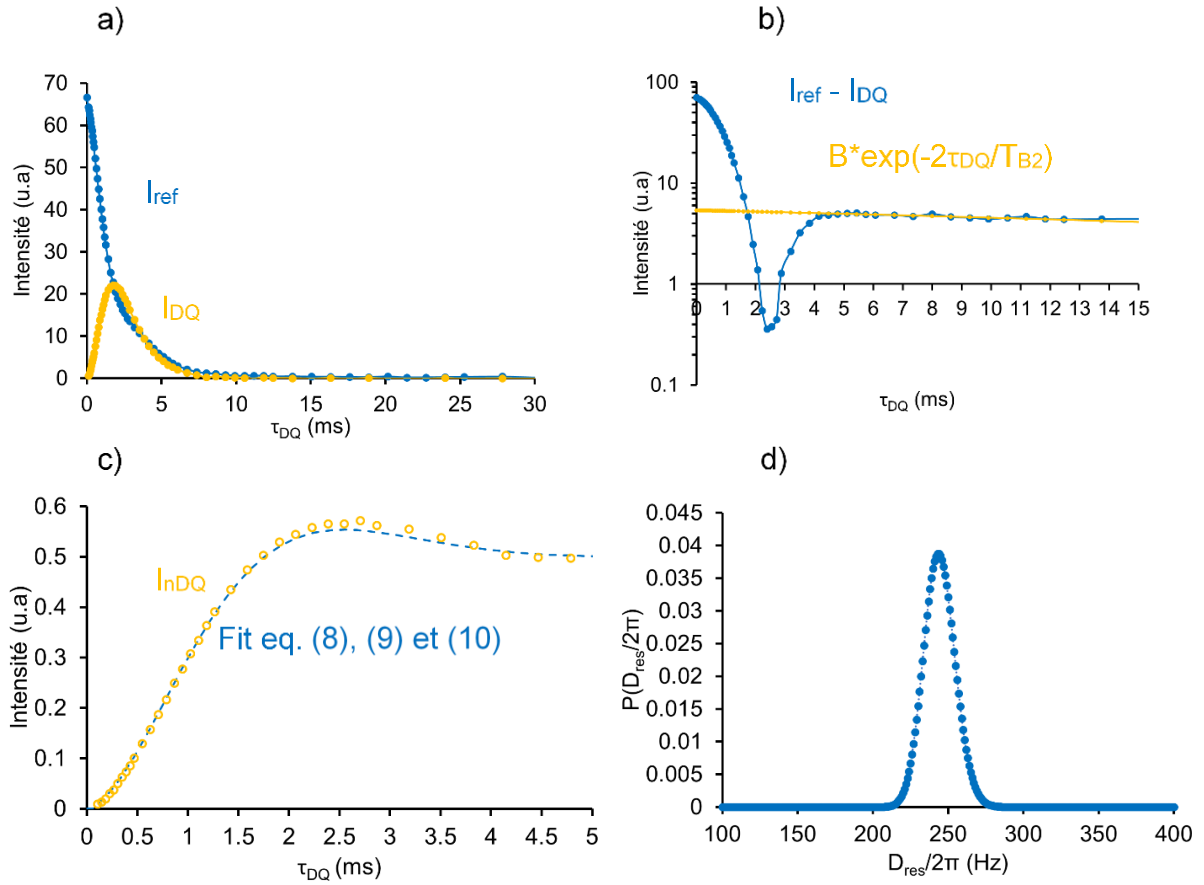


Figure 7 : Exemple de la procédure de traitement des données de la RMN-DQ sur l'échantillon NR_{S_1.53}. a) Signal relié à l'amplitude des cohérences à deux quanta (I_{DQ}) et celui de référence (I_{ref}) en fonction du temps d'excitation τ_{DQ} . b) Fit du signal $I_{ref} - I_{DQ}$ aux temps longs (> 5 ms) pour déterminer la contribution des chaînes qui ne participent pas au réseau. c) Signal normalisé relié aux chaînes élastiquement actives (I_{nDQ}) en fonction de τ_{DQ} . d) Distribution correspondante à cette portion de chaînes via l'équation (10)

En supposant que la distribution des chaînes comprises entre les contraintes topologiques suit une loi log-normale et que la contribution à un D_{res} donné est proportionnelle à la fraction de chaînes d'une taille donnée, il est possible de fitter la courbe I_{nDQ} à l'aide des équations suivantes ^[17] et d'en déduire la distribution de D_{res} tracée sur la Figure 7-d.

$$I_{nDQ}(\tau_{DQ}) = \int_0^{+\infty} P\left(\frac{D_{res}}{2\pi}\right) \times I_{nDQ}\left(\tau_{DQ}, \frac{D_{res}}{2\pi}\right) d\left(\frac{D_{res}}{2\pi}\right) \quad (8)$$

Avec

$$I_{nDQ} \left(\tau_{DQ}, \frac{D_{res}}{2\pi} \right) = 0.5 \left(1 - e^{-\left(0.378 \frac{D_{res}}{2\pi} 2\pi \tau_{DQ}\right)^{1.5}} \times \cos \left(0.583 \frac{D_{res}}{2\pi} 2\pi \tau_{DQ} \right) \right) \quad (9)$$

Et

$$P \left(\ln \left(\frac{D_{res}}{2\pi} \right) \right) = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{\left(\ln \frac{D_{res}}{2\pi} - \ln(D_{med}) \right)^2}{2\sigma^2}} \quad (10)$$

Avec $D_{med} = 244$ Hz et $\sigma = 0.11$ les deux paramètres de la distribution Gaussienne de $\ln \left(\frac{D_{res}}{2\pi} \right)$. Cette distribution est équivalente à une distribution log-normale de $D_{res}/2\pi$ dont les paramètres sont $\ln(D_{med})$ et σ .

La masse molaire (M_c) et la densité moyenne de chaînes élastiquement actives ν_{RMN} (entre nœuds physiques/chimiques) peuvent être calculées, finalement, via les relations suivantes^[18] :

$$M_c = \frac{617 \text{ Hz}}{D_{med} \times e^{\frac{\sigma^2}{2}}} \quad (11)$$

Et

$$\nu_{RMN} = \frac{\rho}{M_c} \quad (12)$$

III. Caractérisation élastocalorique des matériaux

III.1. Etude du comportement mécanique des matériaux

La machine de traction utilisée pour déformer les échantillons a été développée au laboratoire LGEF (voir le schéma sur la Figure 10). Elle est constituée d'un robot à axe simple RSDG212 (MITSUMI, Japon). Elle permet d'aller à des vitesses qui varient entre $5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ et 16 s^{-1} avec un débattement maximal d'environ 200 mm. La machine est équipée d'un capteur de mesure de force analogique XFTC300-200N (Measurement Specialties, France) qui peut supporter des forces allant jusqu'à 200 N et d'un capteur de déplacement à triangulation laser ILD1420-200 (micro-epsilon, France) doté d'une précision de mesure élevée ($\pm 0,1\%$). Les mesures sont ensuite utilisées afin de calculer l'allongement (λ) ainsi que la contrainte nominale (σ) à l'aide des relations suivantes :

$$\lambda = \frac{L}{L_0} \quad (13)$$

Et

$$\sigma = \frac{F}{l_0 \times e_0} \quad (14)$$

Avec L la longueur de l'échantillon pendant la déformation, L_0 la longueur initiale de l'échantillon et l_0 sa largeur qui sont typiquement de l'ordre de 20 mm, e_0 l'épaisseur qui varie d'un échantillon à l'autre et F la force mesurée.

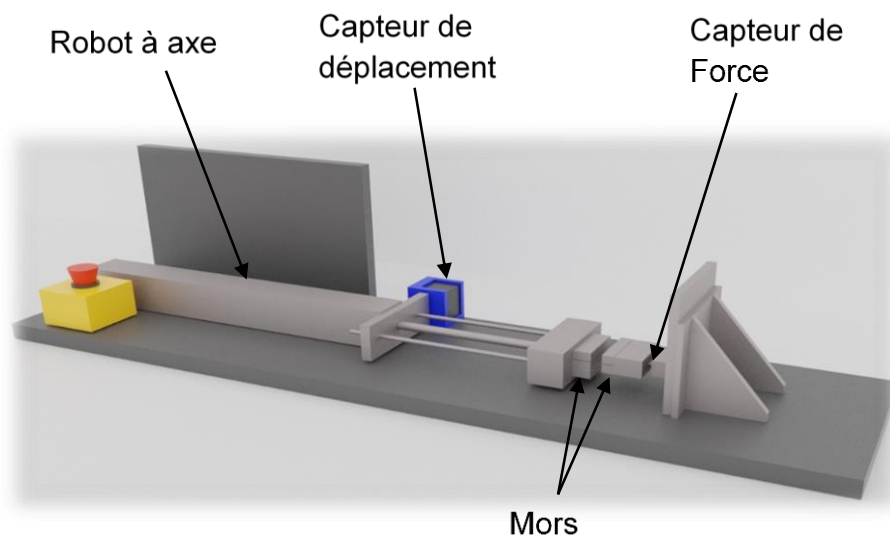


Figure 10 : Représentation 3D du banc de traction équipé de la cellule de force et du capteur de déplacement

Afin d'éviter l'effet Mullins ^[19] et de s'assurer de la reproductibilité des mesures thermomécaniques, la procédure suivante a été appliquée à chaque échantillon :

- La bande de Caoutchouc est fixée entre les mors de serrage couverts de plaques de caoutchouc naturel pour éviter le glissement de l'échantillon.
- Elle est ensuite cyclée trois fois à $v=0.5 \text{ s}^{-1}$ à des élongations supérieures de 0.5 par rapport à l'élongation maximale à laquelle l'étude sera réalisée : par exemple si l'essai est fait à $\lambda=6$, l'échantillon sera cyclé à $\lambda=6.5$.
- Après cette étape, l'échantillon est détaché puis replacé après un quart d'heure entre les mâchoires du mors et cyclé de nouveau à l'élongation maximale.
- Lors du retour à $\lambda=1$, une déformation rémanente est observée. L'espacement entre les mors est donc réajusté pour que l'échantillon soit tendu avant de commencer les caractérisations.

III.2. Etude du comportement thermique des matériaux

Une caméra Infra-Rouge Optris PI450 (Optris, Allemagne) équipée d'une optique de 29° avec une fréquence d'acquisition de $f=80\text{Hz}$ a été utilisée pour étudier la réponse thermique des échantillons pendant la déformation. La variation de température $\Delta T(t) = T(t) - T_{\text{ambiante}}$ mesurée sur une surface de l'ordre de 1mm^2 , est enregistrée et synchronisée au signal mécanique par l'intermédiaire du logiciel Dewesoft.

Un exemple de profil ΔT obtenu sur un échantillon $\text{NR}_{\text{S}_{1.53}}$ étiré à $\lambda=6$ à 16 s^{-1} est présenté sur la figure 11-b. Le maximum et le minimum de variation de température mesurés sont nommés respectivement $\Delta T_1 = T_{\text{max}} - T_{\text{ambiante}}$ et $\Delta T_2 = T_{\text{min}} - T_{\text{ambiante}}$.

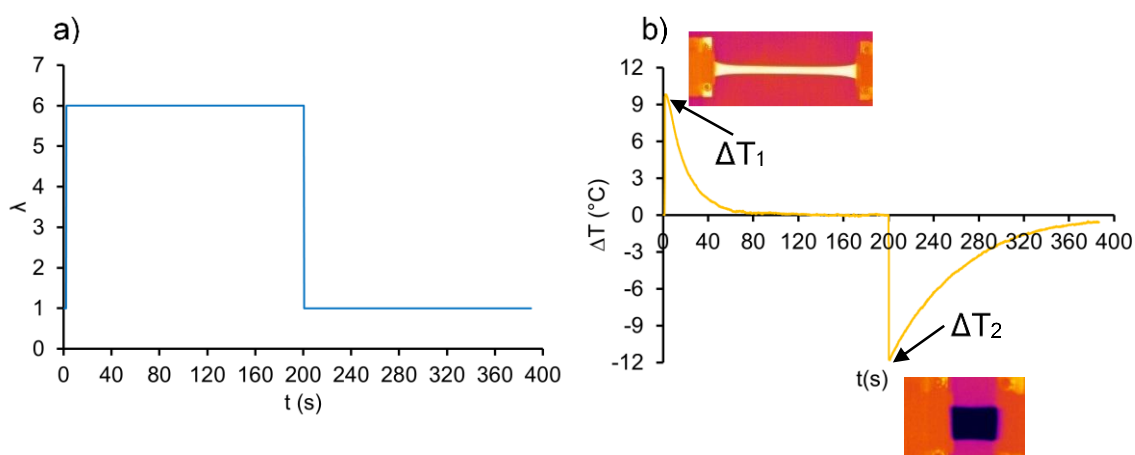


Figure 11 : a) Elongation et b) variation de la température mesurée par la caméra IR sur l'échantillon $\text{NR}_{\text{S}_{1.53}}$ étiré à 16 s^{-1} à $\lambda=6$ puis rétracté à la même vitesse jusqu'à $\lambda=1$ en fonction du temps

Pour vérifier l'exactitude de la mesure thermique réalisée à l'aide de la caméra, le profil thermique obtenu par caméra thermique sur un seul échantillon $\text{NR}_{\text{S}_{1.53}}$ étiré à $\lambda=6$, a été superposé à celui mesuré par un thermocouple inséré entre deux bandes du même échantillon étirées à la même elongation (essai sandwich) (cf. Figure 13). Les évolutions de ΔT sont différentes car l'épaisseur de l'échantillon sandwich est deux fois plus importante ce qui ralentit le transfert thermique. En revanche, les résultats confirment que les mêmes niveaux de températures maximales sont atteints dans les deux cas ce qui valide la mesure expérimentale par l'intermédiaire de la caméra.

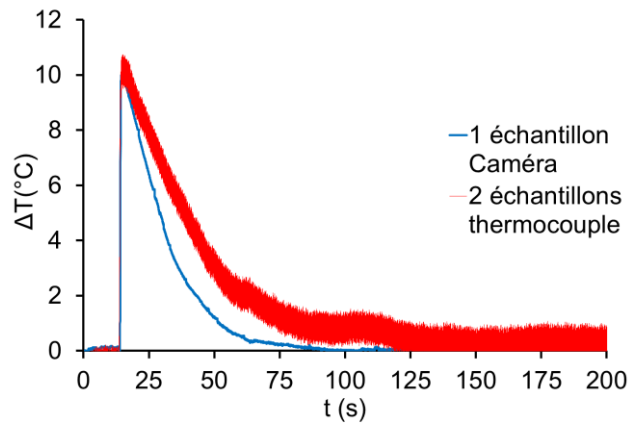


Figure 13 : Evolution de la variation de température en fonction du temps mesurée par la caméra IR (bleu) et par thermocouple en sandwich (rouge) sur l'échantillon NR_{S_1.53} à $\lambda=6$

Ces valeurs brutes de la température mesurées par la caméra IR sont ensuite corrigées via la procédure suggérée par Y. Yoshida [20]. Elle consiste à comparer les températures mesurées par caméra IR à celles obtenues via un thermocouple pour deux échantillons, l'un non étiré et l'autre étiré à $\lambda=6$, placés dans une étuve à température contrôlée. Les mesures sont réalisées à différentes températures entre 7°C et 62°C. En se basant sur les résultats présentés dans la figure 14, nous avons déterminé un coefficient de correction de 0.95. Il est en accord avec les valeurs de mesurées dans la littérature [21][22][23].

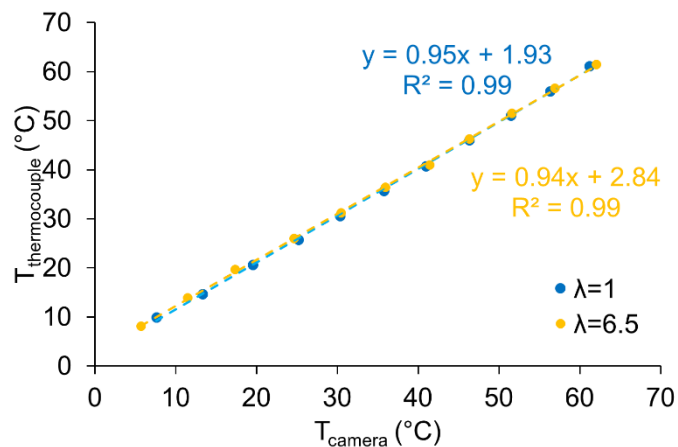


Figure 14 : Température mesurée par le thermocouple en fonction de celle mesurée par la caméra IR pour l'échantillon NR_{S_1.53} non étiré (bleu) et étiré à $\lambda=6.5$ (jaune)

La thermographie est une technique pratique pour étudier la cristallisation dynamique en laboratoire avec un matériel simple comme le thermocouple ou la caméra thermique [24]. Elle n'est cependant pas adaptée pour l'étude de la cristallisation au cours d'essais

en isotherme et ne permet pas d'avoir des informations structurales. Il est donc aussi intéressant d'avoir recours à l'utilisation de la diffusion des RX.

IV. Caractérisation structurale des matériaux au synchrotron

IV.1. Principe de fonctionnement du banc de diffusion des rayons X au synchrotron

Depuis les années 2000, le développement de la diffusion des rayons X in situ au synchrotron a permis de mieux comprendre la corrélation entre le comportement mécanique et la cristallisation du caoutchouc naturel sous déformation. Cette technique consiste à irradier un échantillon avec des photons dont l'énergie (E) peut être calculée à l'aide de la relation de Planck-Einstein suivante :

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (15)$$

Avec $h=6.6 \times 10^{-34}$ J.s la constante de Planck, $c = 3 \times 10^9$ m.s⁻¹ leur vitesse et λ leur longueur d'onde.

Les photons qui rencontrent un élément de volume cristallin sont diffusés dans des directions préférentielles. Les angles séparant le faisceau direct et les rayons diffractés sont liés à la longueur d'onde du faisceau incident et à la distance entre deux plans cristallins par la loi de Bragg :

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (16)$$

Avec d la distance entre deux plan cristallographiques, θ l'angle de Bragg (la moitié de l'angle entre la direction du détecteur et le faisceau incident : voir Figure I.15), n un nombre entier qui indique l'ordre de la diffraction.

Les essais ont été réalisés sur la ligne D2AM de l'European Synchrotron Radiation Facility (ESRF). Le montage utilisé est représenté par le schéma de la Figure 15. Ce banc de diffusion est équipé de deux diodes, la première PM_0 permet de mesurer la quantité de photons qui sortent du tube sous vide et la deuxième PM_1 mesure ceux diffusés à la sortie de l'échantillon. Afin d'éviter de détériorer le détecteur, un filtre en cuivre est placé sur le trajet du faisceau direct. Le reste de la surface du détecteur reçoit les rayons diffractés et diffusés par l'échantillon ainsi que par l'air.

Au cours des essais réalisés, l'énergie du faisceau incident émis a été fixée à 8Kev ce qui correspond à la longueur d'onde du cuivre 1.54 Å. La surface d'irradiation de l'échantillon était d'environ 150*150* μm^2 . Les temps d'acquisition ont été fixés à 500ms pour les études juste après déformation (ce qui correspondait au temps le plus court accessible sur cette ligne), puis ce temps a été étendu à 5 s pour étudier la fin de la cristallisation qui s'étalait sur une centaine de secondes.

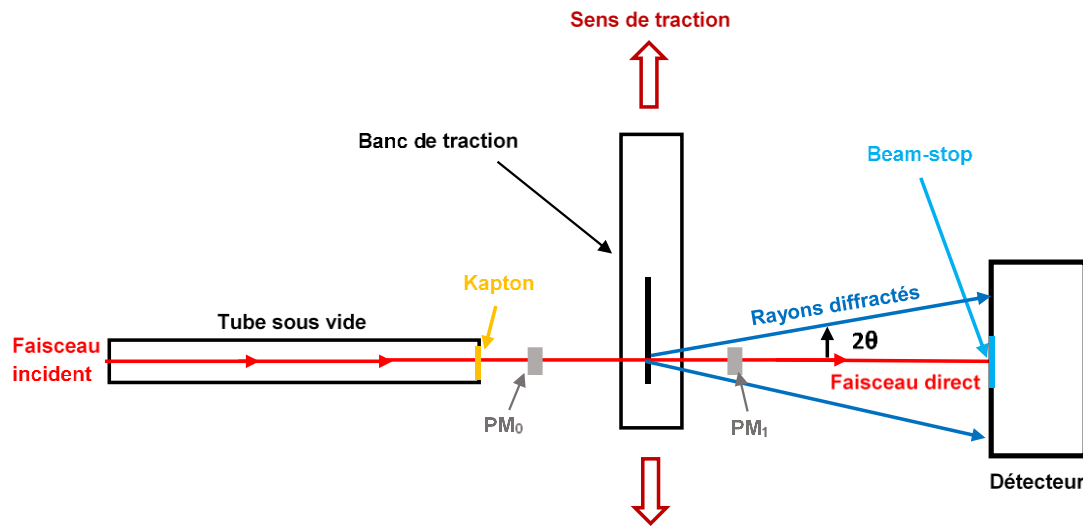


Figure 15 : Schéma du montage utilisé au synchrotron repris de la thèse de N.Candau^[2] et réadapté à notre banc de traction

Une représentation 3D du montage utilisé est illustrée par la Figure 16. Il est composé du même montage que celui décrit précédemment sur la Figure 10 mais avec quelques adaptations techniques nécessaires pour assurer sa stabilité lors des essais réalisés à grande vitesse. Une photo réelle de ce dernier pendant la manipulation est également rajoutée sur la même figure.

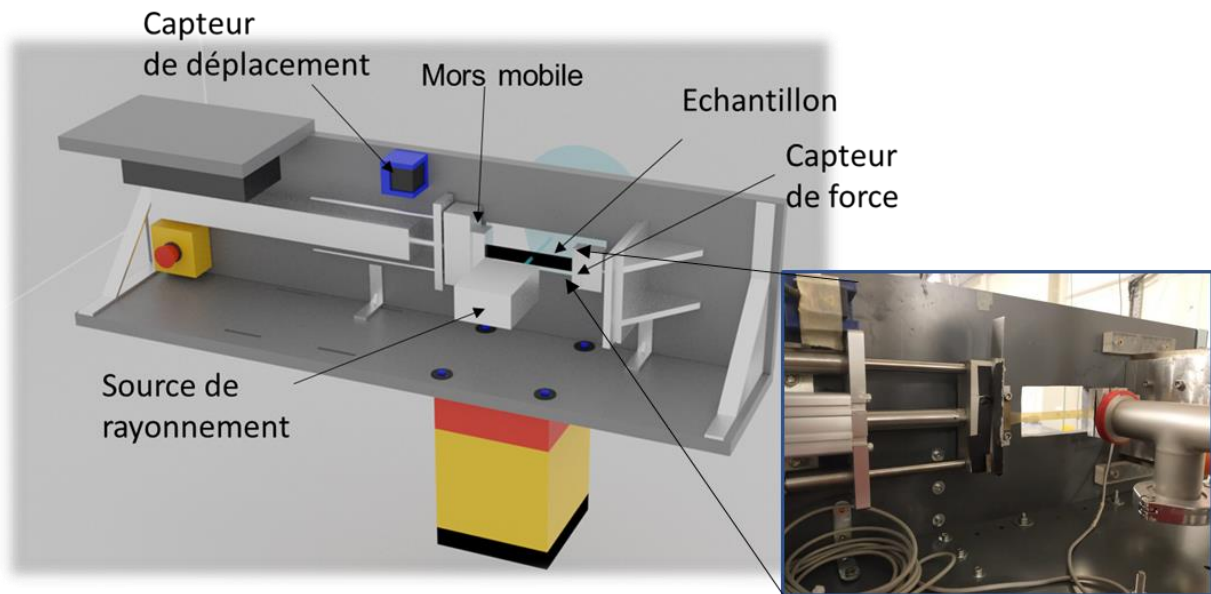


Figure 16 : Banc de traction modifié pour effectuer les manipulations au synchrotron

IV.2. Méthode de traitement des clichés WAXD

Le détecteur utilisé sur la ligne D2AM est constitué d'un assemblage de barrettes de détection. Le contact entre elles n'est pas parfait ce qui crée par conséquent des zones à intensité nulle sur les clichés obtenus (Figure 17). Au début, à $\lambda=1$, seul un halo isotrope est observé sur le cliché de diffusion. Ensuite après étirement à une élongation supérieure à celle nécessaire pour cristalliser, l'intensité du halo amorphe diminue tandis que des tâches de diffraction commencent à apparaître dans des directions préférentielles de l'espace. Ces dernières sont reliées à des familles de plans cristallographiques (200), (120), (210) et (002). Les tâches de diffractions associées aux plans (120) et (200) se situent dans la direction orthogonale à l'axe de traction. Celles associées aux plans (210) et (002) se situent respectivement à 45° et 0° par rapport à l'axe de sollicitation.

Le cliché primaire obtenu est pollué par des signaux parasites issus de la diffusion multiple de l'air et par une partie du faisceau direct. Les corrections nécessaires pour éliminer ces signaux ont directement été faites par les personnes en charge à l'ESRF.

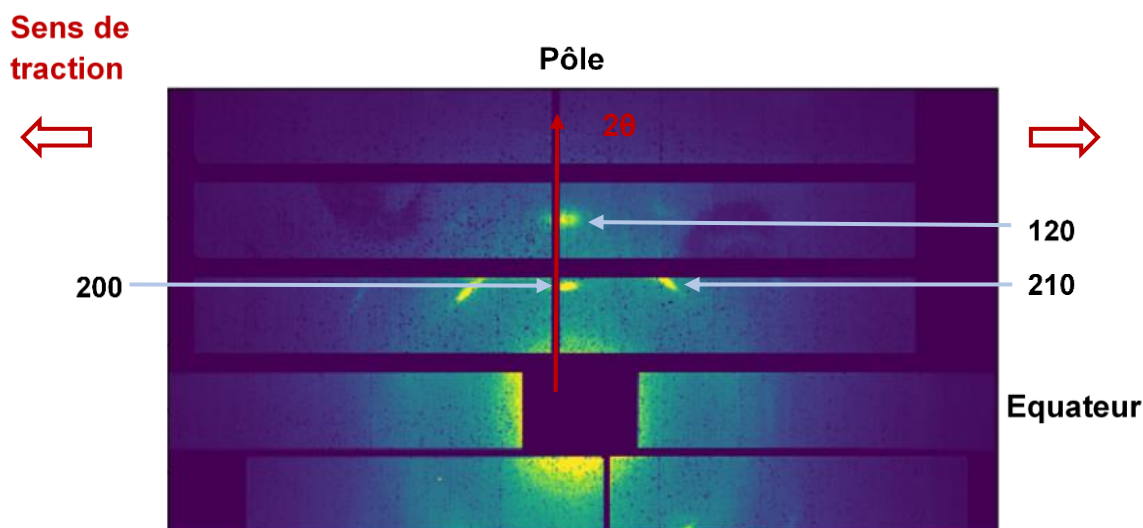


Figure 17 : Projection 2D de l'intensité diffractée par l'échantillon NR_S_1.53 déformé à $\lambda=6$ reconstruit

Afin d'exploiter au mieux les résultats obtenus sur les clichés de diffraction, et en supposant que toute l'intensité atténuée à l'équateur est récupérée au pôle sur les taches de diffusion, chaque cliché a été divisé en 72 secteurs de 5° et seuls deux secteurs au niveau de l'équateur et deux au niveau du pôle ont été intégrés en fonction de l'angle azimutal puis normalisés par l'épaisseur de l'échantillon pour obtenir le diffractogramme présenté sur la Figure 18 en fonction de l'angle 2θ .

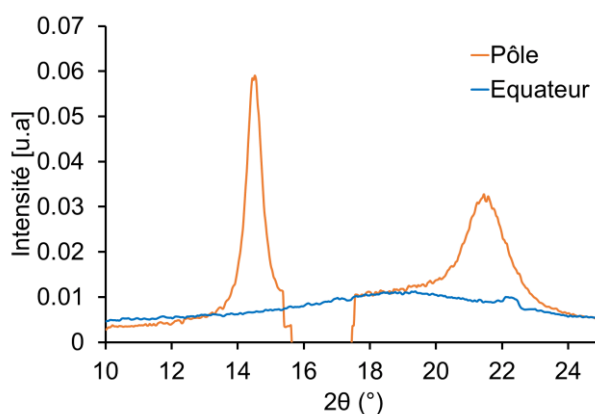


Figure 18 : Intensité diffractée par l'échantillon NR_S_1.53 étiré à $\lambda=6$ corrigée par son épaisseur en fonction de 2θ sur deux secteurs de 5° au pôle et deux autres à l'équateur

Les deux signaux sont ensuite sommés puis une interpolation est réalisée sur l'intervalle de 2θ entre 15° et 17.5° afin de remplacer les valeurs d'intensités nulles (du fait des zones inactives du détecteur). Cette démarche ne permettra pas de

reconstruire un signal parfait néanmoins elle minimise l'erreur commise lors de la déconvolution. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 19.

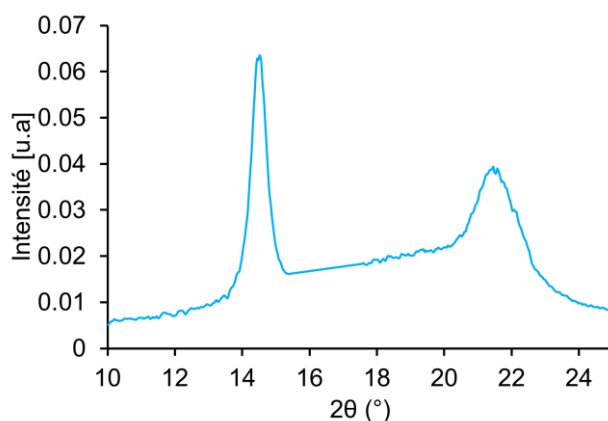


Figure 19 : Diffractogramme obtenu suite à la somme des signaux présentés dans la Figure 18 puis interpolés entre 15° et 17.5°

Finalement ce signal corrigé est déconvolué en utilisant la fonction FitPeak sur MATLAB. Cette dernière offre la possibilité d'utiliser plusieurs types de fonctions de déconvolution classiques comme : Pearson, Lorentzienne, Gaussienne ou une combinaison de ces deux dernières. Les quatre types de fonctions ont été essayées sur un spectre et nous avons choisi finalement la fonction Lorentzienne qui permet de minimiser l'écart entre le fit et les données expérimentales. Un exemple du résultat de la déconvolution est présenté sur la Figure 20.

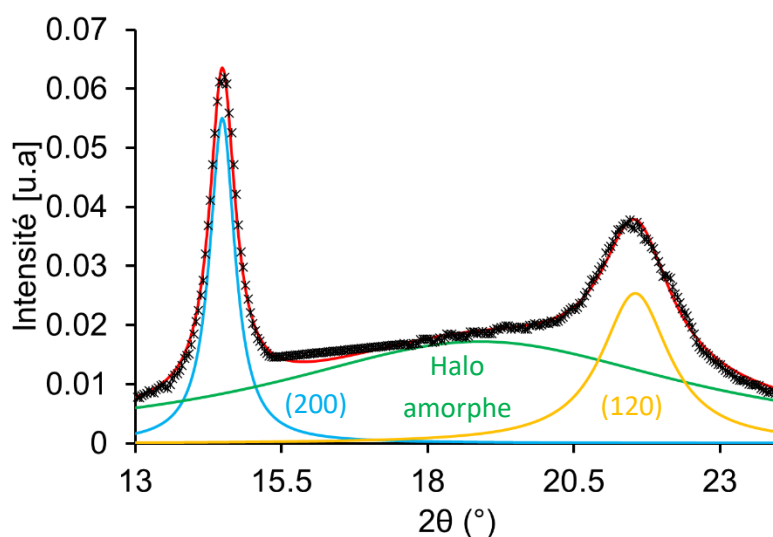


Figure 20 : Exemple de déconvolution des pics cristallins et du halo amorphe du spectre corrigé obtenu sur l'échantillon NR_S_{1.53} étiré à $\lambda=6$

Finalement, un programme MATLAB a été développé afin d'automatiser cette méthode de traitement des données et sortir à chaque itération les positions des pics, leur hauteur, leur largeur à mi-hauteur et leur aire (cf. Tableau 2). Ces derniers serviront par la suite à calculer les paramètres descriptifs de la cristallinité.

Tableau 2 : Exemple des résultats obtenus après la déconvolution de chaque cliché de diffraction à l'aide du programme MATLAB

Position du pic (2θ°)	Hauteur	Largeur à mi-hauteur	Aire
14.49	0.055	0.522	0.043
18.9	0.017	8.590	0.150
21.55	0.025	1.412	0.051

IV.3. Calcul des paramètres descriptifs de la cristallinité

IV.3.a. L'indice de cristallisation

Une des principales informations que l'on souhaite obtenir via la caractérisation par WAXD est le taux de cristallisation. Ce taux représente la fraction volumique de cristaux dans la zone caractérisée. Il est difficile de déterminer sa valeur exacte, c'est pourquoi nous parlerons d'indice de cristallisation, un indicateur qui permet plutôt d'estimer l'évolution de la cristallinité.

Dans la littérature, plusieurs méthodes ont été proposées pour calculer cet indice [26][27][28][29][30][31]. Dans la majorité des études le suivi de l'évolution de l'intensité du pic amorphe a été réalisé via l'équation suivante :

$$\chi = 1 - \frac{I_{\text{amorphe}}^{\lambda}}{I_{\text{amorphe}}^0} \quad (17)$$

Avec $I_{\text{amorphe}}^{\lambda}$ et I_{totale}^0 les intensités diffusées par la phase amorphe de l'échantillon étiré à λ et non étiré ($\lambda=1$) respectivement.

Dans d'autres travaux, les auteurs ont simplement suivi l'évolution de l'intensité du pic le plus intense pour remonter à l'évolution de la cristallinité [32][33][34][35][36]. De même, dans le cadre de notre étude, nous avons choisi de suivre l'intensité du pic (200) après déconvolution au lieu de calculer un indice de cristallisation. Ceci est justifié par le fait que les barrettes présentes sur le détecteur créent le creux observé sur la Figure 18

et malgré la correction réalisée via l'interpolation du signal, la déconvolution reste limitée, ce qui rend difficile la détermination exacte du taux de cristallinité.

IV.3.b. La taille des cristallites

La détermination de la taille des cristaux dans la direction perpendiculaire aux plans (hkl) est possible à partir des paramètres obtenus après la déconvolution du spectre via la formule de Debye Scherrer^[37]:

$$L_{hkl} = \frac{k\lambda}{\beta_{\frac{1}{2}} \cos(\theta_c)} \quad (18)$$

Avec k un coefficient de correction^[30] qui est égale à 0.64 dans le cas de la déconvolution via des fonctions Lorentziennes, λ la longueur d'onde, $\beta_{1/2}$ la largeur à mi-hauteur suivant chaque direction, $2\theta_c$ la valeur de l'angle de Bragg au centre de chacun des pics (200), (120) et du halo amorphe présentés sur la Figure 20 après déconvolution.

V. Conclusion

Dans cette partie "Matériaux et Méthodes d'analyse", nous avons tout d'abord présenté tous les matériaux étudiés dans le cadre de cette thèse. Ensuite, nous avons détaillé les méthodes utilisées pour les caractériser que ce soit du point de vue de leur réticulation (gonflement, RMN), leur cristallisation (par synchrotron) ou leur effet élastocalorique (mesures mécaniques et thermiques). Ces différentes méthodes seront exploitées afin de mieux comprendre le lien entre les paramètres intrinsèques du matériau (taux et type de réticulation), ceux caractéristiques de la sollicitation mécanique (intervalle d'élongation, fréquence de sollicitation...), et la capacité du matériau à cristalliser sous déformation, capacité à laquelle est étroitement liée la réponse élastocalorique.

VI. Références

- [1] Zhong JianXie, Thèse, “Effet élastocalorique dans le caoutchouc naturel,” 2016.
- [2] N. Candau, Thèse, “Compréhension des mécanismes de cristallisation sous tension des élastomères en conditions quasi-statiques et dynamiques,” 2014.
- [3] Y. Ikeda, Y. Yasuda, K. Hijikata, M. Tosaka, and S. Kohjiya, “Comparative study on strain-induced crystallization behavior of peroxide cross-linked and sulfur cross-linked natural rubber,” *Macromolecules*, vol. 41, no. 15, pp. 5876–5884, 2008, doi: 10.1021/ma800144u.
- [4] K. Dušek and M. Dušková-Smrčková, “Network structure formation during crosslinking of organic coating systems,” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 25, no. 9, pp. 1215–1260, 2000, doi: 10.1016/S0079-6700(00)00028-9.
- [5] Estève ERNAULT, “Thermo-oxydation de réseaux époxy/amine,” Institut des sciences et technologies ParisTech, 2016.
- [6] J. T. Sakdapipanich, T. Kowitkeerawut, K. Suchiva, and Y. Tanaka, “Long-Chain Branching and Mechanism Controlling Molecular Weight in Hevea Rubber,” *Rubber Chem. Technol.*, vol. 72, no. 4, pp. 712–720, 1999, doi: 10.5254/1.3538828.
- [7] P. J. Flory and J. Rehner, “Statistical Mechanics of Cross-Linked Polymer Networks I. Rubberlike Elasticity,” *J. Chem. Phys.*, vol. 11, no. 11, pp. 512–520, 1943, doi: 10.1063/1.1723791.
- [8] B. Kim *et al.*, “A comparison among Neo-Hookean model, Mooney-Rivlin model, and Ogden model for chloroprene rubber,” *Int. J. Precis. Eng. Manuf.*, vol. 13, no. 5, pp. 759–764, 2012, doi: 10.1007/s12541-012-0099-y.
- [9] R. F. Boyer and R. L. Miller, “Correlations involving the Mooney—Rivlin C2 constant and the number of chain atoms between physical entanglements, Nc,” *Polymer (Guildf.)*, vol. 28, no. 3, pp. 399–407, 1987, doi: 10.1016/0032-3861(87)90192-3.
- [10] L. M. J-L. Halary and F. Lauprêtre, *Mécanique des matériaux polymères*, 2008.
- [11] V. Sekkar, K. Narayanaswamy, K. J. Scariah, P. R. Nair, K. S. Sastri, and H. G. Ang, “Evaluation by various experimental approaches of the crosslink density of urethane networks based on hydroxyl-terminated polybutadiene,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 103, no. 5, pp. 3129–3133, 2007, doi: 10.1002/app.24751.
- [12] L. R. G. Treloar, “The Elasticity and Related Properties of Rubbers,” *Rubber Chem. Technol.*, vol. 47, no. 3, pp. 625–696, 1974, doi: 10.5254/1.3540456.
- [13] L.R.G. Treolar, *The physics of Rubber Elasticity*. 1975.
- [14] Pierre Pubellier, Thèse, “Influence de charges micrométriques sur le vieillissement de composites à matrice polymère,” 2017.
- [15] K. Saalwachter, “Proton multiple-quantum NMR for the study of chain dynamics

- and structural constraints in polymeric soft materials,” *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.*, vol. 51, no. 1, pp. 1–35, 2007, doi: 10.1016/j.pnmrs.2007.01.001.
- [16] F. Vaca Chávez and K. Saalwächter, “Time-Domain NMR Observation of Entangled Polymer Dynamics: Analytical Theory of Signal Functions,” *Macromolecules*, vol. 44, no. 6, pp. 1560–1569, 2011, doi: 10.1021/ma102571u.
- [17] C. Lorthioir, S. Randriamahefa, and B. Deloche, “Some aspects of the orientational order distribution of flexible chains in a diblock mesophase,” *J. Chem. Phys.*, vol. 139, no. 22, p. 224903, 2013, doi: 10.1063/1.4838375.
- [18] F. Grasland, L. Chazeau, J.-M. Chenal, J. Caillard, and R. Schach, “About the elongation at break of unfilled natural rubber elastomers,” *Polymer (Guildf.)*, vol. 169, pp. 195–206, 2019, doi: 10.1016/j.polymer.2019.02.032.
- [19] L. Mullins and N. R. Tobin, “Stress softening in rubber vulcanizates. Part I. Use of a strain amplification factor to describe the elastic behavior of filler-reinforced vulcanized rubber,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 9, no. 9, pp. 2993–3009, 1965, doi: 10.1002/app.1965.070090906.
- [20] Yukihiro Yoshida, Thèse, “Effet élastocalorique dans le caoutchouc naturel et le terpolymère : mécanismes responsables de la variation de température et bilan énergétique sous déformation,” 2016.
- [21] J. Plagge and M. Klüppel, “Determining strain-induced crystallization of natural rubber composites by combined thermography and stress-strain measurements,” *Polym. Test.*, vol. 66, pp. 87–93, 2018, doi: 10.1016/j.polymertesting.2017.12.021.
- [22] B. Wattrisse, R. Caborgan, J.-M. Muracciole, L. Sabatier, and A. Chrysochoos, “Dissipative and coupling effects accompanying the natural rubber elongation,” pp. 25–31, 2011, doi: 10.1007/978-1-4614-0207-7_4.
- [23] V. Le Saux, Y. Marco, S. Calloch, and P. Charrier, “Contribution of accurate thermal measurements to the characterisation of thermomechanical properties of rubber-like materials,” *Plast. Rubber Compos.*, vol. 41, no. 7, pp. 277–284, 2012, doi: 10.1179/1743289812Y.0000000015.
- [24] J. R. Samaca Martinez, J.-B. Le Cam, X. Balandraud, E. Toussaint, and J. Caillard, “Mechanisms of deformation in crystallizable natural rubber. Part 1: Thermal characterization,” *Polymer (Guildf.)*, vol. 54, no. 11, pp. 2717–2726, 2013, doi: 10.1016/j.polymer.2013.03.011.
- [25] P. Rublon et al., “In situ synchrotron wide-angle X-ray diffraction investigation of fatigue cracks in natural rubber,” *J. Synchrotron Radiat.*, vol. 20, no. 1, pp. 105–109, 2013, doi: 10.1107/S0909049512044457.
- [26] G. Mitchell, “A wide-angle X-ray study of the development of molecular orientation in crosslinked natural rubber,” *Polymer (Guildf.)*, vol. 25, no. 11, pp. 1562–1572, 1984, doi: 10.1016/0032-3861(84)90148-4.
- [27] N. Saintier, G. Cailletaud, and R. Piques, “Cyclic loadings and crystallization of

- natural rubber: An explanation of fatigue crack propagation reinforcement under a positive loading ratio,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 528, no. 3, pp. 1078–1086, 2011, doi: 10.1016/j.msea.2010.09.079.
- [28] J.-M. Chenal, L. Chazeau, L. Guy, Y. Bomal, and C. Gauthier, “Molecular weight between physical entanglements in natural rubber: A critical parameter during strain-induced crystallization,” *Polymer (Guildf)*, vol. 48, no. 4, pp. 1042–1046, 2007, doi: 10.1016/j.polymer.2006.12.031.
- [29] N. Candau et al., “Strain induced crystallization and melting of natural rubber during dynamic cycles,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 17, no. 23, pp. 15331–15338, 2015, doi: 10.1039/C5CP00384A.
- [30] N. Candau et al., “Strain-induced crystallization of natural rubber and cross-link densities heterogeneities,” *Macromolecules*, vol. 47, no. 16, pp. 5815–5824, 2014, doi: 10.1021/ma5006843.
- [31] M. Tosaka, “Strain-Induced Crystallization of Crosslinked Natural Rubber As Revealed by X-ray Diffraction Using Synchrotron Radiation,” *Polym. J.*, vol. 39, no. 12, pp. 1207–1220, 2007, doi: 10.1295/polymj.PJ2007059.
- [32] S. Murakami, K. Senoo, S. Toki, and S. Kohjiya, “Structural development of natural rubber during uniaxial stretching by in situ wide angle X-ray diffraction using a synchrotron radiation,” *Polymer (Guildf)*, vol. 43, no. 7, pp. 2117–2120, 2002, doi: 10.1016/S0032-3861(01)00794-7.
- [33] Y. Kitamura, K. Okada, H. Masunaga, and M. Hikosaka, “Role of strain rate in the strain-induced crystallization (SIC) of natural and synthetic isoprene rubber,” *Polym. J.*, vol. 51, no. 2, pp. 221–226, 2019, doi: 10.1038/s41428-018-0144-5.
- [34] K. Schneider et al., “Investigation of time dependence of dissipation and strain induced crystallization in natural rubber under cyclic and impact loading,” in *Constitutive Models for Rubber X*, CRC Press, pp. 173–177, 2017, doi: 10.1201/9781315223278-30.
- [35] M. Tosaka, S. Kohjiya, Y. Ikeda, S. Toki, and B. S. Hsiao, “Molecular orientation and stress relaxation during strain-induced crystallization of vulcanized natural rubber,” *Polym. J.*, vol. 42, no. 6, pp. 474–481, 2010, doi: 10.1038/pj.2010.22.
- [36] J. I. Langford and A. J. C. Wilson, “Scherrer after sixty years: A survey and some new results in the determination of crystallite size,” *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 11, no. 2, pp. 102–113, 1978, doi: 10.1107/S0021889878012844.
- [37] Pierre Pubellier, Thèse, “Influence de charges micrométriques sur le vieillissement de composites à matrice polymère,” 2018.

CHAPITRE III

Impact de l'échange thermique sur la cinétique de cristallisation du Caoutchouc Naturel

Table des matières

I. Introduction	71
II. Détermination des conditions de déformation isothermes et adiabatiques	72
III. Corrélation entre la cinétique de cristallisation et le temps caractéristique de l'échange thermique.....	74
IV. Discussion.....	88
V. Conclusion	90
VI. Annexes.....	91
VII. Références	94

I. Introduction

Les systèmes de réfrigération solide basés sur l'effet élastocalorique (eC) font intervenir des transitions de phase réversibles induites par l'application d'une contrainte mécanique périodique. Dans le cas du caoutchouc naturel, la transition de phase à l'origine de son effet eC est la cristallisation sous déformation (SIC) qui n'est pas instantanée. La SIC étant un phénomène qui dépend du temps^{[1][2][3]}, le choix de la fréquence de sollicitation est forcément lié à la cinétique de cristallisation d'où la nécessité de l'étudier. Parmi les premières études réalisées sur le sujet, on peut citer celle de Mitchell et Meier^[4] qui a permis de montrer, à partir des mesures thermiques, que la cristallisation du NR commence moins de 50 ms après la déformation adiabatique. Plus récemment ce résultat a été confirmé par Candau et al.^[5], Albouy et al.^[6] en se basant cette fois-ci sur des mesures dynamiques par WAXD. Cette même technique a également permis à plusieurs auteurs de montrer qu'à élongation constante la cinétique de cristallisation peut durer plusieurs dizaines de secondes.^{[1][3][7][8][9]} Cette observation a été expliquée par un mécanisme basé sur la diffusion des chaînes, la nucléation des cristallites et la relaxation de contrainte^[1,2,3].

Les résultats évoqués dans le paragraphe précédent suggèrent que pour maximiser la transition de phase à l'origine de l'effet élastocalorique, il est préférable de réaliser des cycles longs d'au moins une centaine de secondes. Toutefois, d'un point de vue élastocalorique, l'abaissement de la fréquence limite la puissance du système. Augmenter le plus possible la fréquence a donc un intérêt, mais en faisant cela, la cristallisation n'est que partielle et la chaleur qui peut être échangée au cours du cycle entre le système et le milieu environnant, est limitée. En outre, la température moyenne du NR sollicité cycliquement à haute fréquence peut augmenter considérablement à cause de l'auto-échauffement (du fait de la viscoélasticité du matériau)^[5] et atteindre jusqu'à 50°C à 70Hz. D'après la littérature^{[7][10]}, avec une telle augmentation de la température, la fraction cristalline développée à une élongation donnée décroît considérablement. ($\frac{d\chi_c}{dT} = -0.5\%/^{\circ}C$) et limite donc l'effet eC^[7].

De plus, la cinétique de cristallisation sous déformation peut aussi être affectée par la température car elle est pilotée par la vitesse de nucléation^{[3][11][12]} qui elle-même dépend de la barrière énergétique qu'il faut franchir pour créer des nuclei. Cette

dernière décroît avec l'élongation^[13] mais croît avec la température^[3]. En d'autres termes, lorsque le NR est étiré de manière adiabatique à des élongations importantes, la cristallisation est favorisée par les élongations importantes mais l'élévation de la température induite par cette transition de phase (jusqu'à 12°C à $\lambda=6$)^[14] est susceptible de gêner le processus de nucléation tant que la chaleur générée n'a pas été totalement évacuée vers le milieu extérieur. Pour un échantillon d'épaisseur égale à 1 mm étiré dans l'air à $\lambda=6$, le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre thermique est de l'ordre de quelques dizaines de secondes.^[15]

Ainsi, notre objectif dans ce chapitre sera d'étudier la cinétique de cristallisation du caoutchouc naturel sur une centaine de secondes et de répondre, à la lumière de ce qui précède, à la question suivante : dans quelle mesure l'augmentation de la température induite majoritairement par la cristallisation peut gêner sa propre cinétique? Afin d'y parvenir, nous avons caractérisé la cinétique de cristallisation, par synchrotron et par thermographie IR, d'un échantillon NR industriel (NR_{S_1.53}), puis des échantillons NR_{S_1.46} préparés dans le laboratoire ayant différentes épaisseurs (entre 0.13mm et 1.15mm) mais des propriétés intrinsèques identiques pour faire varier uniquement leur facteur de forme et donc leur constante de temps d'échange thermique. Pour maximiser l'effet potentiel de l'élévation de la température au cours de l'essai sur la cinétique de cristallisation, nous allons déformer les matériaux dans des conditions adiabatiques.

II. Détermination des conditions de déformation isothermes et adiabatiques

Pour déterminer les domaines de déformation adiabatiques et isothermes, l'échantillon NR_{S_1.53} a été déformé suivant le programme mécanique précisé dans la Figure 1-a à différentes vitesses de déformation variant de 0.05 s⁻¹ à 16 s⁻¹ pour des élongations allant de $\lambda=1$ à $\lambda=7$. Les profils de variation de température par rapport à l'ambiante (ΔT) correspondants à la plus faible et la plus grande vitesse sont présentés sur la Figure 1.b. L'écart maximal de la température mesuré après la décharge $|\Delta T_2|$ est plus important d'environ 700% à grande vitesse. Ces valeurs $|\Delta T_2|$ sont ensuite tracées sur la Figure 1-c en fonction du temps (t_f) nécessaire pour atteindre l'élongation finale à chaque vitesse. Par ailleurs, ce temps est comparé à τ , la constante caractéristique d'échange thermique, qui représente la durée suffisante pour échanger

63% de la chaleur avec le milieu extérieur (par analogie avec un système de premier ordre).

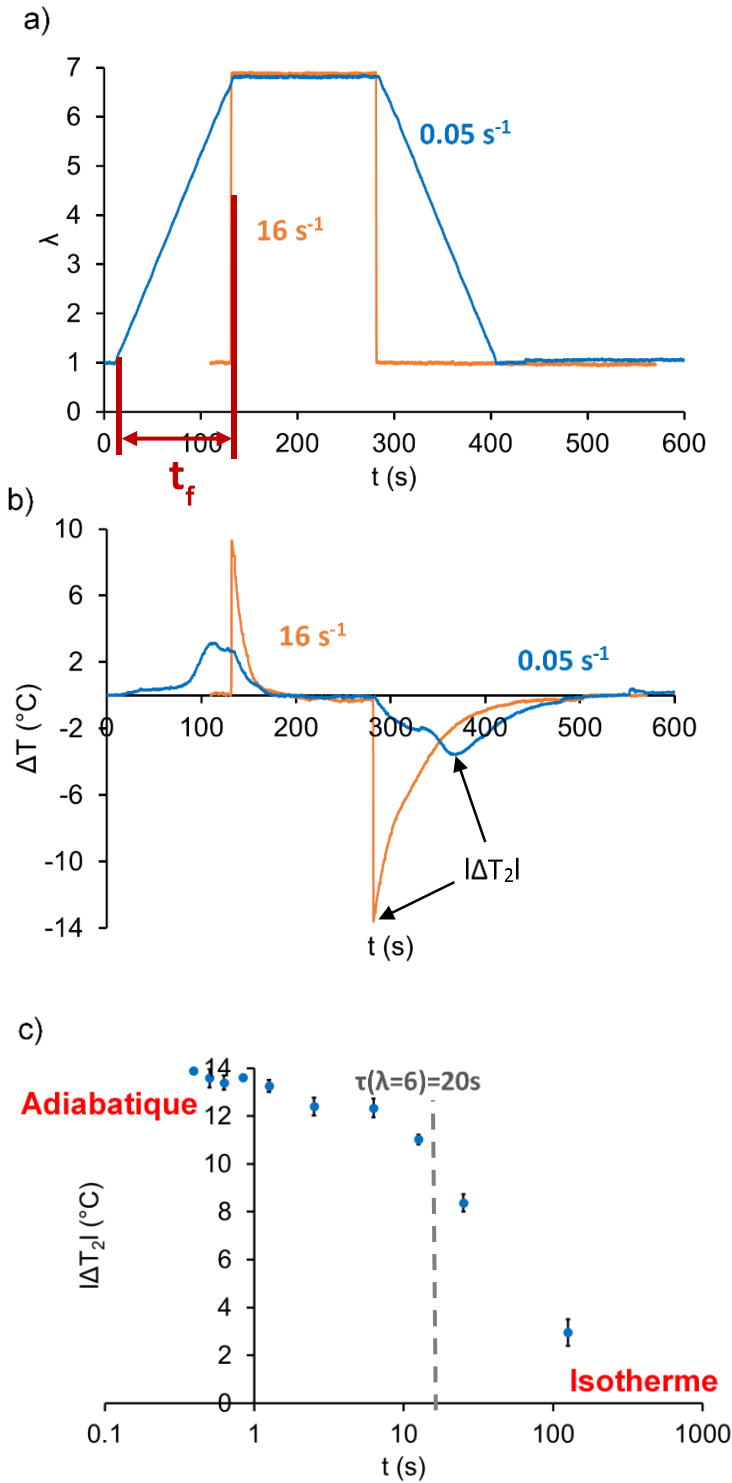


Figure 3 : a) Elongation de l'échantillon $NR_{S_1.53}$ en fonction du temps à différentes vitesses entre 0.05 s^{-1} et 16 s^{-1} (seulement les deux vitesses extrêmes ont été représentées). b) Profils de variation de température correspondants aux mêmes vitesses (0.05 s^{-1} et 16 s^{-1}) .c)

Variation de la température par rapport à l'ambiante après rétraction ($|\Delta T_2|$) en fonction du temps nécessaire pour la déformation à chaque vitesse

Les résultats suggèrent qu'aux temps courts ($t_f \leq 2 \text{ s} \ll \tau$), la variation de la température mesurée durant la décharge est quasi constante ($\approx 13^\circ\text{C}$) (domaine adiabatique). Une fois cette limite de temps dépassée, l'échantillon échange la chaleur avec le milieu extérieur, par conséquent les valeurs de $|\Delta T_2|$ diminuent progressivement jusqu'à atteindre 3°C à $\Delta t_f = 120 \text{ s}$. A des temps de déformation très supérieurs à 5τ , aucune variation de température ne devrait être mesurée indiquant ainsi l'entrée dans le domaine isotherme.

Concernant notre étude, les échantillons seront déformés de manière adiabatique à la plus grande vitesse permise par le montage : $\dot{\lambda} = 16 \text{ s}^{-1}$ qui correspond à un temps maximum de déformation $t_f=400\text{ms}$. Ensuite, nous allons caractériser l'évolution de la cinétique de cristallisation pendant l'échange thermique à différentes élongations finales.

III. Corrélation entre la cinétique de cristallisation et le temps caractéristique de l'échange thermique

Les tests réalisés dans cette partie ont pour objectif de caractériser les réponses thermiques et mécaniques du $\text{NR}_{S_{1.53}}$ ainsi que la cinétique de cristallisation en appliquant les sollicitations présentées sur la Figure 2-a. Tout d'abord, l'échantillon est étiré adiabatiquement à des élongations maximales comprises entre $\lambda=4.5$ et $\lambda=6.5$. Ensuite, il est maintenu à l'élongation maximale pendant un plateau d'environ 250 s pour évacuer la chaleur générée lors de la déformation et permettre à la cinétique de cristallisation d'avoir lieu. Enfin, l'échantillon retourne à son état initial ($\lambda=1$), toujours de manière adiabatique.

La réponse mécanique de chaque cycle est présentée sur la Figure 2-b. Les résultats montrent, tout d'abord, que tous les cycles se superposent au cours de la traction et que la contrainte maximale augmente avec l'élongation finale (1.5 MPa à $\lambda=4.5$ et 2.9 MPa à $\lambda=6.5$). Ensuite, lorsque la cristallisation commence, deux effets antagonistes apparaissent, le premier est la relaxation des parties amorphes des chaînes qui cristallisent et le deuxième est le durcissement causé par l'ajout de contraintes topologiques induites par la cristallisation ^{[16][17]}. A partir de $\lambda=6$, un durcissement

important apparaît. Ce résultat montre qu'aux grandes élongations, malgré les vitesses de sollicitations importantes utilisées dans cette étude, il est encore possible pour la cristallisation d'avoir lieu partiellement pendant la déformation. En effet, d'après la littérature, plus l'élongation est importante plus le temps d'induction est faible [5].

A la fin de la traction adiabatique, l'échantillon est maintenu étiré pendant le plateau, durant cette étape c'est la relaxation des chaînes amorphes induite par la cristallisation^{[16][17]} à élongation fixe (Figure 2.c) qui domine. Ce phénomène est responsable de la chute de contrainte d'environ 30% à $\lambda=4.5$, de 41% à $\lambda=5.5$ et de 26% à $\lambda=6.5$ en 250s. Elle est maximale à $\lambda=5.5$, c'est-à-dire pour une déformation en dessous de laquelle on observe le début du durcissement ($\lambda=6$). La diminution de la relaxation à $\lambda>5.5$ peut être expliquée par le développement d'une super structure^[17] où les cristaux formés piègent les enchevêtrements et gênent leur mouvement empêchant ainsi la relaxation. Les points noirs ajoutés sur la Figure 2.b indiquent la fin de cette phase et le début de la décharge adiabatique. Durant cette dernière, la contrainte chute brutalement et atteint un plateau à 0.5 MPa d'autant plus long que l'élongation finale est élevée.

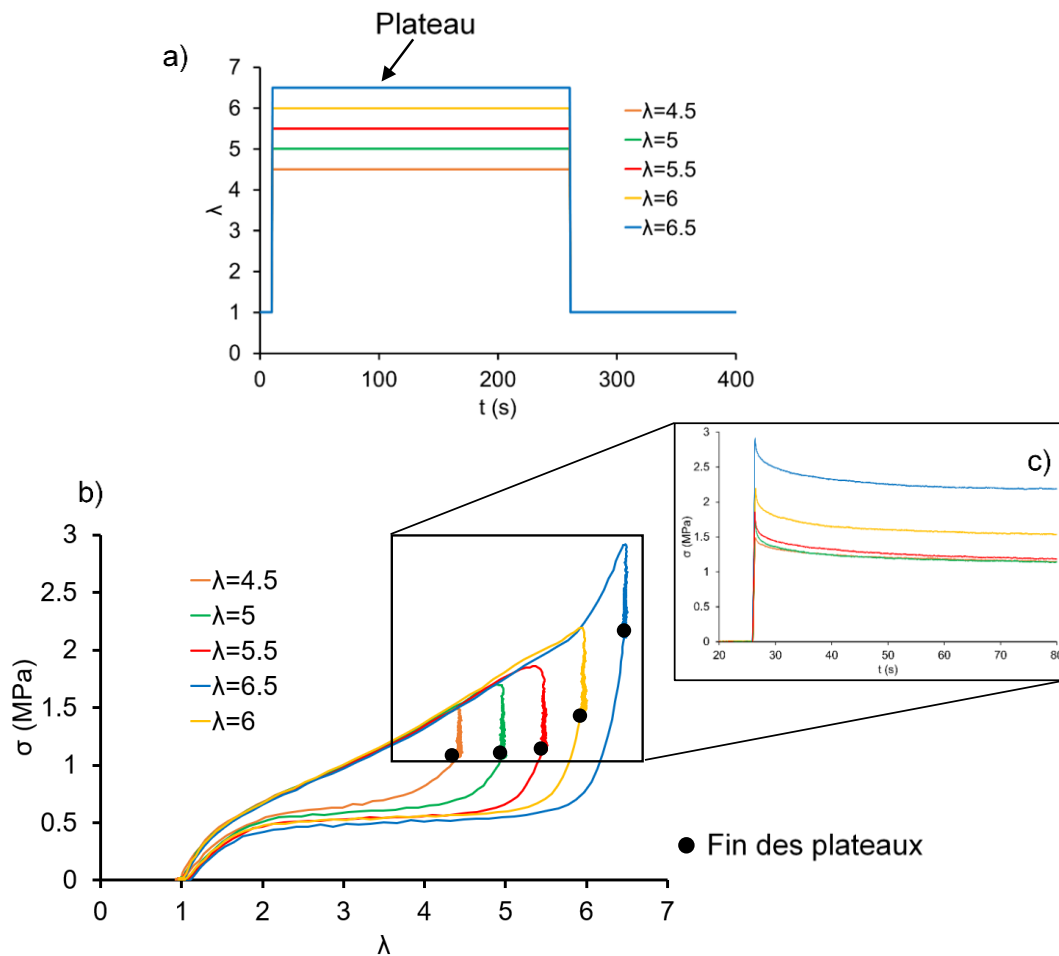


Figure 2 : a) Profils de déformation du $NR_{S_{1.53}}$ à différentes élongations finales entre 4.5 et 6.5. b) Contraintes correspondantes à chaque élongation en fonction de l'élongation. c) Zoom sur les profils de contrainte en fonction du temps aux différentes élongations pendant le début du plateau

Les profils de températures correspondants à ces sollicitations mécaniques sont présentés sur la Figure 4-a. Lorsque l'échantillon $NR_{S_{1.53}}$ est étiré adiabatiquement, sa température augmente d'environ 2.9°C à $\lambda=4.5$ et de 12°C à $\lambda=6.5$. Cette variation de température (ΔT_1) est due à deux phénomènes : l'élasticité entropique d'une part et la cristallisation sous déformation (SIC) d'autre part^[18]. A cause de la cinétique de la SIC, la température de l'échantillon continue à augmenter après être arrivé à l'élongation finale (indiquée sur la Figure 4.b par des étoiles) jusqu'à atteindre un plateau. La longueur de ce dernier dépend de l'échange thermique d'une part et de la chaleur générée par la cristallisation d'autre part. A élongation fixe, ΔT tend vers 0°C à 100 s environ après la déformation. Par la suite, l'échantillon est rétracté adiabatiquement jusqu'à $\lambda=1$ et sa température ΔT_2 chute suite à la fusion

instantanée^[2] des cristaux formés précédemment ainsi que la désorientation des chaînes. La variation de température minimale atteinte lors de ces essais est d'environ $\Delta T_2 = -13.2^\circ\text{C}$ pour l'échantillon qui a été déformé à $\lambda = 6.5$. Finalement, le NR absorbe la chaleur du milieu extérieur afin de retourner de nouveau à la température ambiante.

Par ailleurs, les aires sous les premiers pics (ΔT_1) sont systématiquement plus faibles (à l'élongation maximale λ_{max}) par rapport aux deuxièmes pics $|\Delta T_2|$ (à $\lambda = 1$). Ceci signifie que la cinétique d'échange thermique est différente dans les deux cas. En effet, lorsque l'échantillon est étiré, ses surfaces d'échange ($S(\lambda)$) deviennent plus importantes (schéma de l'échantillon étiré sur la Figure 4.a). Par conséquent, le flux de chaleur échangée par convection (φ) qui est supposé être la contribution de transfert thermique prédominante^{[19][20]}, est plus important à $\lambda_{max} \neq 1$ qu'à $\lambda = 1$:

$$\varphi(t) = h \times S(\lambda(t)) \times \Delta T(t) \quad (1)$$

Avec $S(\lambda) = 2 \times L_0 \times (e_0 + l_0) \times \sqrt{\lambda}$ les surfaces supérieures et inférieures de l'échantillon^[19], L_0 la longueur, l_0 la largeur et e_0 l'épaisseur de l'échantillon (cf. Figure 3), 'h' le coefficient d'échange thermique par convection et ΔT la variation de température mesurée par rapport à l'ambiante.

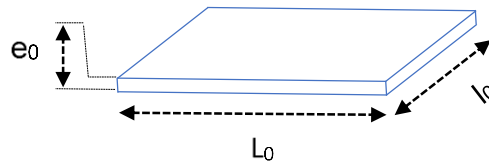


Figure 3 : Schéma d'un échantillon de Caoutchouc Naturel non étiré

Il est possible de déterminer le coefficient d'échange thermique par convection (h), à l'aide de l'équation suivante ^{[19][21]}:

$$h = \frac{\rho \times C_m \times V}{\tau(\lambda) \times S(\lambda)} \quad (2)$$

Avec $\rho = 910 \text{ kg/m}^3$ la masse volumique du caoutchouc naturel^[22], $C_m = 1900 \text{ J/Kg/K}$ sa capacité thermique massique^[4], V le volume de l'échantillon, $S(\lambda)$ les surfaces d'échange par convection de l'échantillon et $\tau(\lambda) = \frac{\tau(\lambda=1)}{\sqrt{\lambda}}$ le temps caractéristique

d'échange thermique^[23] pour un échantillon déformé à λ . La démarche pour déterminer τ ($\lambda=1$) = 45 s à l'état non déformé est expliquée en Annexe 1.

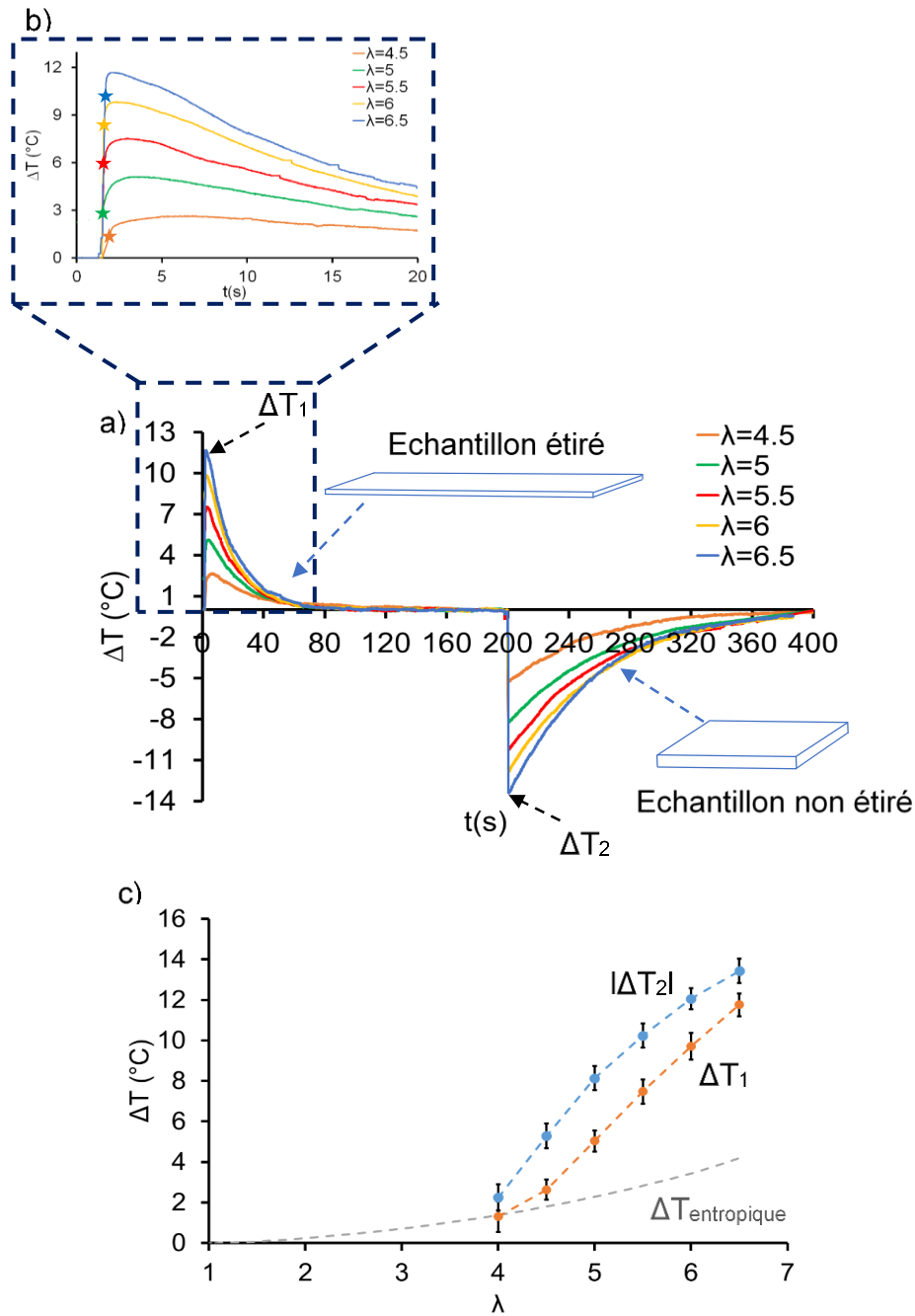


Figure 4 : a) Profils de variation de température à différentes élongations finales entre 4.5 et 6.5. b) Zoom sur la variation de température en fonction du temps, lors de la traction adiabatique à différentes élongations, les étoiles représentent la fin de l'élongation c) Variations de températures adiabatiques après traction (ΔT_1) et après rétraction ($|\Delta T_2|$) (points bleus et oranges respectivement) et la contribution entropique ($\Delta T_{\text{entropique}}$) en traits discontinus

Les mesures de température adiabatiques ΔT_1 et $|\Delta T_2|$ ainsi que la variation de température issue du travail seul (ΔT_e), calculée à l'aide de l'équation (3) [4], ont été ensuite tracées en fonction de l'élongation maximale de chaque essai sur la Figure 4-c :

$$\Delta T_e = \frac{W_{charge}}{\rho \times C_m} \quad (3)$$

Avec W_{charge} le travail fourni au système pendant la déformation, ρ la masse volumique et C_m la capacité thermique massique du matériau.

Les résultats obtenus indiquent une augmentation de ΔT_1 et $|\Delta T_2|$ avec l'élongation. Ces valeurs passent de $\Delta T_1 = 1.3^\circ\text{C}$ et $|\Delta T_2| = 2.2^\circ\text{C}$ pour $\lambda=4$ à $\Delta T_1 = 11.7^\circ\text{C}$ et $|\Delta T_2| = 13.3^\circ\text{C}$ pour $\lambda=6.5$. Cette différence entre les valeurs de variation de la température en charge et en décharge traduit le fait que pendant la rétraction, la quantité de cristallites qui fond est plus importante que celle créée juste après étirement ce qui confirme l'existence d'une cinétique de cristallisation [7][2][24]. Cette dernière est responsable de l'augmentation du taux de cristallinité pendant le plateau à élongation fixe. Afin de suivre son évolution, les indices de cristallisation en fonction du temps ont été calculés à partir du premier principe de la thermodynamique :

$$dU = \delta W + \delta Q \quad (4)$$

Avec U l'énergie interne, W le travail donné au système pendant la déformation et Q la chaleur échangée avec le milieu environnant. Par définition, la variation d'énergie interne est associée à la variation des énergies potentielles et cinétiques microscopiques dues à la déformation de la phase amorphe et à la cristallisation. L'équation précédente devient donc similaire à celle proposée par Plagge et Kluppe[25]:

$$C_m \times \rho \times V \times dT + dU_c = \delta W + \delta Q \quad (5)$$

Avec C_m la capacité thermique massique et ρ la masse volumique supposées invariables avec l'élongation, V le volume de l'échantillon, T la température de l'échantillon, dU_c la variation de l'énergie interne liée à la cristallisation seule. Cette dernière est calculée à l'aide de l'équation suivante :

$$dU_c = -\Delta h_f \times \rho \times V \times d\chi \quad (6)$$

Avec $\Delta h_f = 64\text{J/g}$ la chaleur latente de fusion^{[4][18]} et χ la fraction volumique de cristallites.

L'équation (5) devient alors :

$$C_m \times \rho \times V \times dT - \Delta h_f \times \rho \times V \times d\chi = \delta W + \delta Q \quad (7)$$

La dérivée temporelle de l'équation (7) donne :

$$\sigma(t) \times \frac{d\lambda(t)}{dt} + \varphi(t) = -\Delta h_f \times \rho \times V \times \frac{d\chi(t)}{dt} + C_m \times \rho \times V \times \frac{dT(t)}{dt} \quad (8)$$

Pendant le plateau, l'élongation ne varie pas et donc le travail est nul. Par ailleurs, en remplaçant la chaleur échangée par convection dans l'équation (8), on obtient :

$$-h \times S(\lambda) \times (T(t) - T_{amb}) = \rho \times V \times \left(-\Delta h_f \times \frac{d\chi(t)}{dt} + C_m \times \frac{dT(t)}{dt} \right) \quad (9)$$

Avec h le coefficient de transfert thermique par convection, $S(\lambda)$ la surface d'échange, T et T_{amb} les températures de l'échantillon et de l'environnement respectivement.

Finalement, en intégrant l'équation (9) par rapport au temps, on obtient la relation suivante :

$$\chi(t) - \chi(t_0) = \int_{t_0}^t \frac{C_m}{\tau(\lambda(t)) \times \Delta h_f} (T(t) - T_{amb}) dt + \frac{C_m}{\Delta h_f} (T(t) - T_{\lambda_f}) \quad (10)$$

On considère t_0 le moment où l'élongation finale (λ_f) est atteinte, $\chi(t_0) = \frac{C_m}{h_f} \left(\Delta T_{\lambda_f} - \frac{W_{charge}}{\rho \times C_m} \right)$ la fraction cristalline au même moment^[4], ΔT_{λ_f} la variation de température à la fin de l'élongation et W_{charge} le travail fourni pendant la traction.

L'équation finale qui sera donc utilisée dans la suite de l'étude est la suivante :

$$\chi(t) = \int_{t_0}^t \frac{C_m}{\tau \times \Delta h_f} (T(t) - T_{amb}) dt + \frac{C_m}{\Delta h_f} (T(t) - T_{\lambda_f}) + \frac{C_m}{\Delta h_f} \left(\Delta T_{\lambda_f} - \frac{W_{charge}}{\rho \times C_m} \right) \quad (11)$$

A chaque élongation, la fraction cristalline ($\chi(t)$) a été calculée à l'aide de l'équation (11). Les résultats sont présentés dans la Figure 5. Ces derniers confirment l'augmentation de l'indice de cristallisation à la fin du plateau avec l'élongation finale, il passe de 8% à $\lambda=4.5$ à environ 25% à $\lambda=6.5$. De plus, ils suggèrent qu'aux faibles élongations l'évolution de la cristallinité est plus lente, et peut durer une centaine de

secondes à $\lambda=4.5$ par exemple, tandis qu'à élongations importantes, un plateau est atteint à 70s environ après la déformation adiabatique^[1]. Ce niveau de cristallinité finale atteint à $\lambda=6$ évolue peu pendant 30min après la déformation (cf. Annexe 2). Ce résultat complète alors l'étude réalisée par Brüning et al.^{[1][2]} dans laquelle la stabilisation en cristallinité n'a pas été observée pour les faibles élongations car la durée des acquisitions après la déformation était trop courte.

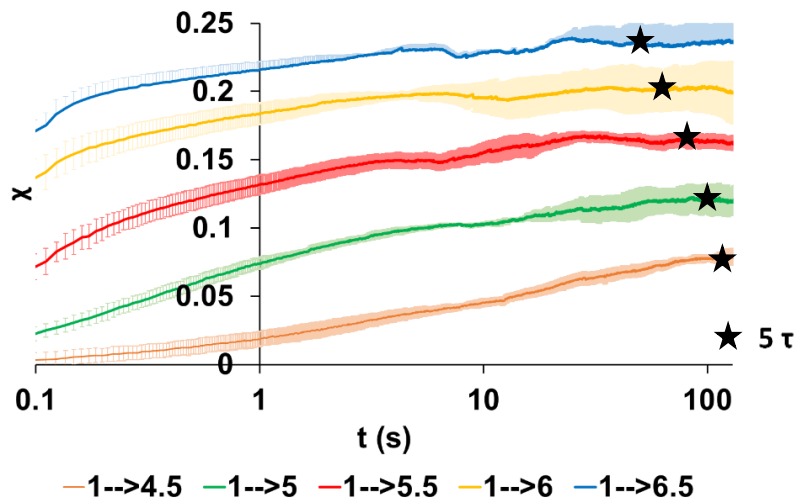


Figure 5 : Evolution de l'indice de cristallisation dans l'échantillon NR_{S-1.53} pendant le plateau en fonction du temps à différentes élongations à partir des mesures thermiques entre $\lambda=4.5$ et $\lambda=6.5$

Cette durée nécessaire pour atteindre le maximum de cristallinité dans la plage de temps étudiée coïncide avec le moment où la variation de température est nulle (à 5τ). Pour vérifier que cette saturation n'est pas tributaire de la méthode utilisée, l'évolution de la cinétique de cristallisation a été caractérisée par WAXD sous synchrotron. L'intensité I_{200} diffractée par les plans (200) pendant le plateau après les tractions adiabatiques a donc été suivie à différentes élongations finales entre 5 et 6.5. Il n'était pas possible de faire de même pour $\lambda=4.5$ à cause du faible niveau de cristallinité atteint qui est difficilement détectable par cette technique. En outre, nous avons choisi de commencer l'échelle de temps à 1s après la déformation au lieu de 0.1 s, à cause des temps d'acquisition des clichés de l'ordre de 500 ms.

Les résultats tracés sur la Figure 6.a confirment à la fois l'augmentation de l'intensité et donc de la fraction cristalline avec l'élongation finale, ainsi que la durée de la cinétique qui s'étale sur une centaine de secondes. Les valeurs finales des intensités

(I_{200}) ont été ensuite tracées en fonction des indices de cristallisation calculés à partir des mesures thermiques (eq. 11) dans la Figure 6.b. Une relation affine est retrouvée entre les deux grandeurs. La valeur de l'ordonnée à l'origine est cependant non nulle probablement parce que le bruit de fond de diffusion continu n'a pas été correctement soustrait aux signaux bruts de diffusion du fait des difficultés de traitement des données détaillées dans la partie 'Matériaux et Méthodes d'analyse'. Cette erreur systématique modifie certes les valeurs des intensités, toutefois elle n'impacte pas leur évolution, ce qui est plus important dans le cadre cette étude.

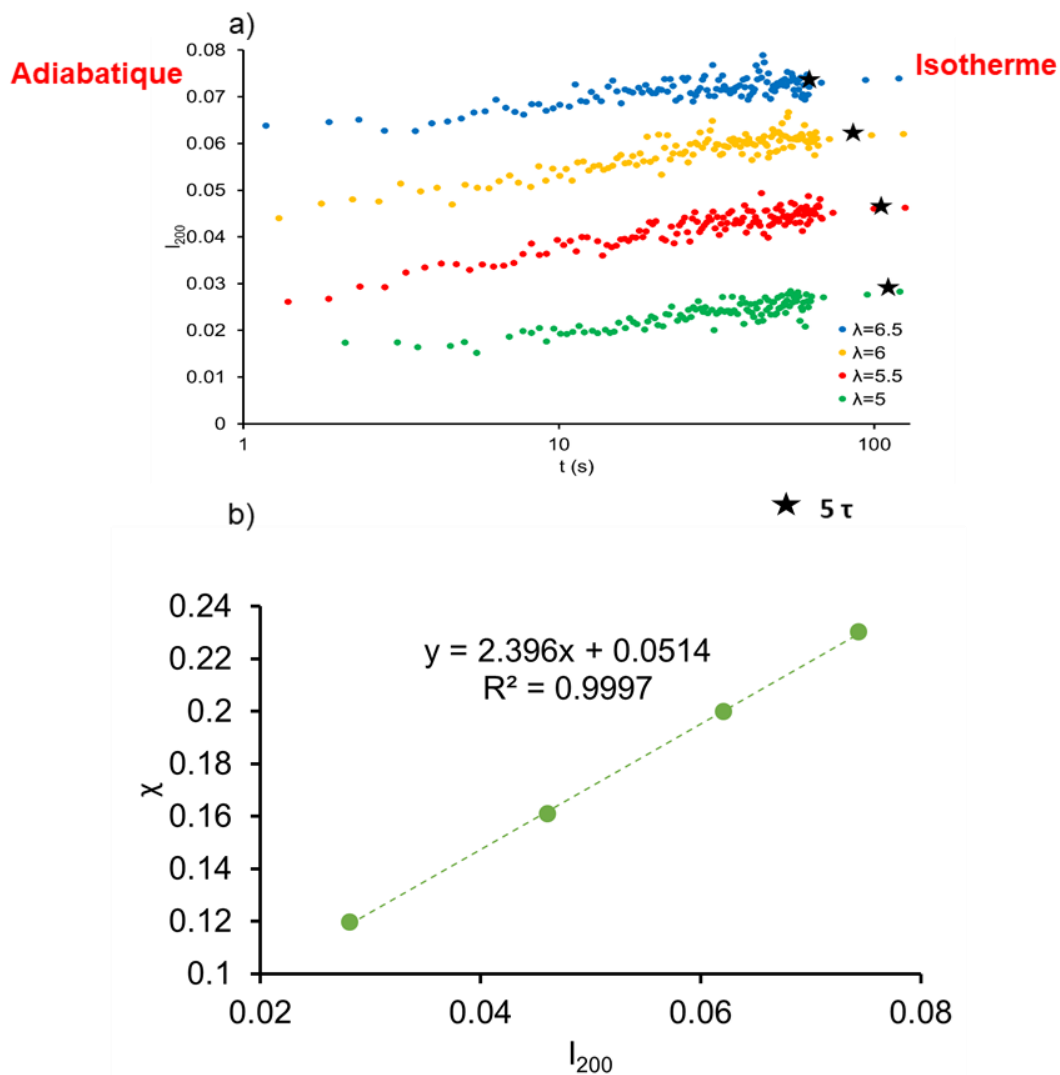


Figure 6 : a) Evolution de l'intensité du pic correspondant au plan cristallographique (200) à chaque élongation en fonction du temps b) Indice de cristallisation calculé via l'équation (11) en fonction de l'intensité du pic de cristallinité (I_{200}) à la fin des plateaux correspondant à chaque élongation

Sur la Figure 6.a, le maximum de cristallinité semble être atteint à peu près au moment même où la chaleur issue de la SIC et de l'élasticité entropique est totalement évacuée (indiquée par les étoiles noires rajoutées sur chaque courbe de la même figure). Ce résultat confirme donc l'existence d'une corrélation étroite entre la cinétique de cristallisation et l'échange thermique que nous allons étudier plus en détail dans la partie suivante.

Des échantillons de caoutchouc naturel (NR_{S_1.46}) d'épaisseurs variant entre 0.13 mm et 1.15 mm ont été préparés afin de faire varier le temps caractéristique de l'échange thermique $\tau(\lambda)$ comme présenté sur la Figure 7. A chaque élongation, la constante est divisée par 10 environ lorsque l'épaisseur passe de 1.15 mm à 0.13 mm.

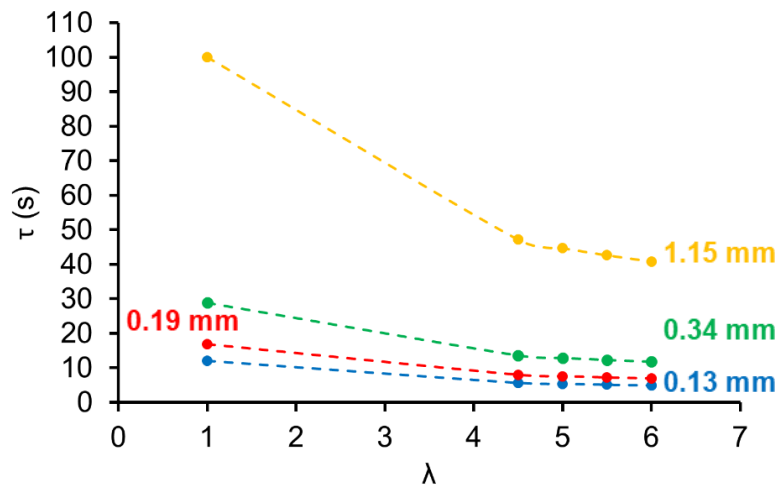


Figure 7 : Constantes d'échange thermique calculées à partir de l'équation $\tau(\lambda) = \frac{\tau(\lambda=1)}{\sqrt{\lambda}}$ pour chaque épaisseur d'échantillon entre 0.13 mm et 1.15 mm à différentes élongations

Dans un premier temps, nous avons comparé les comportements mécaniques ainsi que les intensités du pic associé à la famille de plans (200), obtenus par WAXD au synchrotron sur les deux échantillons d'épaisseur 0.19 mm et 1.15 mm, afin de nous assurer que les propriétés intrinsèques du matériau sont identiques. Les résultats obtenus à $\lambda=6$ (comme exemple) sont présentés sur la Figure 8. Ils confirment qu'à la fin du plateau, les niveaux de contraintes et des intensités diffractées atteints sont les mêmes pour les deux épaisseurs. Cependant, entre 1s et 80s après l'élongation l'échantillon le plus fin relaxe plus rapidement et l'évolution de l'intensité I_{200} est plus rapide que pour l'échantillon épais.

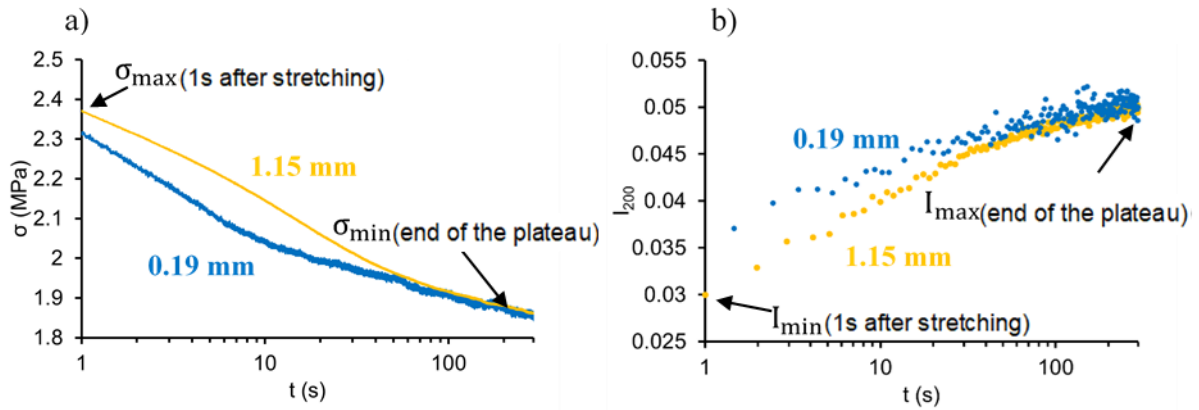


Figure 8: a) Evolution de la contrainte et b) des intensités du pic 200 en fonction du temps pendant le plateau à $\lambda=6$ pour les échantillons NR_{S_1.46} d'épaisseurs 0.19 mm et 1.1 mm .

On observe que la relaxation de contrainte à élongation constante (pendant le plateau) est une fonction décroissante avec le temps, liée à l'augmentation de la cristallinité. Pour suivre son évolution, nous avons calculé le rapport suivant :

$$\frac{\Delta\sigma(t)}{\Delta\sigma_{max}} = \frac{\sigma(t) - \sigma_{min}}{\sigma_{max} - \sigma_{min}} \quad (12)$$

Avec σ_{max} la contrainte maximale atteinte à la fin de la traction, σ_{min} celle à la fin du plateau (cf Figure 9) et $\sigma(t)$ les valeurs de la contrainte tout au long du plateau.

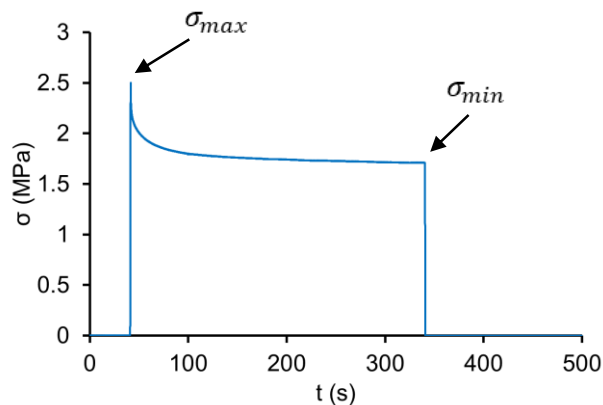


Figure 9: a) Evolution de la contrainte en fonction du temps à $\lambda=6$ pour l'échantillon NR_{S_1.46} d'épaisseur 1.15 mm

La variation de contrainte en fonction du temps pour toutes les épaisseurs à différentes élongations finales entre $\lambda=4.5$ et $\lambda=6$ est présentée sur la Figure 10. A la plus faible élongation, toutes les courbes se superposent, probablement à cause des faibles

niveaux de cristallinité qui ne permettent pas d'atteindre des variations de température importantes (à $\lambda=4.5$ $\Delta T \approx 3^\circ\text{C}$) susceptible de perturber cette cristallisation. Aux élongations plus importantes ($\lambda=6$ par exemple), il est possible de distinguer trois régimes en fonction du temps :

- $0.01 \text{ s} < t < 0.1 \text{ s}$: Dans cet intervalle, quel que soit l'élongation finale, les courbes de contraintes se superposent. Cela montre qu'il n'y a pas d'impact de l'échange thermique sur la relaxation de contrainte.
- $0.1 \text{ s} < t < 80 \text{ s}$: l'échange thermique devient significatif dans cette plage de temps et un écart plus important en contrainte est observé entre la courbe de l'échantillon le plus épais et celle du plus fin. Cette tendance a été également observée sur l'échantillon NR_{S_1.53} à différentes épaisseurs (cf. Annexe 3). En effet, les échantillons les plus épais relaxent plus lentement possiblement à cause d'une cinétique de cristallisation moins rapide. Le plus grand écart (40%) en relatif est observé à 8 s environ après la déformation. Au-delà de 80 s, toutes les courbes se rejoignent indiquant ainsi la fin de l'échange thermique. Toutefois, la contrainte ne semble pas être stabilisée à la fin de l'intervalle de temps étudié, probablement parce que la cristallisation continue à évoluer très lentement sur une durée supérieure à celle de notre étude.^[17] Cela montre que la cinétique de cristallisation n'est pas complètement pilotée par l'échange thermique.

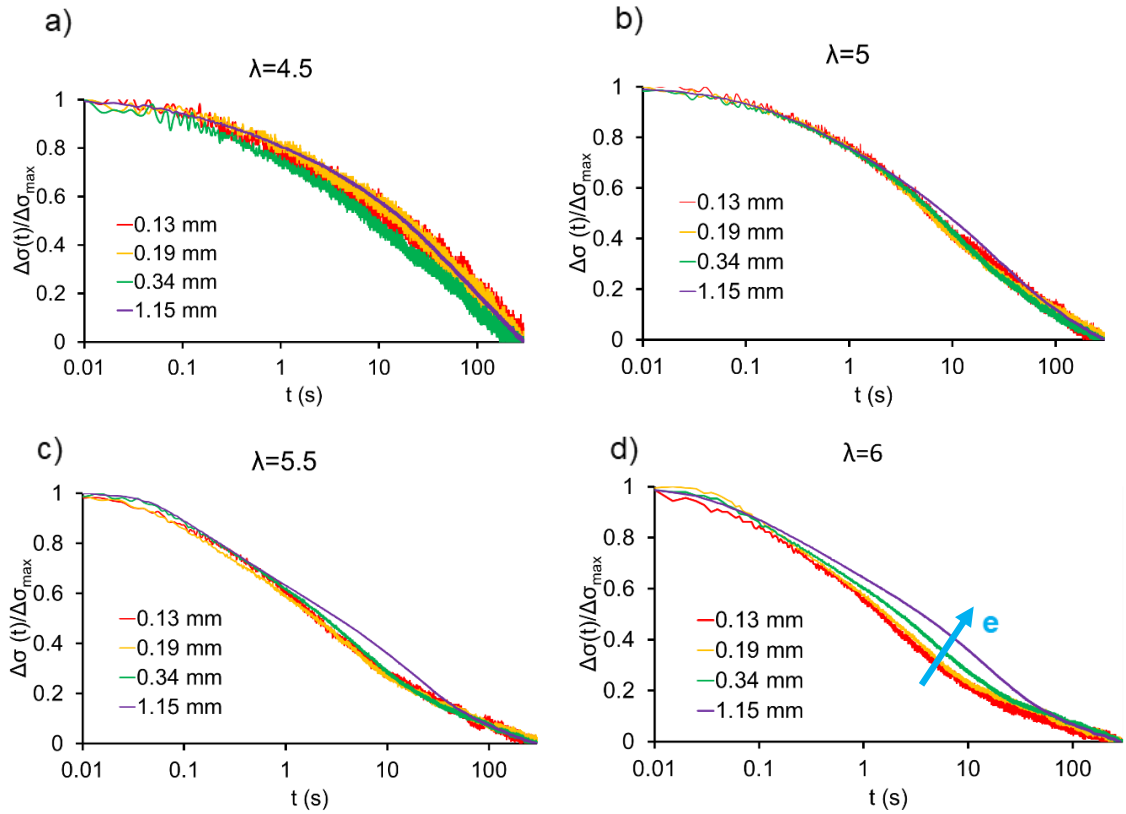


Figure 10 : Evolution de la variation de la contrainte pendant le plateau à $\lambda=4.5$ (a), $\lambda=5$ (b) $\lambda=5.5$ (c) et $\lambda=6$ (d) pour des échantillons à différentes épaisseurs entre 0.13mm et 1.15mm

L'évolution de la contrainte est ensuite comparée à celle de l'intensité du pic 200 qui

est croissante. Pour cela, nous avons calculé $\frac{\Delta I_{200}(t)}{\Delta I_{200\max}} = \frac{I_{\max} - I(t)}{I_{\max} - I_{\min(1s \text{ après la déformation})}}$ que

nous avons comparé sur la même courbe à $\frac{\Delta \sigma(t)}{\Delta \sigma_{\max}} = \frac{\sigma(t) - \sigma_{\min}}{\sigma_{\max(1s \text{ après la déformation})} - \sigma_{\min}}$.

Les grandeurs $\sigma_{\max(1s \text{ après la déformation})}$ et $I_{\min(1s \text{ après la déformation})}$ représentent la contrainte maximale et l'intensité minimale atteintes 1s après la déformation, σ_{\min} et I_{\max} sont la contrainte minimale et l'intensité maximale à la fin du plateau (cf Figure 9 et Figure 11).

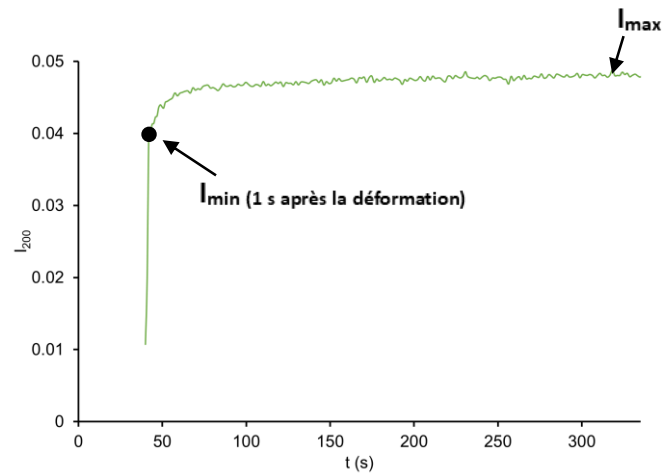


Figure 11 : Evolution de l'intensité du pic 200 en fonction du temps pendant le plateau à $\lambda=6$ dans l'échantillon NR_{S_1.46}

Les résultats de cette comparaison sont présentés dans la figure 12. Ils montrent une bonne corrélation entre l'évolution de la relaxation de contrainte (traits continus) et de l'intensité (carrés) pour les deux épaisseurs étudiées (0.19 mm et 1.15 mm). En outre, ils confirment que la cinétique de cristallisation est plus rapide dans l'échantillon le plus fin. Par conséquent, la chaleur générée majoritairement à cause de la cristallisation dans l'échantillon le plus épais, pourrait retarder significativement la cinétique de cristallisation.

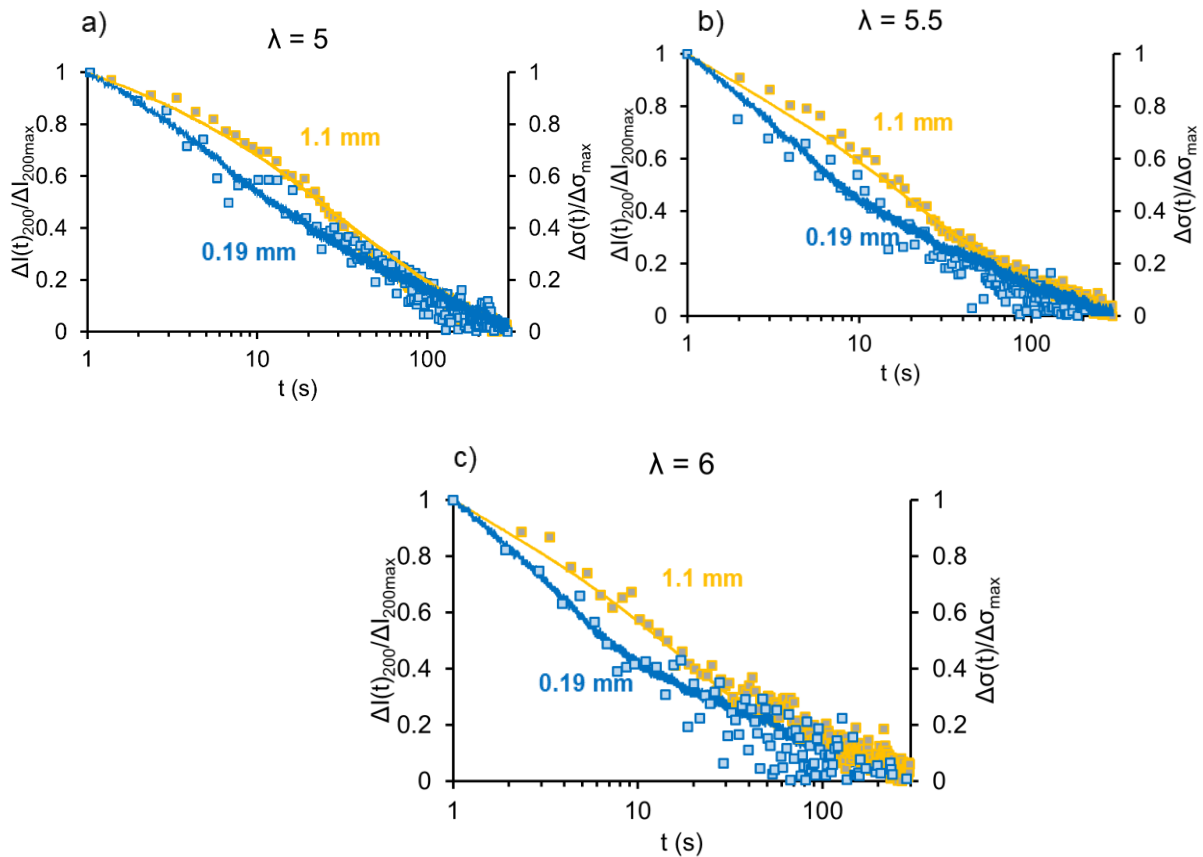


Figure 12 : Evolution de la variation de relaxation de contrainte (traits continus) et d'intensité (carrés) pendant le plateau pour les deux épaisseurs 0.19mm (bleu) et 1.15mm (jaune) à différentes élongations finales : (a) $\lambda=5$, (b) $\lambda=5.5$ et (c) $\lambda=6$

IV. Discussion

En fonction du type de réticulation, le réseau créé dans le caoutchouc naturel peut-être plus ou moins hétérogène. Autrement dit, la taille des chaînes dépendra fortement de la densité de réticulation locale^{[26][27][28]}. Pour cela, Candau et al. ont proposé un modèle qui suggère la présence de plusieurs populations de cristallites, ayant chacune un couple température/élongation de cristallisation différente en fonction de la densité de réticulation locale^[10]. Nous avons donc repris la figure 13 issue de leur étude puis rajouté les niveaux de températures atteints à la fin de chaque élongation adiabatique de notre étude (courbe noire) ainsi que la droite jaune qui représente la température ambiante.

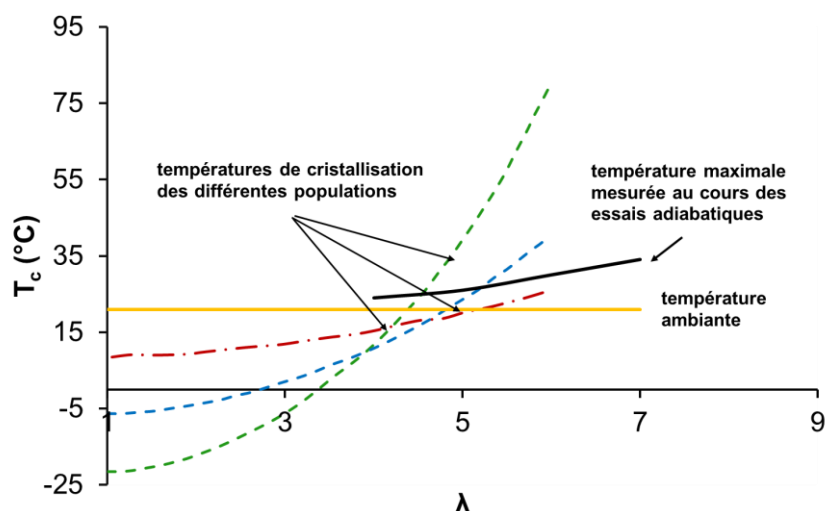


Figure 13 : Température de cristallisation en fonction de l'élongation pour différentes populations : 1^{ère} en traits discontinus verts, 2^{ème} en traits discontinus bleus et la troisième en traits discontinus rouges^[10]

Pour un échantillon étiré à $\lambda=5$ par exemple, la température de cristallisation T_c de la première population de cristallites qui apparaît dans les zones les plus réticulées, est représentée par la courbe verte. Sa présence ne dépend pas de la chaleur générée car sa T_c est plus importante que la valeur de température indiquée par la ligne noire. Par contre, pour la deuxième population, la variation de température atteinte après élongation est supérieure à sa T_c (bleue), ce qui veut dire qu'il faut d'abord évacuer partiellement la chaleur générée pour la voir apparaître. Finalement, en ce qui concerne la troisième population (T_c représentée par la courbe rouge), elle ne cristallise qu'après retour à la température ambiante. La durée de la cinétique de cristallisation est donc prolongée car la vitesse de nucléation est ralentie à cause du temps nécessaire pour diminuer la température locale (abaisser la barrière énergétique de nucléation).

Le schéma présenté dans la Figure 14 permet de suggérer un scénario qui pourrait expliquer la contribution partielle du transfert thermique en plus de la diffusion des chaînes dans la cinétique de cristallisation. Lors de la première étape, l'échantillon de Caoutchouc Naturel, constitué principalement de chaînes entremêlées reliées par des nœuds de réticulation (points noirs) est isotrope. Par la suite, l'échantillon est étiré adiabatiquement à l'élongation finale λ_f ce qui conduit à l'apparition des premières cristallites qui, en plus de l'élasticité entropique, génèrent une chaleur latente qui

empêchera la germination d'autres populations de cristallites. De nouvelles populations apparaissent par la suite au fur et à mesure au cours de l'échange thermique avec le milieu extérieur jusqu'à atteindre la saturation en cristallinité à la fin du plateau (4^{ème} étape).

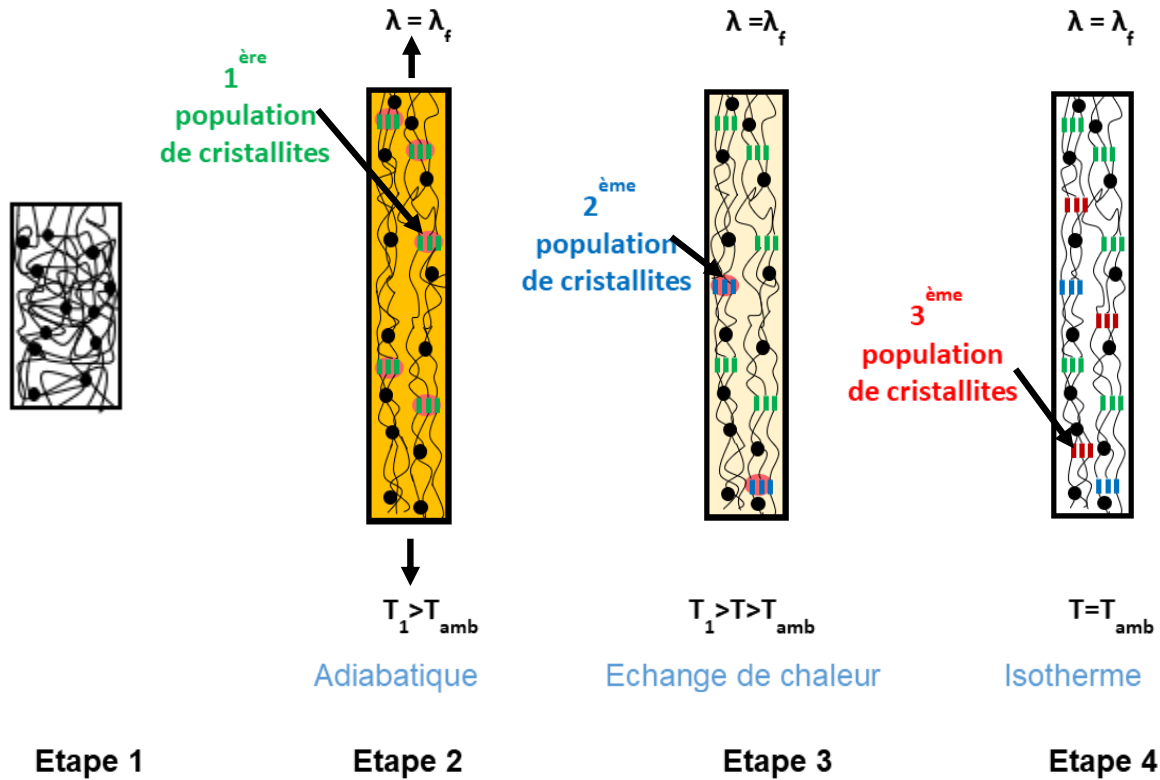


Figure 14 : Schéma qui représente la contribution partielle de l'échange thermique dans la cinétique de cristallisation. La première population à apparaître est la verte, ensuite la bleue puis la rouge.

V. Conclusion

La majorité des modèles qui décrivent la cinétique de cristallisation du NR la relie intégralement à la mobilité des chaînes macromoléculaires, à la nucléation des cristallites et à la relaxation de contrainte sans prendre en compte les variations de température au cours du cycle. Dans ce chapitre, nous avons mis en évidence l'importance de l'évacuation de la chaleur générée majoritairement par la cristallisation sur sa cinétique, ce qui fait de la constante d'échange thermique un paramètre à prendre en compte dans la modélisation de la SIC.

D'un point de vue applicatif, les résultats obtenus suggèrent qu'une amélioration des

propriétés élastocaloriques (accélération de la cinétique de cristallisation) est possible en jouant soit sur l'épaisseur de l'échantillon (la diminuer le plus possible) soit en choisissant un fluide environnant dont le coefficient d'échange thermique par convection est plus important que l'air (fluide utilisé dans cette étude). Cela peut permettre d'augmenter la fréquence de la sollicitation mécanique à appliquer dans un système élastocalorique et donc d'accroître sa puissance.

Finalement, d'un point de vue plus général, l'influence du transfert thermique sur la SIC pourrait également avoir un impact important sur les propriétés mécaniques du caoutchouc naturel et plus particulièrement : sur sa fatigue en milieu marin et sur la cristallisation en front de fissure où les échanges thermiques sont favorisés^{[29][30]}. En effet, dans notre étude nous avons obtenu un facteur 10 sur la constante d'échange thermique en jouant sur la géométrie de l'échantillon. En remplaçant l'air environnant par un fluide tel que l'eau par exemple, on pourrait s'attendre à obtenir un facteur supérieur à 100 et donc à amplifier l'effet observé^[31]. Une des perspectives qui sort du cadre de notre travail, serait donc d'étudier les propriétés mécaniques dynamiques du NR dans différents fluides environnants.

VI. Annexes

Annexe 1

La détermination de la constante d'échange thermique (τ_0) peut être réalisée en ajustant le profil de température juste après rétraction à l'aide de l'équation précisée en rouge sur la Figure 15-b. On obtient alors pour l'échantillon NR_{S_1.53} $\tau_0 = 49$ s. Il est ensuite possible d'utiliser l'équation suivante pour calculer cette constante à différentes elongations^{[23][32]} :

$$\tau(\lambda) = \frac{\tau_0}{\sqrt{\lambda}} \quad (13)$$

Dans cette étude, nous avons choisi de déterminer la constante de temps d'échange thermique à $\lambda=1$, elongation pour laquelle la fusion est instantanée, de manière à s'affranchir de la cinétique de cristallisation.

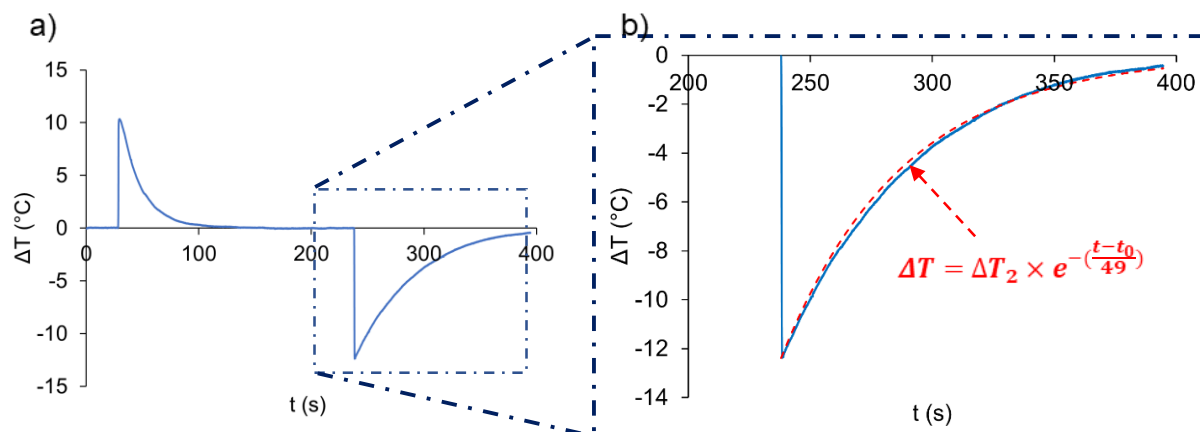


Figure 15 : a) Profil de température correspondant à une déformation adiabatique à $\lambda=6$ suivie d'un plateau à élongation fixe de 200s puis une rétraction adiabatique à $\lambda=1$. b) Résultats expérimentaux de la variation de la température après rétraction (b) (ligne continue) et le fit correspondant (ligne rouge discontinue)

Annexe 2

L'évolution de l'intensité du pic attribué aux plans cristallins (200) a été suivie à deux vitesses de déformation différentes : 0.5 s^{-1} (pendant la déformation entre $\lambda=1$ et $\lambda=6$) et 16 s^{-1} (à élongation constante ($\lambda=6$)). La Figure 16 montre tout d'abord que la cristallinité maximale à $\lambda=6$ évolue peu après 100s pour l'essai réalisé à faible vitesse. Ceci confirme que cette durée est suffisante pour stabiliser la cristallinité. En outre, la comparaison entre les deux courbes entre 0.1s et 23 s permet de confirmer que la fraction cristalline développée à $\lambda=6$, après la déformation adiabatique (16 s^{-1}), est plus importante que celle obtenue pendant l'étirement à faible vitesse jusqu'à la même élongation. Ceci est expliqué par le fait que les macromolécules sont d'autant plus sollicitées que l'élongation est importante induisant ainsi une cinétique de cristallisation plus rapide.

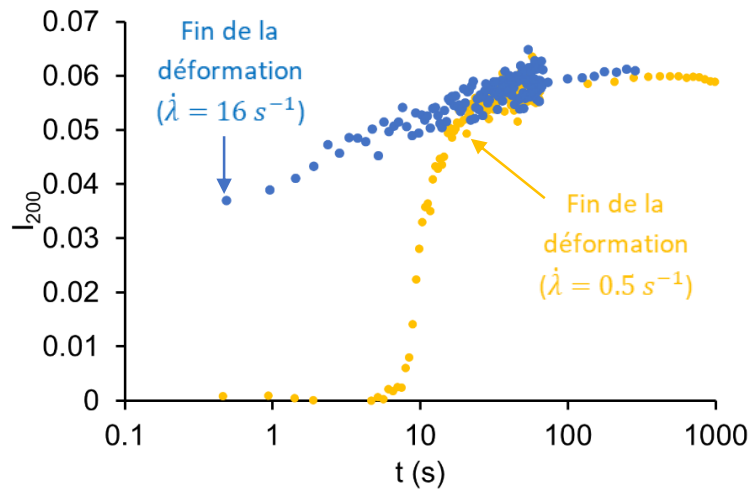


Figure 16: Evolution de l'intensité du pic 200 en fonction du temps pour l'échantillon NR_{S_1.53} étiré jusqu'à $\lambda=6$ à deux vitesses de déformation : 0.5 s^{-1} et 16 s^{-1}

Annexe 3

La Figure 17 illustre la variation de la contrainte en fonction du temps dans trois échantillons industriels à différentes épaisseurs (0.17 mm, 0.37 mm et 0.63 mm). L'échantillon le plus fin relaxe plus rapidement par rapport au plus épais confirmant ainsi les résultats de la Figure 10.

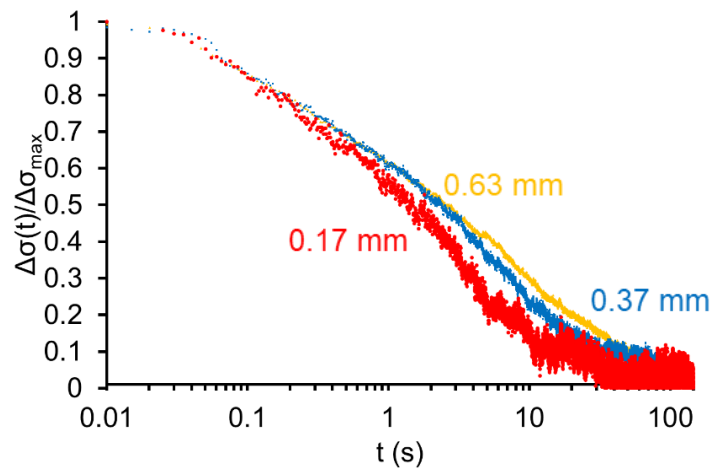


Figure 17 : Evolution de la variation de la contrainte pendant le plateau à $\lambda=6$ pour l'échantillon NR_{S_1.53} à différentes épaisseurs entre 0.17mm et 0.63mm

VII. Références

- [1] K. Brüning, K. Schneider, S. V. Roth, and G. Heinrich, "Kinetics of strain-induced crystallization in natural rubber: A diffusion-controlled rate law," *Polymer (Guildf)*, vol. 72, pp. 52–58, Aug. 2015, doi: 10.1016/j.polymer.2015.07.011.
- [2] K. Brüning, K. Schneider, S. V. Roth, and G. Heinrich, "Kinetics of strain-induced crystallization in natural rubber studied by WAXD: Dynamic and impact tensile experiments," *Macromolecules*, vol. 45, no. 19, pp. 7914–7919, 2012, doi: 10.1021/ma3011476.
- [3] P. Sotta and P.-A. Albouy, "Strain-Induced Crystallization in Natural Rubber: Flory's Theory Revisited," *Macromolecules*, vol. 53, no. 8, pp. 3097–3109, Apr. 2020, doi: 10.1021/acs.macromol.0c00515.
- [4] J. C. Mitchell and D. J. Meier, "Rapid stress-induced crystallization in natural rubber," *J. Polym. Sci. Part A-2 Polym. Phys.*, vol. 6, no. 10, pp. 1689–1703, Oct. 1968, doi: 10.1002/pol.1968.160061001.
- [5] N. Candau *et al.*, "Characteristic time of strain induced crystallization of crosslinked natural rubber," *Polymer*, vol. 53, no. 13, pp. 2540–2543, Jun. 2012, doi: 10.1016/j.polymer.2012.04.027.
- [6] P.-A. Albouy, G. Guillier, D. Petermann, A. Vieyres, O. Sanseau, and P. Sotta, "A stroboscopic X-ray apparatus for the study of the kinetics of strain-induced crystallization in natural rubber," *Polymer*, vol. 53, no. 15, pp. 3313–3324, Jul. 2012, doi: 10.1016/j.polymer.2012.05.042.
- [7] S. Toki *et al.*, "Probing the Nature of Strain-Induced Crystallization in Polyisoprene Rubber by Combined Thermomechanical and In Situ X-ray Diffraction Techniques," *Macromolecules*, vol. 38, no. 16, pp. 7064–7073, Aug. 2005, doi: 10.1021/ma050465f.
- [8] P.-A. Albouy and P. Sotta, "Draw Ratio at the Onset of Strain-Induced Crystallization in Cross-Linked Natural Rubber," *Macromolecules*, vol. 53, no. 3, pp. 992–1000, Feb. 2020, doi: 10.1021/acs.macromol.9b01957.
- [9] M. Tosaka, K. Senoo, K. Sato, M. Noda, and N. Ohta, "Detection of fast and slow crystallization processes in instantaneously-strained samples of cis-1,4-polyisoprene," *Polymer*, vol. 53, no. 3, pp. 864–872, Feb. 2012, doi: 10.1016/j.polymer.2011.12.035.
- [10] N. Candau *et al.*, "Temperature dependence of strain-induced crystallization in natural rubber: On the presence of different crystallite populations," *Polymer*, vol. 60, pp. 115–124, Mar. 2015, doi: 10.1016/j.polymer.2015.01.029.
- [11] B. Zhao *et al.*, "Strain-induced crystallization of natural rubber with high strain rates," *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 50, no. 23, pp. 1630–1637, 2012, doi: 10.1002/polb.23172.
- [12] Y.-L. Loo, R. A. Register, and A. J. Ryan, "Polymer Crystallization in 25-nm Spheres," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 84, no. 18, pp. 4120–4123, May 2000, doi:

10.1103/PhysRevLett.84.4120.

- [13] N. Candau *et al.*, "Influence of strain rate and temperature on the onset of strain induced crystallization in natural rubber," *Eur. Polym. J.*, vol. 64, pp. 244–252, Mar. 2015, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2015.01.008.
- [14] S. L. Dart and E. Guth, "Rise of temperature on fast stretching of butyl rubber," *J. Chem. Phys.*, vol. 13, no. 1, pp. 28–36, 1945, doi: 10.1063/1.1723964.
- [15] Z. Xie, G. Sebald, and D. Guyomar, "Temperature dependence of the elastocaloric effect in natural rubber," *Phys. Lett. A*, vol. 381, no. 25–26, pp. 2112–2116, Jul. 2017, doi: 10.1016/j.physleta.2017.02.014.
- [16] P. J. Flory, "Thermodynamics of Crystallization in High Polymers. I. Crystallization Induced by Stretching," *J. Chem. Phys.*, vol. 15, no. 6, pp. 397–408, Jun. 1947, doi: 10.1063/1.1746537.
- [17] J. Rault, J. Marchal, P. Judeinstein, and P. A. Albouy, "Chain orientation in natural rubber, Part II: 2H-NMR study," *Eur. Phys. J. E*, vol. 21, no. 3, pp. 243–261, 2006, doi: 10.1140/epje/i2006-10064-6.
- [18] Z. Xie, C. Wei, D. Guyomar, and G. Sebald, "Validity of Flory's model for describing equilibrium strain-induced crystallization (SIC) and thermal behavior in natural rubber," *Polymer*, vol. 103, pp. 41–45, 2016, doi: 10.1016/j.polymer.2016.09.038.
- [19] P. H. Mott, C. B. Giller, D. Fragiadakis, D. A. Rosenberg, and C. M. Roland, "Deformation of polyurea: Where does the energy go?," *Polymer (Guildf.)*, vol. 105, pp. 227–233, Nov. 2016, doi: 10.1016/j.polymer.2016.10.029.
- [20] J. B. Le Cam, "Strain-induced crystallization in rubber: A new measurement technique," *Strain*, vol. 54, no. 1, pp. 1–8, 2018, doi: 10.1111/str.12256.
- [21] J. R. Samaca Martinez, J.-B. Le Cam, X. Balandraud, E. Toussaint, and J. Caillard, "Mechanisms of deformation in crystallizable natural rubber. Part 2: Quantitative calorimetric analysis," *Polymer (Guildf.)*, vol. 54, no. 11, pp. 2727–2736, May 2013, doi: 10.1016/j.polymer.2013.03.012.
- [22] L. A. Wood and G. M. Martin, "Compressibility of natural rubber at pressures below 500 kg/cm²," *J. Res. Natl. Bur. Stand. Sect. A Phys. Chem.*, vol. 68A, no. 3, p. 259, May 1964, doi: 10.6028/jres.068A.022.
- [23] J.-B. Le Cam, P.-A. Albouy, and S. Charlès, "Comparison between x-ray diffraction and quantitative surface calorimetry based on infrared thermography to evaluate strain-induced crystallinity in natural rubber," *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 91, no. 4, p. 044902, Apr. 2020, doi: 10.1063/1.5141851.
- [24] F. H. M. Von D. Göritz, "Zustandsänderungen von polymeren Netzwerken bei Orientierung," *Kolloid-Zu. . Z. Polym.*, vol. 251, pp. 892–900, 1973.
- [25] J. Plagge and M. Klüppel, "Determining strain-induced crystallization of natural rubber composites by combined thermography and stress-strain measurements," *Polym. Test.*, vol. 66, pp. 87–93, Apr. 2018, doi:

10.1016/j.polymertesting.2017.12.021.

- [26] Y. Ikeda, Y. Yasuda, K. Hijikata, M. Tosaka, and S. Kohjiya, "Comparative Study on Strain-Induced Crystallization Behavior of Peroxide Cross-Linked and Sulfur Cross-Linked Natural Rubber," *Macromolecules*, vol. 41, no. 15, pp. 5876–5884, Aug. 2008, doi: 10.1021/ma800144u.
- [27] S. Toki and B. S. Hsiao, "Nature of Strain-Induced Structures in Natural and Synthetic Rubbers under Stretching," *Macromolecules*, vol. 36, no. 16, pp. 5915–5917, Aug. 2003, doi: 10.1021/ma034729e.
- [28] J. L. Valentín *et al.*, "Inhomogeneities and Chain Dynamics in Diene Rubbers Vulcanized with Different Cure Systems," *Macromolecules*, vol. 43, no. 9, pp. 4210–4222, May 2010, doi: 10.1021/ma1003437.
- [29] P.-Y. Le Gac, M. Arhant, P. Davies, and A. Muhr, "Fatigue behavior of natural rubber in marine environment: Comparison between air and sea water," *Mater. Des.*, vol. 65, pp. 462–467, Jan. 2015, doi: 10.1016/j.matdes.2014.09.032.
- [30] K. Narynbek Ulu, B. Huneau, P.-Y. Le Gac, and E. Verron, "Fatigue resistance of natural rubber in seawater with comparison to air," *Int. J. Fatigue*, vol. 88, pp. 247–256, Jul. 2016, doi: 10.1016/j.ijfatigue.2016.03.033.
- [31] P. Kosky, R. Balmer, W. Keat, and G. Wise, "Mechanical Engineering," in *Exploring Engineering*, Elsevier, 2021, pp. 317–340.
- [32] N. Candau, E. Vives, A. I. Fernández, and M. L. MasPOCH, "Elastocaloric effect in vulcanized natural rubber and natural/wastes rubber blends," *Polymer*, vol. 236, p. 124309, Nov. 2021, doi: 10.1016/j.polymer.2021.124309.

CHAPITRE IV

Etude de l'effet élastocalorique du NR sous sollicitations cycliques partielles

Table des matières

I. Introduction	98
II. Détermination de l'intervalle d'élongation pour l'étude cyclique partielle .	99
III. Phénomènes intervenant dans la réponse élastocalorique du NR en fonction du type de cycle à $f=0.005\text{Hz}$	103
IV. Evaluation de l'efficacité élastocalorique du NR_{S_1.46} sous déformations cycliques partielles à différentes fréquences	111
V. Conclusion	114
VI. Annexes	115
VII. Références	119

I. Introduction

L'effet élastocalorique (eC) dans les matériaux solides suscite un grand intérêt auprès de la communauté scientifique pour le développement de nouveaux systèmes de réfrigération. Les matériaux les plus utilisés dans ces systèmes sont les alliages à mémoire de forme (SMA) [4][5] et les élastomères dont le caoutchouc naturel (NR) [6][7]. Pour atteindre une même variation de température ($\Delta T = 13^\circ\text{C}$) en conditions adiabatiques, les SMA nécessitent l'application de fortes contraintes mécaniques ($\approx 400 \text{ MPa}$) [8] et de faibles élongations ($\varepsilon = 4 \%$), tandis que le NR doit être déformé jusqu'à $\varepsilon = 600\%$ en appliquant des contraintes de seulement quelques MPa [6][9]. Le fait de nécessiter d'aussi grandes déformations pour le NR peut être un facteur limitant pour deux raisons. La première est l'encombrement du système et la seconde est que le développement de systèmes de réfrigération solide régénératifs (faisant intervenir la circulation d'un fluide) requiert une certaine étanchéité qui est difficile à maintenir pour des élongations importantes [10]. Il est donc important de s'intéresser à l'étude de l'effet élastocalorique dans le NR dans des conditions de déformation partielle.

La réponse élastocalorique dans le caoutchouc naturel provient majoritairement de la cristallisation sous déformation réversible (SIC) [9][11] qui dépend fortement des paramètres du cycle mécanique choisi [12][13][14][15] (Intervalle d'élongation, fréquence, forme du signal mécanique...). Par exemple, l'augmentation de la fréquence de sollicitation entre 10 Hz et 40 Hz à $4 < \lambda < 6$, peut diminuer le taux de cristallisation de 80% [13]. Cette chute drastique, est expliquée d'une part par l'auto-échauffement (augmentation de la température moyenne de l'échantillon avec la fréquence du fait de l'accumulation de la chaleur créée par pertes viscoélastiques [16]) et d'autre part par le temps caractéristique de la cinétique de cristallisation qui est plus long que la période du cycle mécanique. D'après la littérature et les résultats présentés dans le chapitre III, la durée nécessaire pour atteindre le taux de cristallinité final après une déformation adiabatique est de l'ordre de la centaine de secondes et elle est d'autant plus longue que l'élongation finale est faible [17][18].

Malgré le fait que la cristallisation sous élongation (SIC) du NR ait largement été étudiée, les phénomènes qui la régissent n'ont pas été mis en lien direct avec la réponse élastocalorique (eC) sous déformation partielle cyclique. Pour cela, nous

avons réalisé l'étude présentée dans ce chapitre. Nous avons tout d'abord déterminé l'intervalle d'élongation dans lequel l'effet eC du NR est important en comparant les réponses thermiques et mécaniques à différentes élongations. Ensuite, l'évolution de la cristallinité a été suivie à élongation constante via les mesures thermiques pour mettre en perspective la cinétique de la SIC avec la dépendance en fréquence de l'eC. Finalement, une comparaison des réponses eC du NR soumis à différentes formes de sollicitations mécaniques (triangulaire et créneau) en déformation partielle ($\lambda_{\min} > \lambda_c$) a permis de répondre aux questions suivantes :

- Quel est l'impact du type de cycle appliqué sur les réponses thermiques et mécaniques du NR à différentes fréquences entre 0.005 Hz et 1 Hz ?
- Quels phénomènes liés à la cristallisation et à sa cinétique sont importants à prendre en compte lors de l'étude de l'effet élastocalorique dans le caoutchouc naturel sous déformation cyclique partielle ?
- Quelle est l'efficacité maximale envisageable lors de l'utilisation du NR dans des conditions proches de celles d'un système de réfrigération solide ?

II. Détermination de l'intervalle d'élongation pour l'étude cyclique partielle

Dans le but de choisir un intervalle d'élongation qui permet d'avoir une réponse thermique importante, il convient d'abord de déterminer l'élongation à laquelle commence la cristallisation (λ_c). Aux faibles vitesses de déformation, il est possible d'estimer λ_c à partir des mesures mécaniques car cette élongation se caractérise par l'apparition d'un plateau (A- B) sur la courbe contrainte-élongation^[19] (Figure 1.a). Pour cela, il est d'abord nécessaire de tracer le module tangent $E_t = \frac{d\sigma}{d\lambda}$ en fonction de l'élongation (Figure 1.b) puis, de déterminer l'élongation où un premier maximum est atteint aux grandes élongations^[20]. Dans l'exemple présenté, l'allongement de début de cristallisation se situe aux alentours de $\lambda_c=4.4$ (point A), ce qui est en accord avec la littérature^[21]. Après cette phase de début de cristallisation, vient celle du durcissement (B-C) qui se distingue par l'augmentation rapide du module tangent à partir de $\lambda=5.4$.

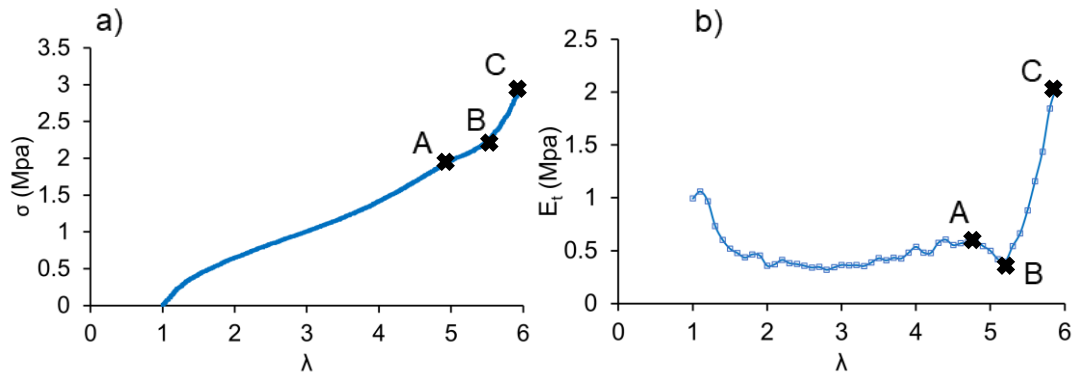


Figure 1 : a) Contrainte et (b) Module tangent (E_t) en fonction de l'élongation pour l'échantillon NR_{S_1.46} déformé à $\dot{\lambda} = 0.05 \text{ s}^{-1}$

Afin d'évaluer la cinétique de cristallisation du NR_{S_1.46}, des essais du même type que ceux réalisés sur le NR_{S_1.53} dans le chapitre précédent ont été refaits en appliquant le programme mécanique rappelé en Annexe 1 (charge adiabatique suivie par un plateau à λ_{max} d'environ 200s et d'une décharge totale jusqu'à $\lambda=1$). L'évolution de la cristallisation déduite avec l'équation (11) du chapitre III précédent à différentes élongations constantes est présentée sur la Figure 2-a. Les indices de cristallisation à 1s après la déformation adiabatique ($\Delta\chi_1$) ainsi que ceux atteints à la fin de chaque plateau ($\Delta\chi_2$), en plus des variations maximales de température après charge (ΔT_1) et décharge ($|\Delta T_2|$), ont été tracés dans la Figure 2-b.

Comme dans le chapitre précédent avec l'échantillon NR_{S_1.53}, les résultats indiquent que la cinétique de cristallisation dure une centaine de secondes après la déformation adiabatique et que les niveaux de cristallinité ainsi que la vitesse de cristallisation augmentent avec l'élongation maximale du cycle. D'après la Figure 2-b, les variations de température ($|\Delta T_2|$) augmentent d'environ 75% lorsque l'élongation maximale passe de $\lambda=4.5$ à $\lambda=6$ ce qui suggère une forte variation de la cristallinité dans cet intervalle. Cette tendance est également confirmée par les valeurs des ($\Delta\chi_2$) qui évoluent de 60% entre $\lambda=5$ et $\lambda=6$. Cela signifie donc, a priori, qu'en cyclique si l'on veut maximiser l'effet eC nous avons intérêt à ce que l'allongement maximum du cycle soit le plus élevé possible.

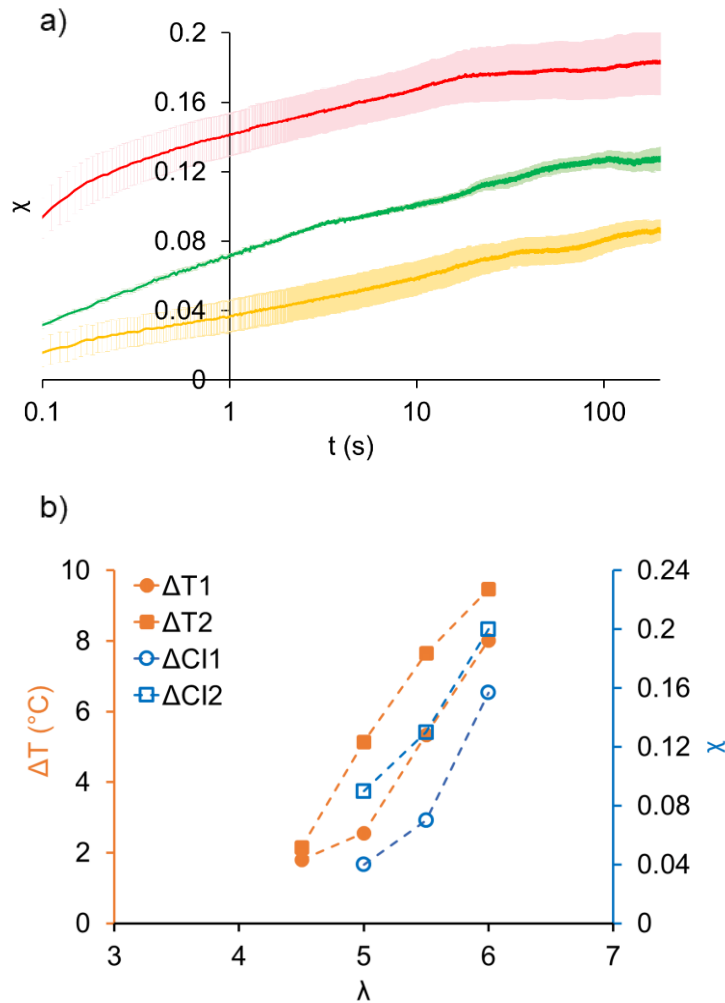


Figure 2: a) Evolution de la cristallinité pendant les plateaux après la déformation adiabatique de l'échantillon NR_{S-1.46} à $\lambda=5$, $\lambda=5.5$ et $\lambda=6$ b) Variations de température adiabatique ΔT (orange) et indices de cristallisation χ (bleu) en fonction de l'élongation maximale. Les cercles représentent les valeurs à la fin de la charge et les carrés celles à la fin des plateaux

Par ailleurs, dans la littérature, il a été montré que la durée de vie du NR est considérablement impactée par l'amplitude de l'intervalle d'élongation du cycle de fatigue^[22]. Par exemple, lorsque le pourcentage d'allongement passe de 25% à 300% autour de $\lambda=3$, le nombre de cycles en fin de vie diminue de 10^7 à 10^4 .^[22] Il faut donc éviter de choisir un intervalle de déformation trop important. En se basant sur cette étude et sur les résultats précédents, l'intervalle $4 < \lambda < 6$ paraît optimal pour étudier l'effet eC sous sollicitation cyclique. Afin de le vérifier, nous avons réalisé les cycles présentés sur la Figure 3.a à $f=0.005\text{Hz}$ à différents intervalles d'élongation ($2 < \lambda < 4$, $3 < \lambda < 5$ et $4 < \lambda < 6$). Les réponses thermiques et mécaniques correspondantes à

l'avant-dernier cycle en conditions stabilisées (Figure 3.b) ont été tracées en fonction du temps (Figure 3.c et Figure 3.d).

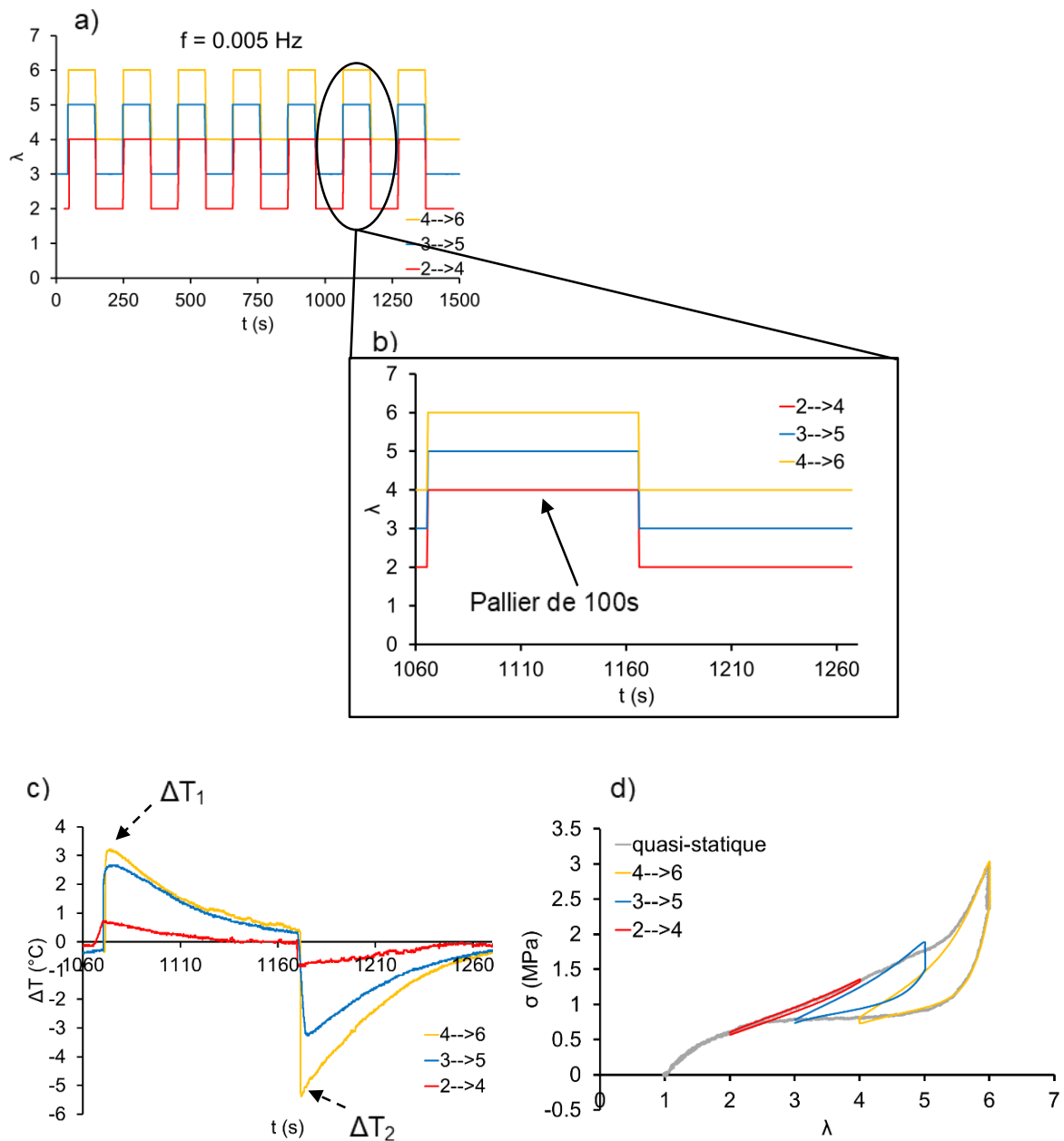


Figure 3: a) Cycles mécaniques réalisés à différents intervalles d'élongation ($2 < \lambda < 4$ (rouge) $3 < \lambda < 5$ (bleu) et $4 < \lambda < 6$ (jaune)) à $f=0.005$ Hz. b) Elongation en fonction du temps, (c) Variations de température et (d) Réponses mécaniques correspondantes à l'avant-dernier cycle. La contrainte en fonction de l'élongation obtenue sous déformation quasi-statique a été rajouté dans la figure (d) pour servir de référence.

Les variations de température correspondantes à ces essais sont présentées sur la Figure 3.c. Elles montrent une augmentation de $|\Delta T_2|$ avec l'élongation moyenne. La valeur maximale atteinte est de l'ordre de 5.4°C pour le cycle $4 < \lambda < 6$, ce qui nous

conforte dans le choix de l'intervalle d'élongation pour notre étude de la réponse élastocalorique.

Les réponses mécaniques présentées sur la Figure 3.d montrent une augmentation des aires des hystérésis mécaniques lorsque la valeur moyenne de l'élongation augmente. Pour le cycle où $2 < \lambda < 4$, les courbes de charge-décharge se superposent à celle de la traction en quasi-statistique. Ce comportement est expliqué par le fait que λ_{\max} est inférieure à λ_c et donc seules la viscoélasticité et la variation de température sont responsables de cette faible hystérésis. Par ailleurs, pour $3 < \lambda < 5$, la contrainte atteinte à l'élongation maximale est un peu plus élevée par rapport au quasi-statique et l'aire de l'hystérésis augmente significativement. Enfin, pour $4 < \lambda < 6$, malgré la vitesse de déformation très élevée, la contrainte mesurée lors du cycle en charge rejoint celle mesurée en quasi-statique pour des élongations proches de $\lambda = 6$. Ces résultats seront discutés plus en détail dans la partie suivante en prenant en compte les différents aspects de la SIC (Cinétique, effet mémoire^[23], relaxation des portions amorphes des chaînes cristallisantes...).

III. Détermination des phénomènes intervenant dans la réponse élastocalorique du NR en fonction du type de cycle à $f=0.005\text{Hz}$

Pour améliorer la réponse élastocalorique du NR sollicité entre les limites d'élongation déterminées précédemment ($4 < \lambda < 6$), nous pouvons jouer sur la nature du cycle et la fréquence de déformation. Ainsi, nous nous sommes concentrés sur l'analyse des réponses thermiques et mécaniques suite à deux types de sollicitations extrêmes (créneau et triangulaire) à $f=0.005\text{ Hz}$ (Figure 4. a) . Le choix de la fréquence est justifié par le fait que le temps nécessaire pour une cristallisation stabilisée à $\lambda=6$ nécessite une centaine de secondes, c'est-à-dire $\frac{T}{2}$. Par ailleurs, les deux formes de signaux étudiés permettent des conditions de déformation et donc de cristallisation très différentes.

Il est important de noter qu'avant de commencer chaque cyclage de l'échantillon, ce dernier est étiré à $\dot{\lambda} = 0.23\text{ s}^{-1}$ de $\lambda=1$ à $\lambda_{\min}=4$ puis maintenu à cette élongation pendant environ 200s pour évacuer toute la chaleur générée.

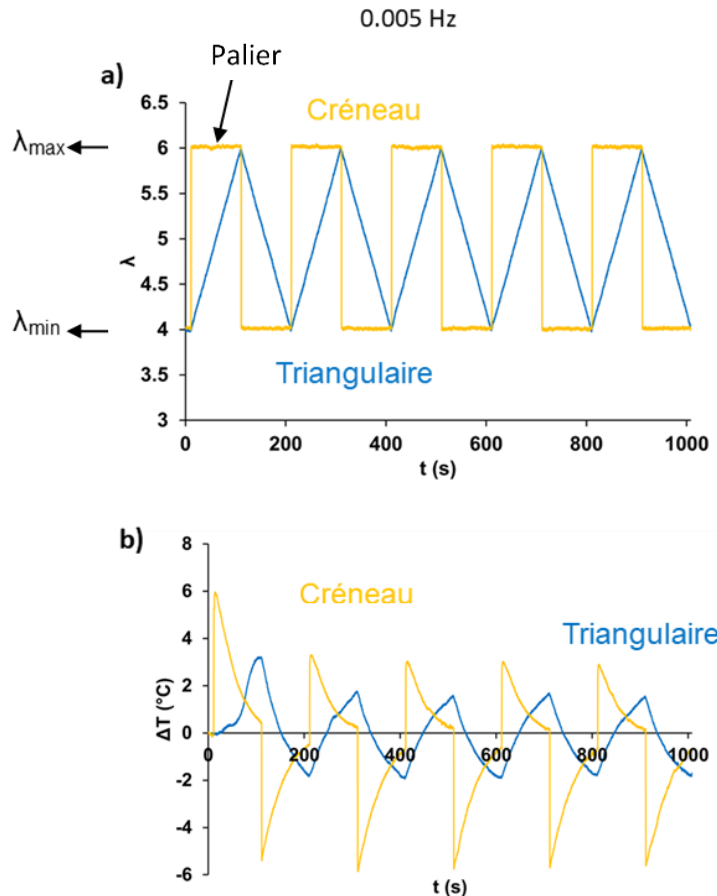


Figure 4: a) Elongation en fonction du temps entre $\lambda=4$ et $\lambda=6$ en triangulaire (bleu) et en créneau (jaune) à $f=0.005$ Hz. b) Les variations de température en fonction du temps correspondantes à chaque type de cycle à la même fréquence

Les réponses thermiques correspondantes à chaque type de cycle sont présentées sur la Figure 4.b. Tout d'abord, les résultats montrent que les variations de température du matériau, dans le cas du triangulaire où l'échange thermique se fait pendant la déformation, sont toujours plus faibles que dans le cas du créneau où les cycles de charge-décharge sont adiabatiques. De plus, quel que soit le type de cycle, les variations de température après l'étirement (ΔT_1) sont plus élevées lors du premier cycle par rapport aux cycles suivants. Afin de mieux comprendre l'origine derrière ce comportement particulier, il est important d'étudier la réponse mécanique du premier et dernier cycle de chaque sollicitation.

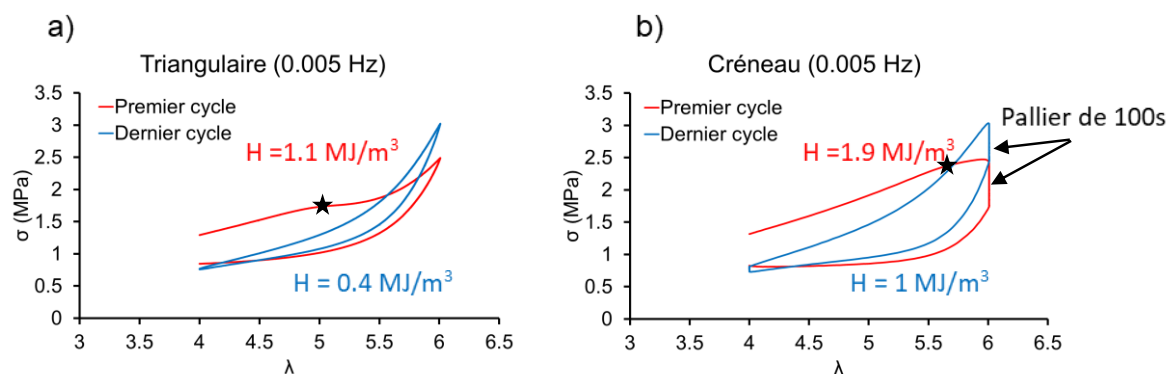


Figure 5: Contraintes en fonction de l'élongation à 0.005 Hz entre $\lambda=4$ et $\lambda=6$ lors du premier et dernier cycle en triangulaire (a) et créneau (b)

Sur la Figure 5.a (en triangulaire), le début du plateau qui caractérise la cristallisation apparaît sur le premier cycle à $\lambda=5$ (indiqué par l'étoile sur la même figure). La fraction cristalline croît ensuite avec l'élongation. Entre $\lambda=5.5$ et $\lambda=6$, les interactions entre les cristallites développées induisent une augmentation plus rapide de la contrainte (durcissement)^{[24][25][26]}. Pendant la décharge, une partie des cristallites fond tandis que l'autre partie reste stable à $\lambda=4$ car l'élongation de fusion complète des cristaux n'est pas franchie ($\lambda_m \approx 3$)^[27]. Cette fusion partielle induit une relaxation des chaînes amorphes^[28], ce qui explique donc la différence entre la valeur de la contrainte au début et à la fin du premier cycle. En étirant de nouveau l'échantillon entre $\lambda=4$ et $\lambda=6$, la nucléation est facilitée. Par conséquent, la fraction cristalline atteinte à $\lambda=6$ est plus importante et la contrainte plus élevée.

Deux différences essentielles existent entre les réponses mécaniques en créneau et en triangulaire (cf. Figures 5 a et b). La première concerne le décalage de l'élongation de début de cristallisation à une déformation plus grande ($\lambda=5.6$ désignée par une étoile sur la Figure 5.b) car la vitesse de déformation plus importante en créneau ne laisse pas assez de temps à la cristallisation pour se développer pendant la traction avant d'atteindre $\lambda=5.6$. Et la deuxième est la grande relaxation observée pendant le palier (à $\lambda_{max}=6$) du fait de l'augmentation de la fraction cristalline à élongation constante. Ce comportement particulier contribue fortement à l'augmentation de l'aire de l'hystérésis en créneau (1.9 MJ/m^3) par rapport au triangulaire (1.1 MJ/m^3). La même tendance est observée lors de la comparaison des aires des hystérésis des deux derniers cycles de chaque type de sollicitation (voir annexe 2-a).

La comparaison du premier cycle avec le cycle stabilisé de chaque sollicitation montre une diminution de l'aire de l'hystérésis d'environ 33% en triangulaire et 56% en créneau. Une explication possible à cela est que la fraction de cristaux, générés et fondus, décroît après le premier cycle.

Afin de vérifier cette hypothèse, le cycle précisé dans la Figure 6.a (similaire à celui étudié par N. Candau et al.^[23]) a été réalisé à $\dot{\lambda} = 0.2 \text{ s}^{-1}$. Cette vitesse est choisie de telle sorte qu'elle ne soit ni trop faible, pour éviter d'être en conditions isothermes (mesures de températures nécessaires pour le suivi de la cristallinité), ni trop élevée pour garantir une bonne synchronisation entre les mesures thermiques et mécaniques.

Les réponses mécaniques ainsi que les indices de cristallisation (déterminés via l'éq (8) du chapitre III) correspondants aux cycles de 1 à 4 de la Figure 7.a sont présentés dans les Figures 7.b et 7.c respectivement. L'évolution de la contrainte confirme le comportement observé auparavant dans la Figure 5.a que ce soit en ce qui concerne l'augmentation de σ_{\max} ou la diminution de l'aire de l'hystérésis après le premier cycle. Par ailleurs, le suivi de l'indice de cristallisation suggère une évolution assez particulière. Au début de la charge, la valeur de la cristallinité est légèrement négative entre $\lambda=3$ et $\lambda=5$. Ceci pourrait être dû à la fois aux erreurs expérimentales et au fait que l'on considère que la capacité thermique massique, l'enthalpie de fusion et la masse volumique du NR ne varient pas avec l'élongation. Une forte augmentation de la cristallinité est ensuite observée entre $\lambda=5$ et $\lambda=6$ ($\Delta\chi= 16\%$). Ces résultats sont en accord avec ceux calculés à l'aide de la méthode proposée par Lecam^[35]. Puis, lors du premier retour à $\lambda=4$, la valeur de l'indice de cristallisation chute à 7% et continue à osciller entre ces deux valeurs (9% et 17%) pendant les deuxièmes et troisièmes cycles ($4 < \lambda < 6$). Enfin, lors du dernier cycle, χ diminue jusqu'à atteindre une valeur nulle à $\lambda=3$ traduisant ainsi la fusion complète de toute la fraction cristalline. Cette diminution de l'aire de l'hystérésis de cristallinité est causée par un phénomène particulier appelé l'effet mémoire, il a déjà été observé auparavant par N. Candau et al. via des mesures WAXD^[23]. Les auteurs de ce travail l'ont expliqué par la capacité des chaînes à garder en mémoire leur dernière configuration (étirée) lors du retour de $\lambda=6$ à $\lambda=4$ tant que l'élongation de fusion ($\lambda_m=3$) n'est pas atteinte ce qui facilite ensuite la nucléation.

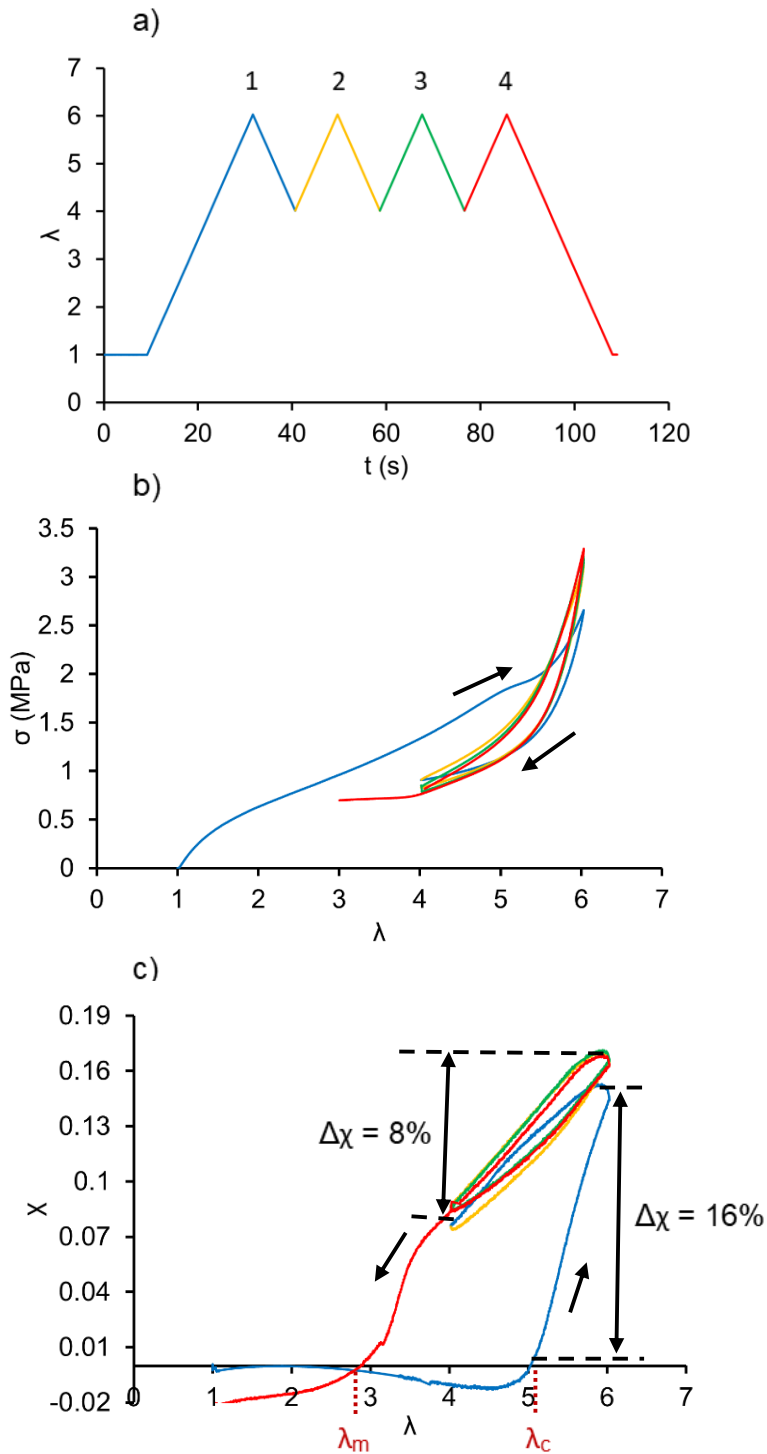


Figure 6: (a) Elongation en fonction du temps à $\dot{\lambda} = 0.2 \text{ s}^{-1}$. (b) Contraintes et (c) Indice de cristallisation (χ) correspondants aux cycles de 1 à 4

Les résultats obtenus dans cette partie confirment que deux phénomènes sont importants lors de l'étude de l'effet élastocalorique dans le NR sous déformation partielle. Le premier est la SIC qui conditionne le choix de la fréquence de sollicitation

à cause de sa cinétique et qui peut influencer considérablement l'hystérésis mécanique en fonction du moment où elle a lieu (pendant ou après la déformation). Le deuxième est l'effet mémoire qui existe quel que soit le type de cycle tant que $\lambda_{\min} > \lambda_m$. Il est responsable de la chute de ΔT mesurée ainsi que de l'hystérésis mécanique à cause de la diminution de la fraction cristalline mise en jeu après le premier cycle. L'effet élastocalorique dépend donc plus de l'effet mémoire que du taux de cristallisation maximal pouvant être atteint.

Dans la suite, nous allons étudier l'impact de ces phénomènes mis en évidence à 0.005 Hz, à des fréquences plus importantes utilisées généralement dans des applications élastocaloriques (0.1 Hz)^[10]. Les mêmes types de sollicitations cycliques présentés dans la Figure 4.a ont été appliqués au NR_{S_1.46} à des fréquences qui varient entre 0.001Hz et 1Hz. Ensuite, les réponses thermiques ainsi que les hystérésis mécaniques ont été analysées en fonction de la fréquence. Il est important de noter que les variations de température $|\Delta T|$ sont mesurées différemment en fonction du type de cycle (cf. Annexe 3) :

- En créneau : elles correspondent à l'écart de température entre la fin du plateau (en fonction de la fréquence, $T_{\text{fin_de_plateau}}$ peut être supérieure à T_{ambiante}) et la fin de la décharge.
- En triangulaire : elles correspondent à l'écart en température crête à crête, c'est-à-dire entre la fin de la charge et la fin de la décharge.

La Figure 7 montre que quel que soit la fréquence de sollicitation, les réponses thermiques, représentées par des traits continus, sont toujours plus importantes en créneau qu'en triangulaire. Cet écart entre les deux types de cycles s'estompe à haute fréquence car la durée du plateau en créneau diminue à tel point que les deux signaux deviennent presque similaires. Par ailleurs, les résultats montrent que $|\Delta T|$ dans le cas du triangulaire est presque stable autour de la valeur 3.5°C pour 0.005 Hz < f < 1 Hz. Ceci peut être expliqué par l'existence d'un équilibre thermique entre la chaleur générée par la cristallisation et celle échangée à chaque fréquence. A une fréquence plus faible (f=0.001 Hz), la variation de température mesurée est d'environ 1°C seulement (cf. Annexe 4) ce qui suggère que l'échange thermique l'emporte.

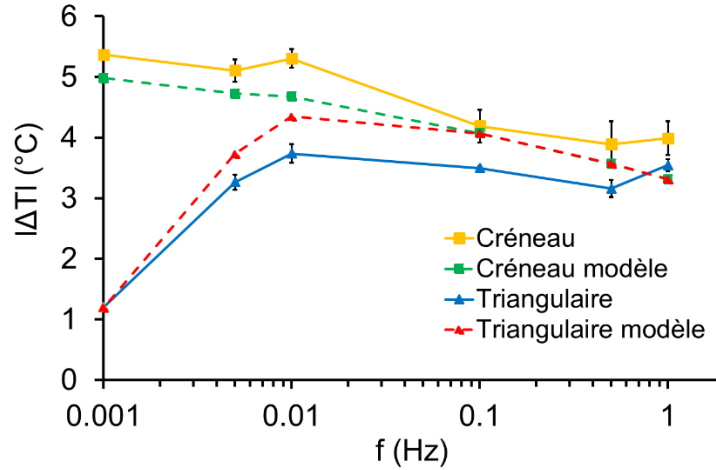


Figure 7 : Variations de température mesurées (traits continus) et calculées à partir du modèle (traits discontinus) détaillé dans l'annexe 5, en triangulaire et en créneau entre $\lambda=4$ et $\lambda=6$ en fonction de la fréquence

Le modèle suivant, détaillé dans l'Annexe 5, a été proposé pour prédire la variation de température ($\Delta T_{\text{triangulaire_modèle}}$ et $\Delta T_{\text{créneau_modèle}}$) à partir des variations de cristallinité et des conditions d'échange thermique à différentes fréquences pour les deux types de sollicitations :

$$\Delta T_{\text{triangulaire_modèle}} = \frac{\omega \times (\Delta h_f \times \rho \times \Delta \chi(f) + W_{\lambda_{\max}})}{\rho C_m \times \sqrt{\frac{1}{\tau^2} + \omega^2}} \quad (1)$$

Et

$$\Delta T_{\text{créneau_modèle}} = \frac{\Delta h_f \times \Delta \chi(f) \times \rho + W_{\max}}{\rho \times C_m} \quad (2)$$

Avec Δh_f la chaleur latente de fusion, ρ la masse volumique, C_m la capacité thermique massique, V le volume de l'échantillon, W_{\max} le travail fournit au matériau pendant toute la phase d'étirement, τ la constante caractéristique du temps d'échange thermique, T la période du cycle et $\Delta \chi(f)$ la variation de cristallinité à une fréquence donnée. Cette dernière est déterminée à partir de l'évolution de la fraction cristalline au cours du temps à élongation constante, après une déformation adiabatique entre $\lambda=4$ et $\lambda=6$ (cf. Figure 8). En d'autres termes, la variation de cristallinité à chaque fréquence (f) est supposée correspondre à $\Delta \chi$ à $t = \frac{T}{2} = \frac{1}{2f}$.

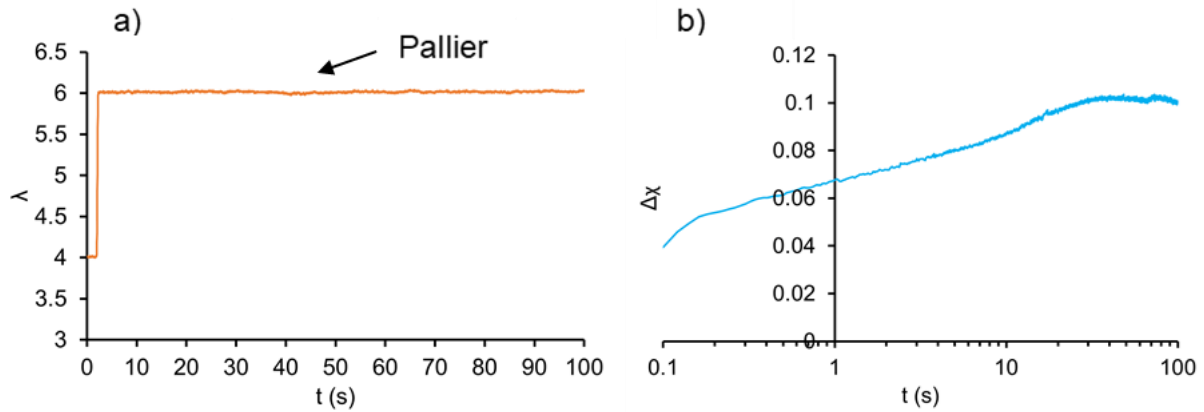


Figure 8 : a) Elongation de l'échantillon $NR_{S_{1.46}}$ entre $\lambda=4$ et $\lambda=6$ en fonction du temps. b) Evolution de la variation de cristallinité pendant le pallier

Les résultats du modèle ($\Delta T_{\text{triang_modèle}}$ et $\Delta T_{\text{créneau_modèle}}$) sont présentés sur la Figure 7 en traits discontinus. Ils sont globalement en accord avec les mesures expérimentales en créneau et en triangulaire. Néanmoins, les écarts observés entre les valeurs de $|\Delta T|_{\text{triangulaire}}$ et $|\Delta T|_{\text{triangulaire_modèle}}$ sont probablement dus à la surestimation des valeurs de $\Delta\chi(f)$. En effet, nous avons vu préalablement que la cinétique de cristallisation est plus rapide quand λ augmente. En triangulaire, le temps passé à l'élongation maximale $\lambda=6$ au cours d'un cycle est plus faible qu'en créneau et donc la fraction cristalline atteinte à la fin de la charge doit être inférieure à celle extraite de la Figure 8.b (cf Annexe 2 du chapitre III).

L'évolution de l'aire de l'hystérésis (ΔW) en fonction de la fréquence en créneau et en triangulaire est présentée sur la Figure 9. A $f=1$ Hz, les aires des hystérésis sont presque égales (voir signaux bruts sur Annexe 2-b). Toutefois, en diminuant la fréquence à $f=0.005$ Hz, ΔW augmente d'environ 140% en triangulaire et de 300% en créneau. Généralement, les auteurs attribuent l'aire de l'hystérésis à la SIC lorsque les essais sont réalisés à de faibles vitesses de déformation ($\approx 10^{-4} \text{ s}^{-1}$) [25][27][29] entre $\lambda=1$ et $\lambda_{\text{maximale}} > \lambda_c$. Ils considèrent alors que les effets viscoélastiques (i.e Contraintes topologiques créés par les nœuds d'enchevêtrements que les chaînes doivent contourner afin d'assurer le mouvement de diffusion^[30]) et la dissipation thermique (responsable de l'hystérésis même dans les matériaux purement élastiques) sont négligeables^[29]. Ce type de conditions correspondrait dans notre étude aux essais triangulaires réalisés à basses fréquences. Cependant en créneau, où la déformation est adiabatique quelle que soit la fréquence, les effets viscoélastiques et la dissipation

thermique, sont susceptibles d'avoir une contribution dans l'hystérésis mécanique mesurée, en plus de la relaxation de contrainte induite par la SIC à élongation constante.

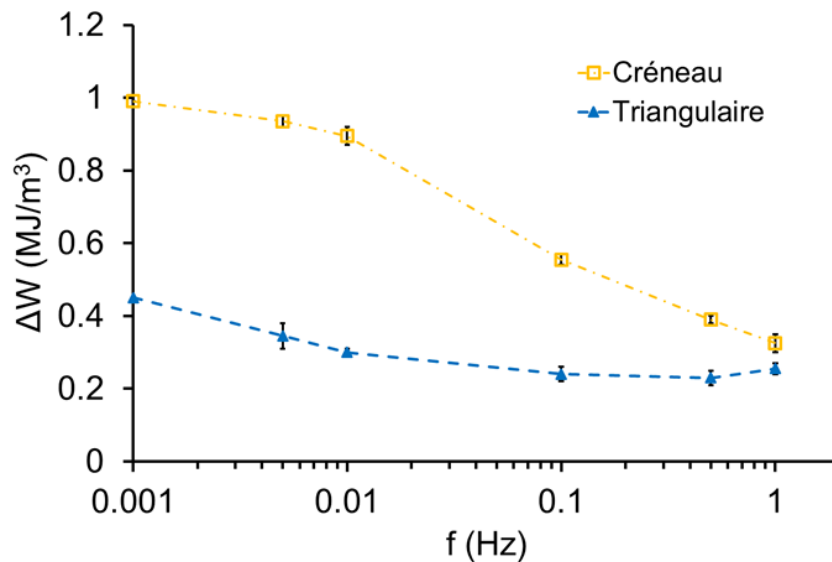


Figure 9: Evolution de l'hystérésis mécanique en fonction de la fréquence en créneau et en triangulaire

Finalement, les valeurs de $|\Delta T|$ ainsi que celles de l'hystérésis mécanique en créneau semblent saturer aux fréquences inférieures à 0.01 Hz. Ceci confirme que la majorité de la cristallisation a eu lieu à cette fréquence puisque l'échantillon est maintenu étiré à $\lambda=6$ pendant 50 secondes, et d'après la figure 8.b, cette durée est suffisante pour atteindre le maximum de cristallinité. D'un point de vue plus fondamental, cela suggère que les cinétiques de cristallisation présentés sur la Figure 2.a après des déformations complètes ($1 < \lambda < \lambda_{\max}$ avec $\lambda_c < \lambda_{\max}$), s'appliquent aussi dans des conditions de déformation partielle ($4 < \lambda < 6$) malgré l'intervention de l'effet mémoire.

IV. Evaluation de l'efficacité élastocalorique du NR_{s_1.46} sous déformations cycliques partielles à différentes fréquences

Il est possible de quantifier l'efficacité maximale du NR à travers le calcul du coefficient de performance ($COP_{\Delta W}$). Il présente le rapport entre la chaleur totale (Q_{totale}) calculée à l'aide de l'équation (3) et l'énergie fournie au matériau (l'aire de l'hystérésis mécanique ΔW) [3][31] :

$$Q_{totale} = \rho \times C_m \times \Delta T(t) + \int_0^T \frac{\rho \times C_m}{\tau(\lambda(t))} \times \Delta T(t) dt \quad (3)$$

Avec ρ la masse volumique, C_m la capacité thermique massique, σ la contrainte et λ l'élongation, $\tau(\lambda(t)) = \frac{\tau(\lambda=1)}{\sqrt{\lambda(t)}}$ la constante caractéristique du temps d'échange thermique à chaque élongation, $\Delta T(t)$ la variation de température. En créneau, aucun échange thermique n'a lieu pendant la déformation et la fusion est supposée instantanée, par conséquent le deuxième terme de l'équation, relié à la chaleur échangée par convection, est nul.

Les valeurs de Q_{totale} en fonction de la fréquence pour chaque type de cycle sont tracées sur la Figure 10. Ces résultats suggèrent qu'aux faibles fréquences ($f < 0.05\text{Hz}$), la chaleur totale en triangulaire est très proche de celle calculée en créneau. Pour $0.05 \text{ Hz} \leq f < 0.5\text{Hz}$, Q_{totale} est plus importante en créneau qu'en triangulaire. Cela s'explique par le fait que la cinétique de cristallisation est d'autant plus rapide que l'élongation est importante, comme montré par la Figure 2.a. Par conséquent, à une même fréquence, il est plus pertinent que l'échantillon reste étiré pendant une durée donnée à $\lambda_{max}=6$ plutôt que de passer la même durée dans la phase de la déformation (entre $\lambda_{min}= 4$ et $\lambda_{max}= 6$). En augmentant davantage la fréquence ($f = 1\text{Hz}$), le matériau échange moins la chaleur avec le milieu extérieur, que ce soit en triangulaire (pendant la déformation) ou en créneau (pendant le pallier), et donc le deuxième terme de l'équation (3) tend vers des valeurs très faibles.

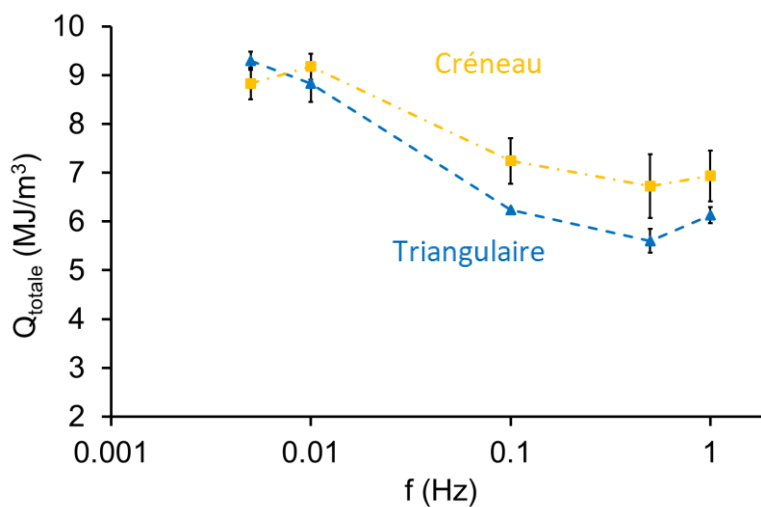


Figure 10: Evolution de la chaleur totale (Q_{totale}) calculée à l'aide de l'équation (3) en fonction de la fréquence en créneau (jaune) et en triangulaire (bleu)

Par la suite, les coefficients de performance sont calculés aux différentes fréquences à l'aide de l'équation suivante en supposant que le travail au cours de la décharge est utilisable et que seul l'hystérésis ($\Delta W = W_{\text{charge}} - W_{\text{décharge}}$) est perdue [3][32] :

$$COP_{\Delta W} = \frac{Q_{\text{totale}}}{\Delta W} \quad (4)$$

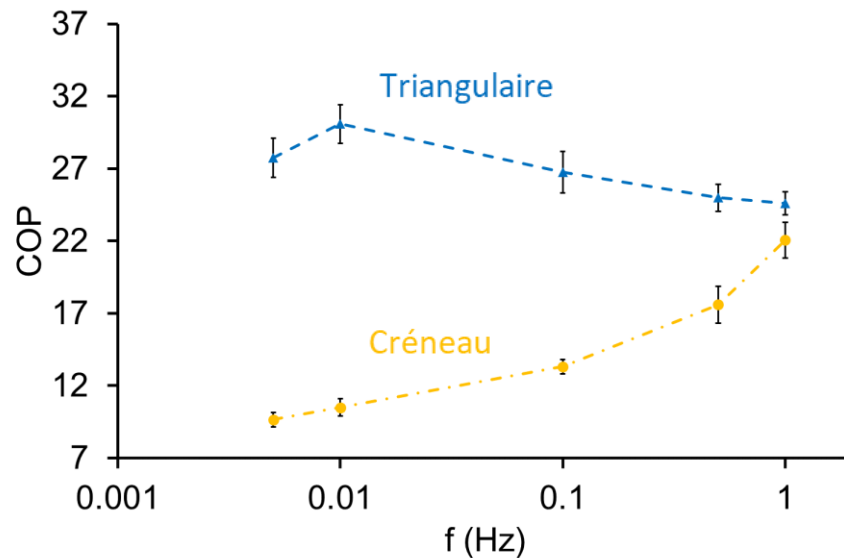


Figure 11: Evolution des coefficients de performances du NR_{S_1.46} en fonction de la fréquence de déformation en créneau et en triangulaire

La Figure 11 montre que les valeurs des COP augmentent progressivement avec la fréquence en rectangulaire à cause de la chute de l'aire de l'hystérésis mécanique expliquée précédemment (cf. Figure 9). En triangulaire, le $COP_{\Delta W}$ diminue légèrement de 29 à 24 avec la fréquence. Par rapport à la littérature, ces valeurs obtenues suite à la déformation partielle du NR sont comparables à celles des alliages à mémoire de forme (comme TiNiCu_t) dont les coefficients de performance^[3] varient entre 17 et 23 avec des chaleurs totales comprises entre 50 MJ/m³ et 90 MJ/m³.^[33] Bien que ces dernières soient plus faibles dans le cas du NR (environ 10 MJ/m³), les $COP_{\Delta W}$ sont du même ordre de grandeur à cause des pertes mécaniques plus importantes dans les SMAs ($\Delta W \approx 5$ MJ/m³ pour des films de TiNiCu étiré entre $\epsilon=0\%$ et $\epsilon=8\%$)^[34]. Il est par ailleurs possible d'améliorer la réponse thermique du NR en augmentant l'intervalle d'élongation, cependant cela augmenterait également ΔW et limiterait le coefficient de performance du matériau ainsi que sa résistance à la fatigue^[22]. Enfin, ces résultats suggèrent que dans la gamme d'élongation étudiée, le cycle triangulaire présente une

plus grande efficacité d'un point de vue élastocalorique aux fréquences inférieures ou égales à $f=0.5\text{Hz}$.

V. Conclusion

A travers la comparaison des propriétés élastocaloriques du NR sous deux types de déformations partielles (créneau et triangulaire), nous avons pu aboutir aux conclusions suivantes :

- En plus de la fatigue, les principaux éléments qui conditionnent le choix de l'intervalle d'élongation optimal et la fréquence de sollicitation sont la cinétique de cristallisation et l'effet mémoire. En effet, lorsque $\lambda_{\min} > \lambda_m$ la fraction cristalline mise en jeu lors de chaque cycle diminue, la réponse calorique est donc réduite. C'est le cas également lorsque la fréquence de sollicitation est supérieure à $0.01 \text{ Hz} = \frac{1}{\text{la durée nécessaire pour atteindre le maximum de cristallinité}}$.
- Il n'est pas judicieux de choisir des fréquences de sollicitations inférieures à 0.01Hz , que ce soit en triangulaire ou en créneau, car ceci diminuerait la puissance du système sans améliorer la réponse thermique.
- Aux fréquences intermédiaires ($0.1 \text{ Hz} < f < 0.5\text{Hz}$), souvent utilisées dans les systèmes élastocaloriques, la réponse thermique est plus élevée en créneau. Ceci est expliqué par la vitesse de nucléation qui est plus importante lorsque la SIC a lieu à l'élongation maximale ($\lambda=6$) après la déformation adiabatique par rapport à pendant l'étirement entre $\lambda=4$ et $\lambda=6$ à basse vitesse. En outre, ce type de sollicitation (créneau) permet de maximiser la chaleur pouvant être échangée au cours d'un cycle et donc, pour un système de réfrigération, d'atteindre potentiellement des températures plus basses qu'avec la sollicitation triangulaire.
- D'un point de vue mécanique, la relaxation de contrainte induite par la cristallisation qui a lieu majoritairement pendant le palier en créneau augmente fortement l'aire de l'hystérésis. En revanche, sous sollicitation triangulaire, les aires d'hystérésis sont plus faibles et donc ce type de signal est plus avantageux pour limiter le gaspillage énergétique.

VI. Annexes

Annexe 1

La Figure 12 présente les programmes mécaniques appliqués (a) ainsi que les variations de température (ΔT) mesurées (b). L'élongation adiabatique du NR jusqu'à $4.5 < \lambda_f < 6$ (A—B) mène à une augmentation quasi-instantanée de la température, puis la chaleur générée est évacuée dans le milieu extérieur pendant un plateau de 400 s (B—C) à élongation fixe. A la fin de cette étape, l'échantillon retourne à $\lambda=1$ adiabatiquement (C—D) et la température chute brutalement. Finalement, lors de la dernière étape (D—E), le NR absorbe la chaleur du milieu environnant jusqu'à ce que ΔT atteigne une valeur nulle.

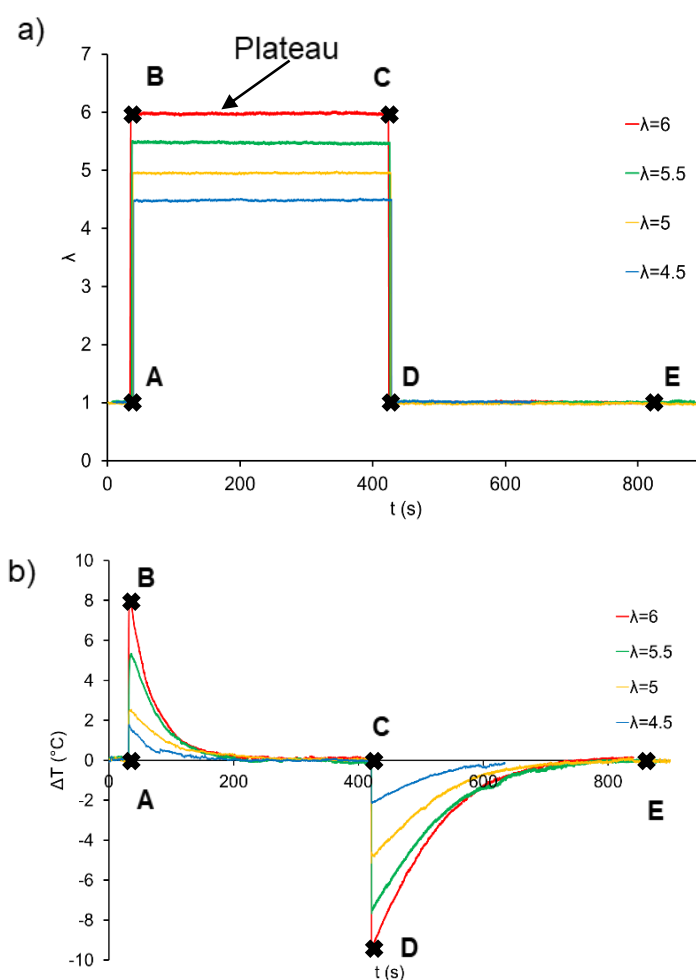


Figure 12: a) Elongations adiabatiques (16 s^{-1}) (a) et variations de températures en fonction du temps à différentes élongations finales entre $\lambda=4.5$ et $\lambda=6$ pour le NR_{S_1.46}

Annexe 2

La Figure 13 montre l'évolution de la contrainte en fonction de l'élongation pour les derniers cycles obtenus sous sollicitation triangulaire et créneau à 0.005 Hz et 1 Hz. Les résultats suggèrent une augmentation de l'aire de l'hystérèse en créneau à basse fréquence tandis qu'en haute fréquence les courbes sont similaires car les deux signaux (créneau et triangulaire) sont presque similaires à 1 Hz.

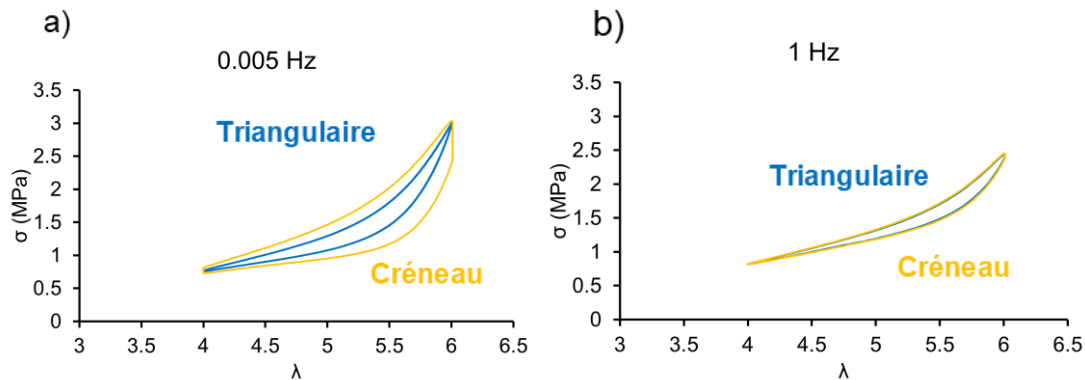


Figure 13: Contraintes en fonction de l'élongation des derniers cycles en créneau et en triangulaire entre $\lambda=4$ et $\lambda=6$ à 0.005 Hz (a) et 1 Hz (b)

Annexe 3

Exemple de profils de variation de température obtenus sous déformation triangulaire et créneau à 0.01 Hz. Comme illustré sur la figure 14, la variation de température $|\Delta T_{2\text{créneau}}|$ représente l'écart entre la température à la fin du plateau et celle à la fin de la déformation. Par contre, $|\Delta T_{2\text{triangulaire}}|$ est la variation de température entre la fin de la charge et la fin de la décharge.

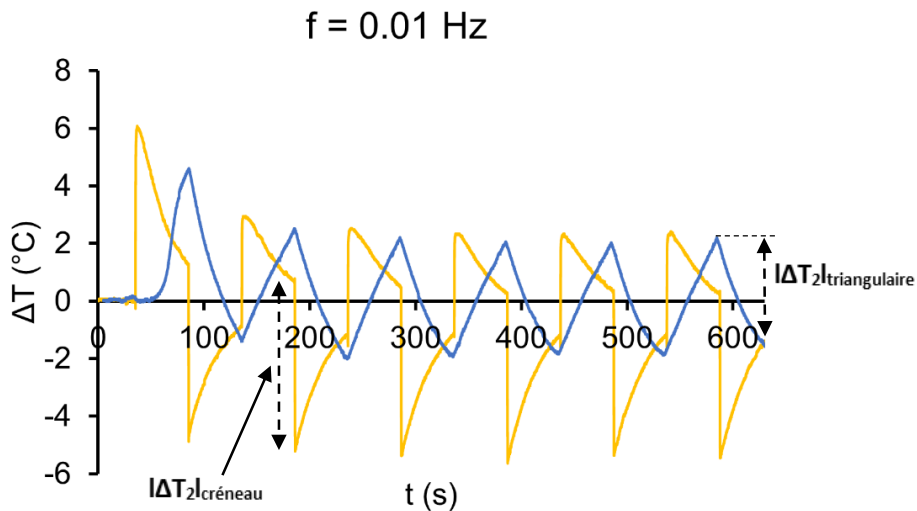


Figure 14: Variation de température en fonction du temps en créneau et en triangulaire à $f = 0.01 \text{ Hz}$

Annexe 4 :

La figure 15 illustre la variation de température mesurée dans l'échantillon $\text{NR}_{\text{S}_1.46}$ sous sollicitation triangulaire à 0.001 Hz . Elle est très faible dans ce cas à cause de l'échange thermique important ayant lieu à cette vitesse de déformation très faible.

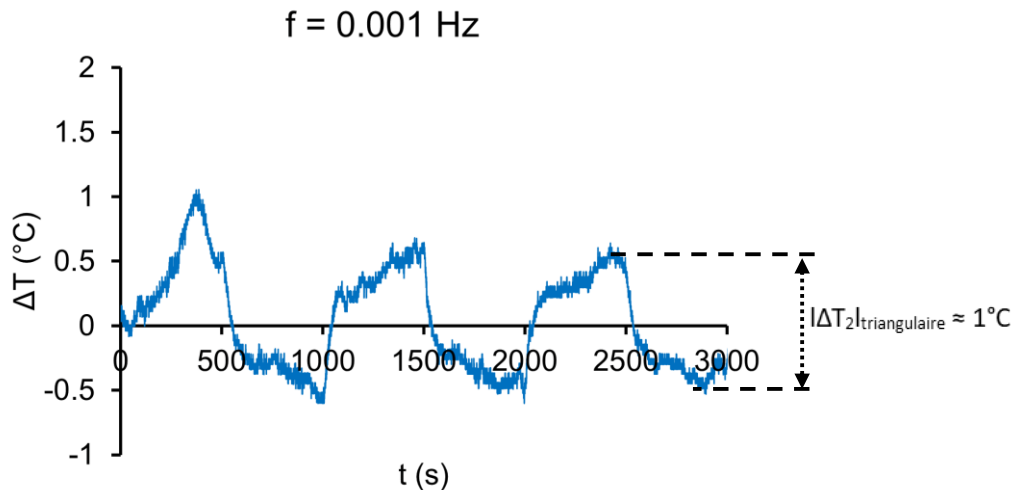


Figure 15 : Variation de température en fonction du temps en triangulaire à $f = 0.001 \text{ Hz}$

Annexe 5 :

La variation de la température sous sollicitation triangulaire ($\Delta T_{\text{triangulaire_modèle}}$) dépend à la fois de la chaleur générée suite à la cristallisation sous déformation,

l'orientation des chaînes amorphes et de l'échange thermique. Il est possible de la prédire en se basant sur le bilan thermodynamique développé dans le chapitre III qui aboutit à l'équation suivante :

$$\Delta h_f \times \rho \times \frac{d\chi(t)}{dt} + \frac{dW(t)}{dt} = \frac{\rho \times C_m}{\tau(\lambda)} \times \Delta T(t) + \rho \times C_m \times \frac{d\Delta T(t)}{dt} \quad (5)$$

Avec : χ l'indice de cristallinité, Δh_f la chaleur latente de fusion, ρ la masse volumique, C_m la capacité thermique massique, V le volume de l'échantillon, $W(t)$ le travail fourni au matériau, $\Delta T(t)$ la variation de température mesurée par rapport à l'ambiante et $\tau(\lambda)$ la constante caractéristique d'échange thermique. Cette dernière varie peu entre $\lambda=4$ et $\lambda=6$ comme montré sur la Figure I.7 du chapitre précédent, elle sera donc considérée constante et sera égale à $\tau(\lambda = 5) = \frac{\tau(\lambda=1)}{\sqrt{5}} = 45s$.

On assimile ici la sollicitation triangulaire à une sollicitation sinusoïdale et on suppose que les variations de température, de la cristallinité et les travaux évoluent également de manière sinusoïdale en fonction du temps. Ces grandeurs peuvent donc s'écrire comme

suit :

$$\chi(t) = \frac{\Delta\chi(f)}{2} \times e^{j\omega t} + \chi_0 \quad (6)$$

$$W(t) = \frac{W_{max}}{2} \times e^{j\omega t} + W_0 \quad (7)$$

$$\Delta T(t) = \frac{\Delta T_{triangulaire_modèle}}{2} \times e^{j(\omega t + \phi)} \quad (8)$$

Avec $\Delta T_{triangulaire_modèle}$ la variation de température entre $\lambda=4$ et $\lambda=6$, $\Delta\chi(f)$ la variation de cristallinité déterminée à $\lambda=6$ en fonction de la fréquence ' f ' (voir Figure 8.a), W_{max} le travail fourni au matériau pendant toute la phase d'étirement, χ_0 et W_0 l'indice de cristallinité et le travail à $\lambda=4$, ω la pulsation et ϕ le déphasage entre la variation de température et l'élongation.

Ainsi, en remplaçant ces termes dans l'équation (5) on obtient :

$$j\omega \times (\Delta h_f \times \rho \times \Delta\chi(f) + W_{\lambda max}) \times e^{j\omega t} = \Delta T_{triangulaire_modèle} \times \left(\frac{\rho C_m}{\tau} + j\omega \rho C_m \right) \times e^{j(\omega t + \phi)} \quad (9)$$

Finalement, la variation de température calculée à partir du modèle en triangulaire est donnée par l'équation suivante :

$$\Delta T_{\text{triangulaire_modèle}} = \frac{\omega(\Delta h_f \times \rho \times \Delta \chi(f) + W_{\lambda_{\max}})}{\rho C_m \times \sqrt{\frac{1}{\tau^2} + \omega^2}} \quad (10)$$

Certes ce modèle permet de prédire correctement l'allure de la variation de température en fonction de la fréquence (cf. Figure 7). Cependant, il induit un déphasage ϕ qui peut être calculé à l'aide de l'équation (11). Ce dernier n'étant pas observé sur les mesures expérimentales, il serait probablement dû aux hypothèses énoncées au début de cette annexe.

$$\phi = \frac{\pi}{2} - \text{Arctan}(\omega\tau) \quad (11)$$

VII. Références

- [1] X. Moya and N. D. Mathur, "Caloric materials for cooling and heating," *Science*, vol. 370, no. 6518, pp. 797–803, Nov. 2020, doi: 10.1126/science.abb0973.
- [2] A. Chauhan, S. Patel, R. Vaish, and C. R. Bowen, "A review and analysis of the elasto-caloric effect for solid-state refrigeration devices: Challenges and opportunities," *MRS Energy Sustain.*, vol. 2, 2015, doi: 10.1007/s10977-004-9124-y.
- [3] S. Qian *et al.*, "A review of elastocaloric cooling: Materials, cycles and system integrations," *Int. J. Refrig.*, vol. 64, pp. 1–19, 2016, doi: 10.1016/j.ijrefrig.2015.12.001.
- [4] E. Bonnot, R. Romero, L. Mañosa, E. Vives, and A. Planes, "Elastocaloric Effect Associated with the Martensitic Transition in Shape-Memory Alloys," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 100, no. 12, p. 125901, 2008, doi: 10.1103/PhysRevLett.100.125901.
- [5] B. Lu, P. Zhang, Y. Xu, W. Sun, and J. Liu, "Elastocaloric effect in Ni₄₅Mn_{36.4}In_{13.6}Co₅ metamagnetic shape memory alloys under mechanical cycling," *Mater. Lett.*, vol. 148, pp. 110–113, 2015, doi: 10.1016/j.matlet.2015.02.076.
- [6] Z. Xie, G. Sebald, and D. Guyomar, "Comparison of direct and indirect measurement of the elastocaloric effect in natural rubber," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 108, no. 4, 2016, doi: 10.1063/1.4940378.
- [7] Z. Xie, G. Sebald, and D. Guyomar, "Elastocaloric effect dependence on pre-elongation in natural rubber," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 107, no. 8, p. 081905, 2015, doi: 10.1063/1.4929395.
- [8] B.-C. Chang, J. A. Shaw, and M. A. Iadicola, "Thermodynamics of Shape Memory Alloy Wire: Modeling, Experiments, and Application," *Contin. Mech. Thermodyn.*, vol. 18, no. 1–2, pp. 83–118, 2006, doi: 10.1007/s00161-006-0022-9.
- [9] S. L. Dart, R. L. Anthony, and E. Guth, "Rise of Temperature on Fast Stretching

- of Synthetics and Natural Rubbers,” *Rubber Chem. Technol.*, vol. 16, no. 1, pp. 178–183, 1943, doi: 10.5254/1.3540096.
- [10] G. Sebald, A. Komiya, J. Jay, G. Coativy, and L. Lebrun, “Regenerative cooling using elastocaloric rubber: Analytical model and experiments,” *J. Appl. Phys.*, vol. 127, no. 9, 2020, doi: 10.1063/1.5132361.
- [11] Z. Xie, C. Wei, D. Guyomar, and G. Sebald, “Validity of Flory’s model for describing equilibrium strain-induced crystallization (SIC) and thermal behavior in natural rubber,” *Polymer (Guildf.)*, vol. 103, pp. 41–45, 2016, doi: 10.1016/j.polymer.2016.09.038.
- [12] G. Sebald, Z. Xie, and D. Guyomar, “Fatigue effect of elastocaloric properties in natural rubber,” *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 374, no. 2074, 2016, doi: 10.1098/rsta.2015.0302.
- [13] N. Candau *et al.*, “Characteristic time of strain induced crystallization of crosslinked natural rubber,” *Polymer*, vol. 53, no. 13, pp. 2540–2543, 2012, doi: 10.1016/j.polymer.2012.04.027.
- [14] J. Plagge and M. Klüppel, “Determining strain-induced crystallization of natural rubber composites by combined thermography and stress-strain measurements,” *Polym. Test.*, vol. 66, pp. 87–93, 2018, doi: 10.1016/j.polymertesting.2017.12.021.
- [15] J. R. Samaca Martinez, J.-B. Le Cam, X. Balandraud, E. Toussaint, and J. Caillard, “Mechanisms of deformation in crystallizable natural rubber. Part 1: Thermal characterization,” *Polymer*, vol. 54, no. 11, pp. 2717–2726, 2013, doi: 10.1016/j.polymer.2013.03.011.
- [16] N. Candau *et al.*, “Strain induced crystallization and melting of natural rubber during dynamic cycles,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 17, no. 23, pp. 15331–15338, 2015, doi: 10.1039/C5CP00384A.
- [17] K. Brüning, K. Schneider, S. V. Roth, and G. Heinrich, “Kinetics of strain-induced crystallization in natural rubber: A diffusion-controlled rate law,” *Polymer*, vol. 72, pp. 52–58, 2015, doi: 10.1016/j.polymer.2015.07.011.
- [18] K. Brüning, K. Schneider, S. V. Roth, and G. Heinrich, “Kinetics of Strain-Induced Crystallization in Natural Rubber Studied by WAXD: Dynamic and Impact Tensile Experiments,” *Macromolecules*, vol. 45, no. 19, pp. 7914–7919, 2012, doi: 10.1021/ma3011476.
- [19] P. A. Albouy, J. Marchal, and J. Rault, “Chain orientation in natural rubber, Part I: The inverse yielding effect,” *Eur. Phys. J. E*, vol. 17, no. 3, pp. 247–259, 2005, doi: 10.1140/epje/i2004-10145-6.
- [20] N. Candau, L. Chazeau, J.-M. Chenal, C. Gauthier, and E. Munch, “A comparison of the abilities of natural rubber (NR) and synthetic polyisoprene cis-1,4 rubber (IR) to crystallize under strain at high strain rates,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 18, no. 5, pp. 3472–3481, 2016, doi: 10.1039/C5CP06383C.
- [21] N. Candau *et al.*, “Influence of strain rate and temperature on the onset of strain induced crystallization in natural rubber,” *Eur. Polym. J.*, vol. 64, pp. 244–252,

Mar. 2015, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2015.01.008.

- [22] S. M. Cadwell, R. A. Merrill, C. M. Sloman, and F. L. Yost, "Dynamic Fatigue Life of Rubber," *Ind. Eng. Chem. - Anal. Ed.*, vol. 12, no. 1, pp. 19–23, 1940, doi: 10.1021/ac50141a006.
- [23] N. Candau *et al.*, "Strain-Induced Crystallization of Natural Rubber and Cross-Link Densities Heterogeneities," *Macromolecules*, vol. 47, no. 16, pp. 5815–5824, 2014, doi: 10.1021/ma5006843.
- [24] J. Plagge and R. Hentschke, "Microphase Separation in Strain-Crystallizing Rubber," *Macromolecules*, vol. 54, no. 12, pp. 5629–5635, 2021, doi: 10.1021/acs.macromol.1c00757.
- [25] J. Rault, J. Marchal, P. Judeinstein, and P. A. Albouy, "Chain orientation in natural rubber, Part II: 2H-NMR study," *Eur. Phys. J. E*, vol. 21, no. 3, pp. 243–261, 2006, doi: 10.1140/epje/i2006-10064-6.
- [26] B. Huneau, "Strain-Induced Crystallization of Natural Rubber : a Review of X-ray Diffraction Investigations," *Rubber Chem. Technol.*, vol. 84, p. 425–452, 2011, doi: 10.5254/1.3601131.
- [27] S. Trabelsi, P.-A. Albouy, and J. Rault, "Crystallization and Melting Processes in Vulcanized Stretched Natural Rubber," *Macromolecules*, vol. 36, no. 20, pp. 7624–7639, 2003, doi: 10.1021/ma030224c.
- [28] P. J. Flory, "Thermodynamics of Crystallization in High Polymers. I. Crystallization Induced by Stretching," *J. Chem. Phys.*, vol. 15, no. 6, pp. 397–408, 1947, doi: 10.1063/1.1746537.
- [29] J.-B. Le Cam, "Energy storage due to strain-induced crystallization in natural rubber: The physical origin of the mechanical hysteresis," *Polymer*, vol. 127, pp. 166–173, 2017, doi: 10.1016/j.polymer.2017.08.059.
- [30] Armelle RONCIN, Thèse, "Étude de la modification des propriétés rhéologiques linéaires et non linéaires par ingénierie moléculaire. Vers le contrôle des propriétés adhésives de matériaux autocollants," 2011.
- [31] F. Bruederlin, H. Ossmer, F. Wendler, S. Miyazaki, and M. Kohl, "SMA foil-based elastocaloric cooling: from material behavior to device engineering," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 50, no. 42, p. 424003, 2017, doi: 10.1088/1361-6463/aa87a2.
- [32] M. Schmidt, A. Schütze, and S. Seelecke, "Elastocaloric cooling processes: The influence of material strain and strain rate on efficiency and temperature span," *APL Mater.*, vol. 4, no. 6, p. 064107, 2016, doi: 10.1063/1.4953433.
- [33] J. Cui, D. D. Johnson, V. K. Pecharsky, I. Takeuchi, and Q. Zhang, "Advancing Caloric Materials for Efficient Cooling: Key Scientific and Device-Related Materials Challenges for Impact," *Materials Science and Engineering*, 2015. doi: 10.31274/mse_reports-20191113-1.
- [34] C. Bechtold, C. Chluba, R. Lima de Miranda, and E. Quandt, "High cyclic stability of the elastocaloric effect in sputtered TiNiCu shape memory films," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 101, no. 9, p. 091903, Aug. 2012, doi: 10.1063/1.4748307.

CHAPITRE V

Influence des propriétés physiques des réseaux de Polyisoprène sur l'effet élastocalorique

Table des matières

I. Introduction	123
II. Caractérisation de la densité de chaînes élastiquement actives (EAC) et de l'élongation à la rupture des matériaux.....	124
II.1. Détermination de la densité moyenne de EAC	124
II.2. Détermination de l'élongation à la rupture des matériaux.....	127
III. Influence de la densité moyenne de EAC et du type de réticulation sur l'effet élastocalorique.....	129
IV. Influence de la nature du matériau sur l'effet eC : Comparaison du Caoutchouc Synthétique avec le Caoutchouc Naturel.....	134
V. Comparaison des performances eC (COP et Q_{totale}) des matériaux sous sollicitation cyclique partielle.....	136
VI. Conclusion	139
VII. Annexes.....	140
VIII. Références	143

I. Introduction

L'efficacité d'un matériau élastocalorique dépend avant tout de la quantité de chaleur totale absorbée suite à la transition de phase pendant la décharge (Q_{totale}). Lorsque cette dernière est importante, il est intéressant de calculer le coefficient de performance ($COP_{\Delta W}$) afin de quantifier le rapport entre cette chaleur, et l'énergie mécanique fournie ΔW calculée comme la différence entre l'énergie mécanique fournie à l'aller (lors du chargement) W_{aller} et celle reçue au retour (lors du déchargement) W_{retour} [1][2][3] si l'on suppose que le travail au cours de la phase de rétraction est utilisable [4]. Un matériau très performant d'un point de vue eC est donc celui dont le couple ($Q_{\text{totale}}, COP_{\Delta W}$) est le plus élevé possible.

Dans le cas du Caoutchouc Naturel, la chaleur Q_{totale} ainsi que l'aire de l'hystérésis sont des grandeurs fortement liées à sa capacité à cristalliser sous déformation (SIC) [5][6][7][8]. Cette dernière ne dépend pas seulement des paramètres de la sollicitation mécanique appliquée, comme démontré dans le chapitre précédent, mais elle est également largement corrélée à la nature du polyisoprène cis 1, 4 (synthétique ou naturel) [8][9][10], au système de réticulation employé (au soufre ou au peroxyde) [11][12] et à sa concentration en chaîne élastiquement actives (EAC) [11][13][14]. En jouant sur ces paramètres, le taux de cristallisation maximal ainsi que λ_c (allongement au début de cristallisation) peuvent être modifiés. Cependant, ces leviers sont limités car l'élongation à la rupture peut chuter quand la densité de réticulation augmente [11][15] et des phénomènes particuliers peuvent être observés pour des faibles taux de réticulation (cristaux stables à l'ambiante [16][17], striction inverse [18], ...).

L'effet élastocalorique (eC) a été étudié dans le Caoutchouc Naturel (NR) vulcanisé avec une densité de chaînes élastiquement actives (EAC) voisine de 1.3×10^{-4} mol/cm³, [6][19][20] mais l'impact de la variation de cette densité de réticulation sur l'eC n'a jamais été abordé. Par ailleurs, d'autres matériaux comme le NR réticulé au peroxyde ou le poly-isoprène cis 1-4 Synthétique (SR), qui n'ont jamais été étudiés pour leur effet élastocalorique, pourraient présenter des propriétés eC prometteuses. Par exemple, Ikeda et al. [11] ont montré que la réticulation du NR au peroxyde permet de diminuer λ_c de 4.5 à 3.5 par rapport au NR vulcanisé ayant la même densité de EAC (1.3×10^{-4} mol/cm³) et étiré à la même vitesse (0.08 s^{-1}). Par ailleurs, Trabelsi et al. [8] ont montré que sous des conditions de déformation quasi-statiques (0.033 min^{-1}),

deux échantillons de NR et SR vulcanisés et dont les densités de réticulation sont similaires ($0.6 \times 10^{-4} \text{ mol/cm}^3$) peuvent atteindre des taux de cristallisation très proches (15% pour le NR et 12% pour le SR à $\lambda=6$) tandis que leurs aires d'hystérésis mécaniques chutent de 1.4 MJ/m^3 à 0.5 MJ/m^3). Le Caoutchouc synthétique pourrait donc permettre une amélioration du coefficient de performance du système eC en diminuant les pertes mécaniques sans pour autant détériorer la réponse thermique.

Ainsi, cette étude a pour objectif d'évaluer l'effet eC dans différents matériaux à base de poly-isoprène cis 1-4. Pour cela, nous avons préparé des échantillons de caoutchouc naturel et synthétique avec différentes EAC et types de réticulation. Nous nous limiterons à une EAC maximale de $1.6 \times 10^{-4} \text{ mol/cm}^3$ pour éviter de trop réduire l'élongation à la rupture du matériau^{[15][21]}. Les réponses thermiques et mécaniques de ces matériaux seront présentées et leurs efficacités élastocaloriques (couples $Q_{\text{totale}} - COP_{\Delta W}$) sous déformation complète ($1 < \lambda < \lambda_{\text{max}}$ avec $\lambda_c < \lambda_{\text{max}}$) et partielle ($\lambda_c < \lambda < \lambda_{\text{max}}$) seront comparées.

II. Caractérisation de la densité de chaînes élastiquement actives (EAC) et de l'élongation à la rupture des matériaux

II.1. Détermination de la densité moyenne de EAC

La grandeur généralement utilisée pour distinguer les échantillons de caoutchouc dans la littérature est la densité moyenne de chaînes élastiquement actives. Deux méthodes ont été choisies pour la déterminer : le gonflement, qui repose sur la relation de Flory Rehner^[22] et le module d'Young calculé à l'aide du modèle de Mooney-Rivlin^[23] sur des échantillons étirés à $\dot{\lambda} = 0.05 \text{ s}^{-1}$ (les détails des deux techniques sont présentés dans le chapitre II). Le tableau III.1 récapitule les résultats obtenus sur chaque matériau.

Tableau III.1: Modules d'Young ($E_{\text{Mooney-Rivlin}}$) et densités de chaînes élastiquement actives ($\nu_{\text{Mooney-Rivlin}}$ et $\nu_{\text{Gonflement}}$) calculés à l'aide de l'équation de Mooney-Rivlin et par gonflement respectivement

Matériaux	$E_{\text{Mooney-Rivlin}}$ (MPa)	$\nu_{\text{Mooney-Rivlin}}$ ($\times 10^{-4} \text{mol.cm}^{-3}$)	$\nu_{\text{Gonflement}}$ ($\times 10^{-4} \text{mol.cm}^{-3}$)
NR _{S_1.53}	1.6	2.2	1.53
NR _{S_1.46}	1.4	1.9	1.46
NR _{S_1.10}	1.2	1.6	1.10
SR _{P_1.55}	1.5	2.0	1.55
NR _{P_1.50}	1.3	1.7	1.50
SR _{P_0.92}	1.0	1.3	0.92
NR _{P_0.84}	0.8	1.1	0.84

Les échantillons NR_{S_1.53}, NR_{S_1.46}, NR_{P_1.50} et SR_{P_1.55} présentent les densités de chaînes élastiquement actives (déterminées par gonflement) les plus élevées et leurs modules d'Young varient entre 1.3 MPa et 1.6 MPa. Les autres matériaux (NR_{S_1.10}, SR_{P_0.92} et NR_{P_0.84}) sont les moins réticulés, leur module est compris entre 0.8 MPa et 1.3 MPa. Les deux méthodes sont concordantes comme le montre la Figure 1 où l'on observe une relation linéaire entre $\nu_{\text{Mooney-Rivlin}}$ et $\nu_{\text{Gonflement}}$. Il est donc possible de déterminer le module d'Young à partir des mesures de gonflement, méthode plus facile à mettre en œuvre et nécessitant peu de matière^[24].

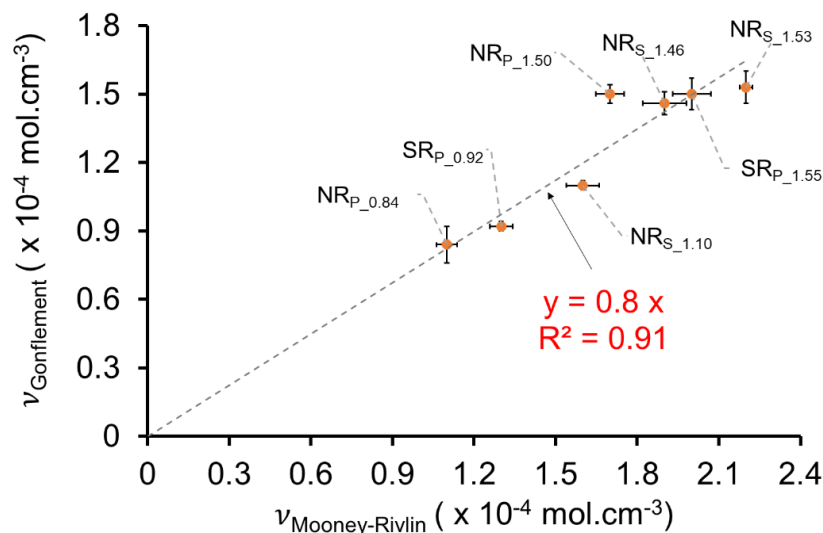


Figure 1: Densités de EAC déterminées par gonflement ($\nu_{\text{Gonflement}}$) en fonction de celles déterminées à l'aide du modèle de Mooney-Rivlin ($\nu_{\text{Mooney-Rivlin}}$) pour chaque échantillon déformé à $\dot{\lambda}=0.05\text{s}^{-1}$

La RMN-DQ permet également de caractériser la densité moyenne de chaînes entre contraintes topologiques. Les signaux bruts normalisés (I_{nDQ}) sont présentés en Annexe 1 et la méthode de traitement de ces derniers est détaillée dans la partie ‘Matériaux et Méthodes’.

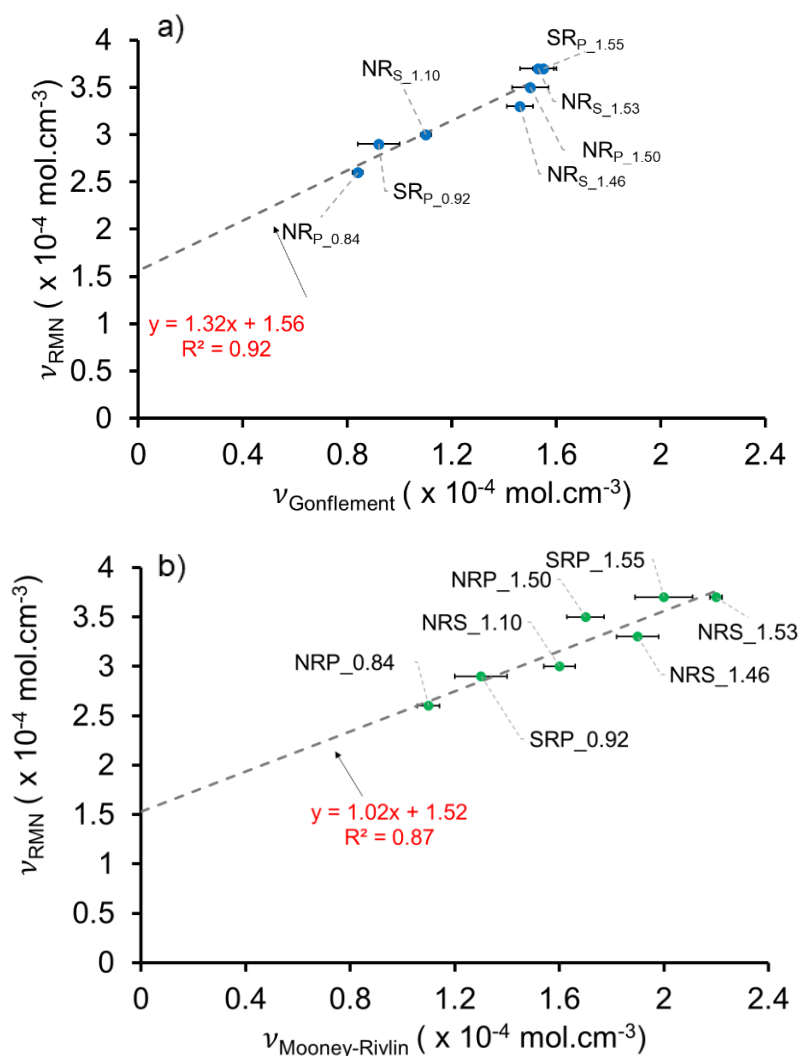


Figure 2: (a) Densités de chaînes entre contraintes topologiques mesurées par RMN en fonction de la densité de chaînes élastiquement actives déterminées par (a) gonflement et (b) module d'Young calculé à l'aide du modèle de Mooney-Rivlin à $\dot{\lambda}=0.05s^{-1}$

Les résultats illustrés par la Figure 2.a montrent une relation linéaire entre les valeurs issue de la RMN-DQ et celles déduites du gonflement. Le coefficient directeur de la courbe de tendance est égal à 1.32. Cette valeur est comprise entre celle trouvée par F.Grasland et al.^[24] (0.874) et celles précédemment annoncés par J. L. Valentin et al.^[25] ainsi que A. Vieyres et al.^[26] (de l'ordre de 2). Par ailleurs, l'ordonné à l'origine est de l'ordre de $1.5 \times 10^{-4} \text{ mol.cm}^{-3}$. Cette valeur est non nulle car la RMN-DQ prend

en considération tout type de contraintes topologiques présentes dans le matériau (nœuds physiques/chimiques et enchevêtrements qui peuvent être soit libres ou piégés au sein du réseau) tandis que la deuxième technique ne prend en compte que les nœuds chimiques et les enchevêtrements piégés qui persistent lors du gonflement^{[25][26]}. La linéarité est également observée entre les mesures par RMN-DQ et par module d'Young (cf. Figure 2.b) avec une pente égale à 1 ce qui n'est pas étonnant puisque la vitesse de déformation relativement rapide utilisée pour étirer le matériau ($\dot{\lambda}=0.05s^{-1}$) ne permet pas aux enchevêtrements de relaxer. Les valeurs des ordonnés à l'origine sont similaires pour les deux courbes et correspondent à une masse molaire moyenne de 6700 g.mol^{-1} qui, d'après la littérature, est égale à la masse entre enchevêtrements du NR^{[24][27][28]}.

Par la suite, les réponses thermiques et mécaniques des différents matériaux seront analysées dans la partie III, mais avant de nous y intéresser, il est nécessaire d'étudier l'impact de la densité et du type de réticulation sur l'élongation à la rupture de nos matériaux pour mieux délimiter notre étude.

II.2. Détermination de l'élongation à la rupture des matériaux

Les différents échantillons ont été étirés jusqu'à la rupture avec une vitesse de déformation de $\dot{\lambda} = 0.05 \text{ s}^{-1}$. Cette vitesse représente la limite inférieure à laquelle il est encore possible de mesurer une réponse thermique significative. La Figure 3 montre l'évolution de la contrainte jusqu'à la rupture en fonction de l'élongation pour chaque matériau.

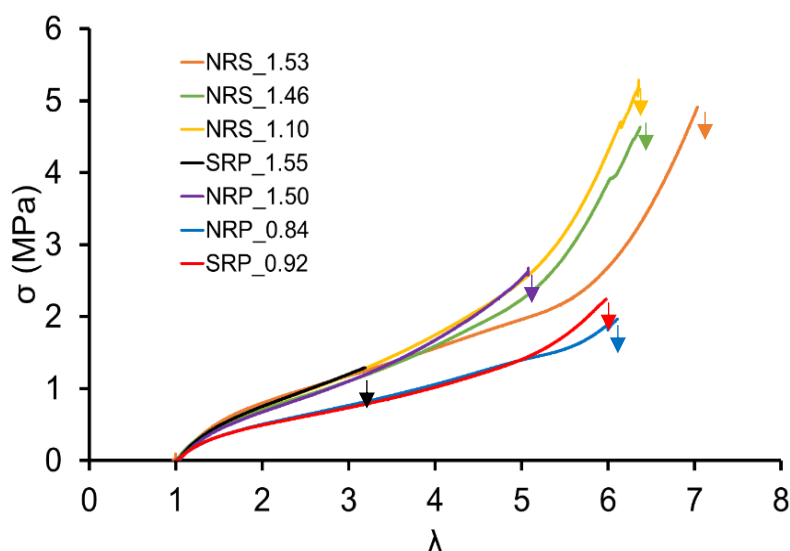


Figure 3: Contrainte en fonction de l'élongation des échantillons réticulés au soufre : $NR_{S_{1.53}}$, $NR_{S_{1.46}}$ et $NR_{S_{1.10}}$ et au peroxyde $NR_{P_{1.50}}$, $SR_{P_{1.55}}$, $NR_{P_{0.84}}$ et $SR_{P_{0.92}}$ étirés à $\dot{\lambda}=0.05 \text{ s}^{-1}$

Les résultats suggèrent que tous les matériaux ont des élongations à la rupture supérieures ou égales à 6 sauf les échantillons $NR_{P_{1.50}}$ et $SR_{P_{1.55}}$ qui cassent à $\lambda_r=5$ et $\lambda_r=3.2$ respectivement, ce qui est en accord avec la littérature^{[15][21]}. En effet pour une vulcanisation conventionnelle, la déformation à la rupture est quasi constante^{[11][15]} tant que la densité de EAC ne dépasse pas $1.5 \times 10^{-4} \text{ mol.cm}^{-3}$. Pour les échantillons réticulés au peroxyde, la déformation à la rupture peut être réduite significativement pour des densités de réticulation plus faibles^[21] ($1.0 \times 10^{-4} \text{ mol.cm}^{-3}$). Cette différence est attribuée à l'instabilité des ponts polysulfures dont l'énergie de liaison S—S est relativement faible, ils se rompent donc avant les liaisons C—C, permettant aux chaînes les plus sollicitées de relaxer les contraintes^[29].

Les deux échantillons $NR_{P_{1.50}}$ et $SR_{P_{1.55}}$ seront écartés de la suite de l'étude car leurs élongations à la rupture sont trop faibles pour étudier la cristallisation sous déformation (et donc l'effet eC). Par ailleurs, l'élongation maximale λ_{max} à laquelle seront sollicités les matériaux sélectionnés dans ce chapitre, restera toujours inférieure à 5.5 pour éviter leur endommagement tout en les déformant à des élongations suffisantes pour qu'ils puissent cristalliser.

III. Influence de la densité moyenne de EAC et du type de réticulation sur l'effet eC

Afin d'évaluer la réponse calorique d'un matériau dont le comportement n'est pas influencé par la présence de nœuds chimiques, nous avons d'abord étudié un NR non réticulé et non calandré. Son effet eC a été évalué en le déformant jusqu'à $\lambda=6$ à $\dot{\lambda} = 16 \text{ s}^{-1}$ (cf. cycle de déformation sur la figure 4.a). Après décharge adiabatique, une élongation rémanente d'environ $\lambda=5$ est observée (cf. Figure 4.e). L'échantillon est ré-étiré de nouveau jusqu'à $\lambda=6$ à la même vitesse. La Figure 4.d met en évidence qu'une contrainte de l'ordre de 1,5 MPa est obtenue à $\lambda=6$ (à la première et à la deuxième charge), c'est-à-dire du même ordre de grandeur que pour des échantillons réticulés, comme nous le verrons plus tard. En effet, le caoutchouc naturel non réticulé contient un réseau de macromolécules reliées entre elles par des protéines et des phospholipides^{[30][31]} ainsi que des enchevêtrements^[32] constituant ainsi des nœuds physiques qui confèrent au matériau une certaine élasticité ainsi que la capacité à cristalliser sous élongation.

Les signaux thermiques obtenus durant la première et la deuxième charge sont présentés dans la Figure 4. b. A la fin de la première déformation adiabatique, entre $\lambda=1$ et $\lambda=6$, une élévation de température d'environ 6.5°C est mesurée, ce qui correspond à une variation de cristallinité de 12%. Cette fraction cristalline, calculée à l'aide de l'équation (1) du chapitre (I), continue à augmenter (et la contrainte à relaxer^[33]) à élongation fixe ($\lambda=6$) jusqu'à atteindre la saturation après quelques dizaines de secondes, comme c'est le cas pour l'échantillon réticulé au soufre NR_{S_1.46} (cf. Figure 4.c). La décharge rapide conduit à une diminution de température de seulement 0.6°C par rapport à l'ambiante, ce qui représente seulement 10% de la variation de température observée au premier chargement. La deuxième charge conduit à un ΔT du même ordre (0.7°C). Par ailleurs, le module d'Young est également modifié entre la première ($E=1.1\text{MPa}$) et la deuxième charge ($E=1.3\text{MPa}$). Ces résultats s'expliquent par la création de cristaux de grandes tailles lors de la première charge, stables à température ambiante (qui ne fondent pas) et qui jouent le rôle de nœuds de réticulation par la suite.^{[16][17]}

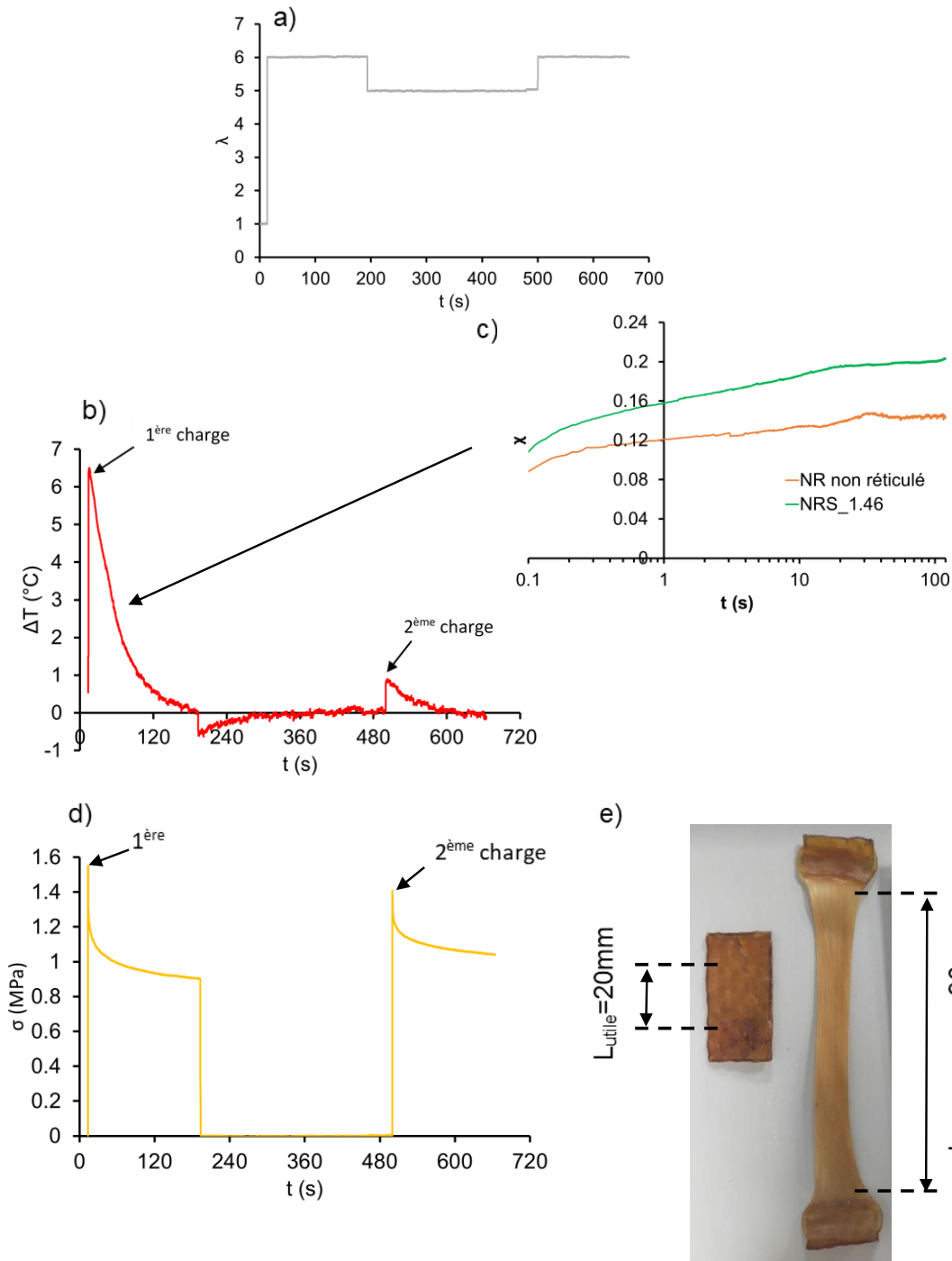


Figure 4 : pour un NR non réticulé déformé à $\dot{\lambda}$ 16s⁻¹, évolution lors du cycle mécanique décrit en (a), de la variation de température (ΔT) (b), de la cristallinité (c) et de la contrainte (d). e) Photos de l'échantillon avant la déformation et après la deuxième décharge

Pour confirmer la présence de ces cristallites résiduelles, l'échantillon présenté sur la Figure 4 a été caractérisé par DRX sur le banc de diffusion du laboratoire (XPert Pro MPD Panalytical). La Figure I5 montre, avant déformation (courbe jaune), l'existence d'un halo amorphe centré sur 19°. Après la première décharge, deux pics de

cristallinité apparaissent à $2\theta = 13.9^\circ$ et $2\theta = 20.6^\circ$ signature de la présence de cristaux stables à température ambiante. Ce résultat est également vérifié par DSC (cf. Annexe 2).

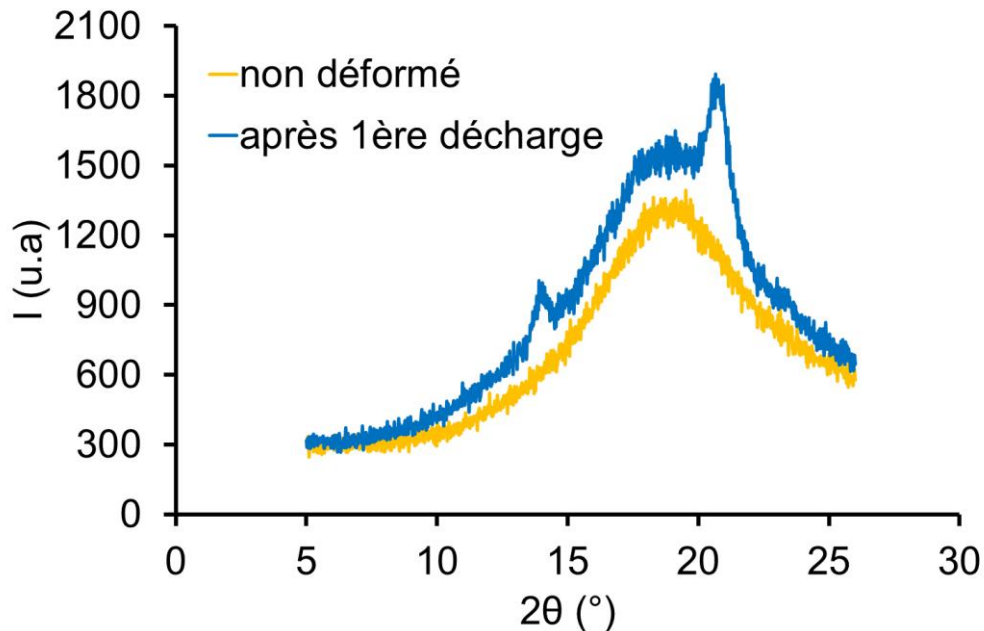


Figure 5: Diffractogrammes obtenus par DRX sur un échantillon de NR non réticulé non déformé et sur le même échantillon après la décharge ($\dot{\lambda} = 16 \text{ s}^{-1}$)

Ce phénomène, ne se limite pas au NR non réticulé, la présence de ces cristaux a également été observée dans le cas de NR faiblement réticulés ($\approx 2 \times 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$) [16][17][34]. D'un point de vue élastocalorique, cette expérience montre que des échantillons pas ou peu réticulés ne permettent pas d'obtenir une cristallisation/fusion suffisamment réversible pour avoir un effet élastocalorique important. Il faut donc augmenter le taux de réticulation pour limiter la taille des cristaux et abaisser la température de fusion [35]. Ainsi, les quantités de chaleurs mises en jeu lors de la déformation de deux échantillons de Caoutchouc naturel réticulés au soufre à deux densités de EAC différentes ($1.46 \times 10^{-4} \text{ mol.cm}^{-3}$ et $1.10 \times 10^{-4} \text{ mol.cm}^{-3}$) et d'un NR réticulé au peroxyde ($0.84 \times 10^{-4} \text{ mol.cm}^{-3}$) ont été étudiés. Elles sont calculées sur un cycle complet de déformation (c'est à dire pour λ variant entre $\lambda=1$ et $\lambda=5.5$) à $\dot{\lambda} = 0.05 \text{ s}^{-1}$ (cf. Figure 6.a) via l'équation rappelée ci-dessous (et détaillée dans le chapitre 2) :

$$Q_c = Q_{totale} - W = \rho \times C_m \times \Delta T(t) + \int_0^t \frac{\rho \times C_m}{\tau(\lambda)} \times \Delta T(t) dt - \int_0^t \sigma(t) \times \dot{\lambda}(t) \times dt \quad (1)$$

Avec Q_c la chaleur de cristallisation/fusion (proportionnelle au taux de cristallinité), W le travail mesurée et Q_{totale} la somme des deux qui correspond également à la somme de la chaleur échangée et de la chaleur résiduelle au sein du matériau. Les évolutions de ces quantités d'énergie dans les trois matériaux ($NR_{S_1.46}$, $NR_{S_1.10}$ et $NR_{P_0.84}$) sont présentées sur la Figure 6. Il est important de noter que les valeurs négatives observées sur les courbes de Q_c (et donc χ) sont probablement dues au fait que certaines contributions énergétiques intramoléculaires ne soient pas prises en compte par le modèle^[36].

Les courbes mécaniques des échantillons $NR_{S_1.10}$ et $NR_{P_0.84}$ (le premier réticulé au soufre et le deuxième au peroxyde) sont proches, en particulier, les aires d'hystérésis (ΔW) sont égales dans les deux cas (1MJ/m^3). En outre, les faibles écarts mesurés sur les travaux sont retrouvés sur les chaleurs totales obtenues à l'élongation maximale. Il n'est donc pas étonnant qu'on trouve des niveaux de cristallinité maximaux identiques ($\approx 11\%$). La relation de proportionnalité établie par Trabelsi et al. ^{[8][37]} entre l'aire de l'hystérésis mécanique et la cristallinité maximale mesurée par WAXD ($\Delta W = 0.1 \chi_{\max}$) est également vérifiée par nos résultats, ce qui nous conforte dans la démarche de calcul de χ par thermographie.

L'écart entre les courbes mécaniques des deux échantillons réticulés au soufre : $NR_{S_1.10}$ et $NR_{S_1.46}$ est plus marqué. Les niveaux de contraintes sont presque deux fois supérieurs dans le $NR_{S_1.46}$, ce qui confirme la tendance observée dans la littérature pour des matériaux similaires^[11]. Par ailleurs, l'élongation de fusion (λ_m) est plus faible pour l'échantillon $NR_{S_1.10}$ (2.7 au lieu de 3.1 pour le $NR_{S_1.46}$). Ce résultat suggère que la stabilité des dernières cristallites est plus élevée pour l'échantillon faiblement réticulé au soufre probablement à cause de sa capacité à former des cristaux de plus grandes tailles^[38]. Les aires d'hystérésis de ces deux échantillons sont presque identiques, et la chaleur totale absorbée est plus élevée de seulement 10% pour l'échantillon $NR_{S_1.46}$. Ceci aboutit à des chaleurs issues de la cristallisation (Q_c) similaires. Finalement, bien que nous ayons réussi à obtenir des matériaux différents en terme de densité de réticulation, et donc de comportement mécanique, la chaleur mise en jeu lors du cycle Q_{totale} est similaire car la contribution de Q_c , c'est-à-dire de

la chaleur de cristallisation, dans Q_{totale} d'une part est majoritaire et d'autre part, a peu varié avec la variation du taux de réticulation étudié.

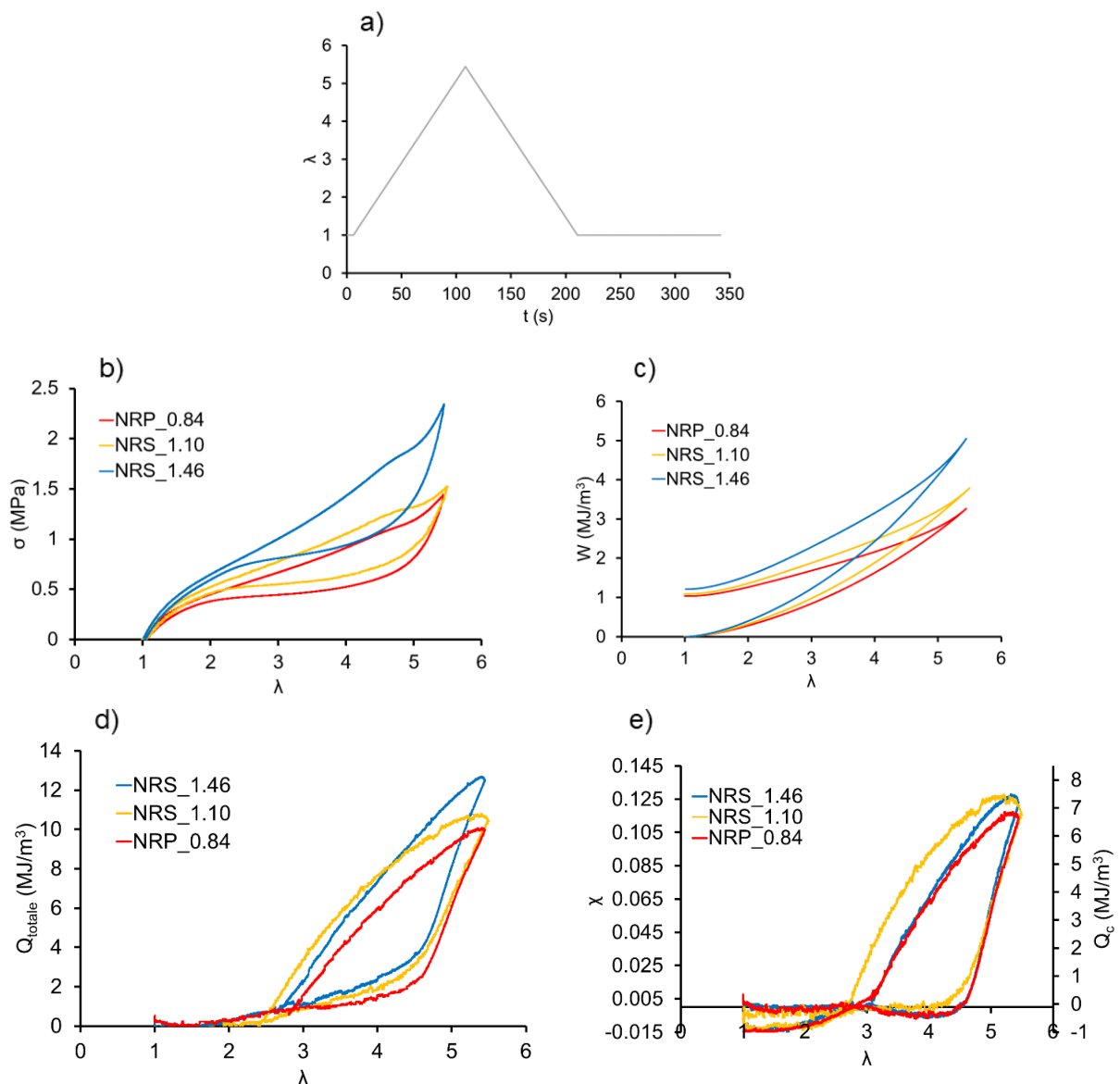


Figure 6: Evolution de l'élongation (a) de la contrainte (b), du travail W (c) de Q_{totale} (d) de Q_c et de l'indice de cristallisation χ (f) en fonction de l'élongation des deux échantillons $NR_{P_{0.84}}$ et $NR_{S_{1.10}}$ et $NR_{S_{1.46}}$ étirés entre $\lambda=1$ et $\lambda=5.5$ à $\dot{\lambda} = 0.05 \text{ s}^{-1}$

Ainsi, nos résultats montrent que les trois matériaux ($NR_{P_{0.84}}$ et $NR_{S_{1.10}}$ et $NR_{S_{1.46}}$) du fait également d'aire d'hystérésis du même ordre de grandeur, ont des $COP_{\Delta W}$ ($= \frac{Q_{totale}}{\Delta W}$) très proches (9.5, 9.9 et 10.3 respectivement). En d'autres termes, la chaleur issue de la cristallisation, étant proportionnelle à l'aire de l'hystérésis mécanique dans ces conditions expérimentales, et contribuant majoritairement à la chaleur générée, le

$COP_{\Delta W}$ demeure presque constant. Pour les raisons citées en introduction, une alternative pour améliorer ce dernier nous conduit naturellement à utiliser le Caoutchouc Synthétique (SR).

IV. Influence de la nature du matériau sur l'effet eC : Comparaison du Caoutchouc Synthétique avec le Caoutchouc Naturel

Deux échantillons $NR_{P_{0.84}}$ et $SR_{P_{0.92}}$ (dont les densités de EAC déterminées par gonflement sont très proches) ont été déformés, comme dans la partie précédente, entre $\lambda=1$ à $\lambda=5.5$ à $\dot{\lambda} = 0.05 \text{ s}^{-1}$ jusqu'à (cf. Figure 6.a). L'aire de l'hystérésis mesurée pour le $SR_{P_{0.92}}$ est d'environ 0.5 MJ/m^3 (soit 50% plus faible par rapport au NR) et la variation de température crête à crête est de l'ordre de -3°C (cf. Figure 7).

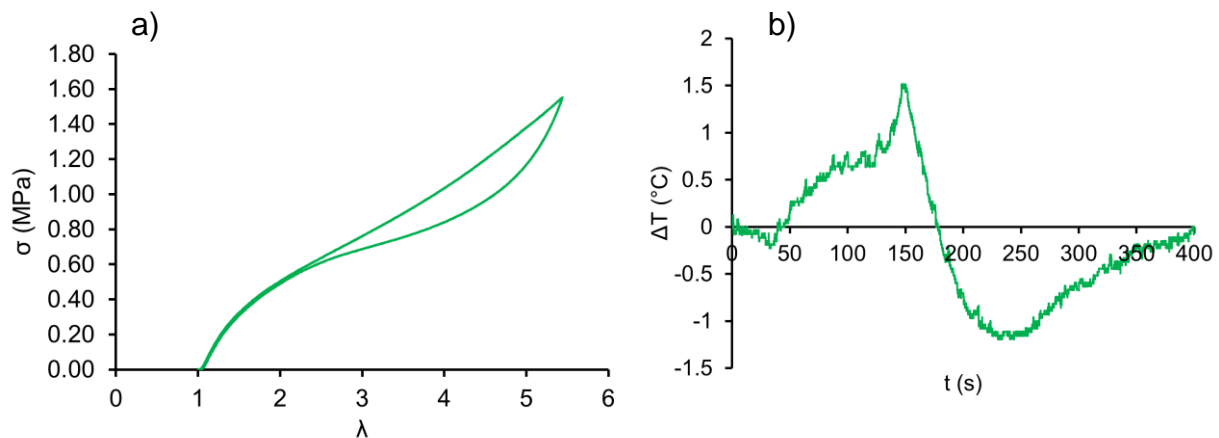


Figure 7: a) Evolution de la contrainte en fonction de l'élongation du $SR_{P_{0.92}}$ en appliquant le cycle mécanique présenté sur la Figure 6.a

Ces résultats suggèrent que les fractions cristallines mises en jeu pendant ce cycle sont très faibles ce qui ne permet pas de les déterminer correctement via la thermographie. Pour remédier à cela, il faut réussir à obtenir des variations de températures plus importantes, au moins pendant la décharge. Ceci est possible soit en augmentant l'élongation maximale soit en maintenant l'échantillon étiré à $\lambda=5.5$ pendant le temps nécessaire pour la cristallisation, plus lente dans le cas du SR^[8]. La première solution est difficile à mettre en œuvre car, comme montré sur la Figure 3, l'élongation à la rupture du $SR_{P_{0.92}}$ est égale à 6. Nous avons donc opté pour étirer l'échantillon à $\dot{\lambda} = 0.05 \text{ s}^{-1}$ entre $\lambda_i=1$ et $\lambda_{\text{max}}=5.5$ puis le maintenir à cette élongation maximale pendant 240 s avant de retourner à λ_i à la même vitesse (cf. Figure 8. a).

La réponse mécanique ainsi que l'évolution de Q_{totale} et de l'indice de cristallisation (χ) calculé à l'aide de l'équation (8) présentée dans le chapitre (III)^[36] sont tracées sur les Figures 8.b et c. Pendant l'étirement, la contrainte est légèrement plus faible pour l'échantillon NR_{P_0.84} probablement à cause de l'écart qui existe entre les densités de réticulation moyennes des deux matériaux (environ 10%). La Figure 8.c montre que l'échantillon NR_{P_0.84} commence à cristalliser à partir de $\lambda_c=4.5$. A cette même élongation, la relaxation qui caractérise le début de la cristallisation^{[39][33]} est observée sur la courbe de contrainte (cf. Figure 8.b). Cette contrainte évolue ensuite rapidement (durcissement) à cause du réseau créé par les cristallites^{[40][41]} ($\chi_{\text{NR}_{P_0.84}} = 12\%$ à $\lambda=5.5$). Dans le cas du SR_{P_0.92}, la cristallisation débute à une élongation plus élevée ($\lambda_c=5$) avec une pente $\frac{d\chi}{d\lambda}$ similaire à celle du NR_{P_0.84} pendant la charge. Les niveaux de cristallisation atteints à une même élongation, sont donc plus bas pour le caoutchouc synthétique, comme déjà décrit dans la littérature^{[8][42]}.

Pendant le plateau, une relaxation de contrainte d'environ 22% est constatée pour les deux matériaux. L'indice de cristallisation, quant à lui, augmente de 12% à 16% pour le NR_{P_0.84} et de 4% à 11% pour le SR_{P_0.92}. Ce résultat suggère que la relaxation des portions de chaînes restées amorphes suite à la cristallisation est moins importante dans le SR pour une même variation de cristallinité. Au retour, les indices de cristallisation atteints à chaque élongation sont plus faibles pour ce dernier. Cette diminution de la cristallinité s'accompagne d'une chute de contrainte plus importante pour le NR_{P_0.84}. Les cristaux fondent ensuite à $\lambda_m \approx 3$ pour le NR et $\lambda_m \approx 3.5$ pour le SR comme déjà montré dans la littérature^{[8][42]}. Finalement, l'aire de l'hystérésis obtenue dans le cas du SR_{P_0.92} est plus faible d'environ 40% pour un taux de cristallinité maximale (atteint à la fin du plateau) plus faible de 20% par rapport au NR. Ce résultat suggère alors que la capacité du SR à dissiper l'énergie est moins importante que celle du NR. Une étude réalisée par X. Fu et al.^[43], sur des échantillons vulcanisés au soufre (même densité de EAC) de NR et NR déprotéiné, a montré que l'élimination du réseau formé entre les macromolécules par les protéines réduit l'aire de l'hystérésis mécanique tout en maintenant le même niveau de cristallinité. En d'autres termes, la présence des protéines dans le Caoutchouc naturel réticulé induit plus grande dissipation de l'énergie à cause de la capacité des liens formés par ces protéines à se rompre et se reformer naturellement pendant la déformation. Cette étude pourrait donc

expliquer les différences observées entre les deux échantillons $NR_{P_0.84}$ et $SR_{P_0.92}$ puisque ce dernier ne contient pas ce réseau naturel et est donc semblable au NR déprotéiné.

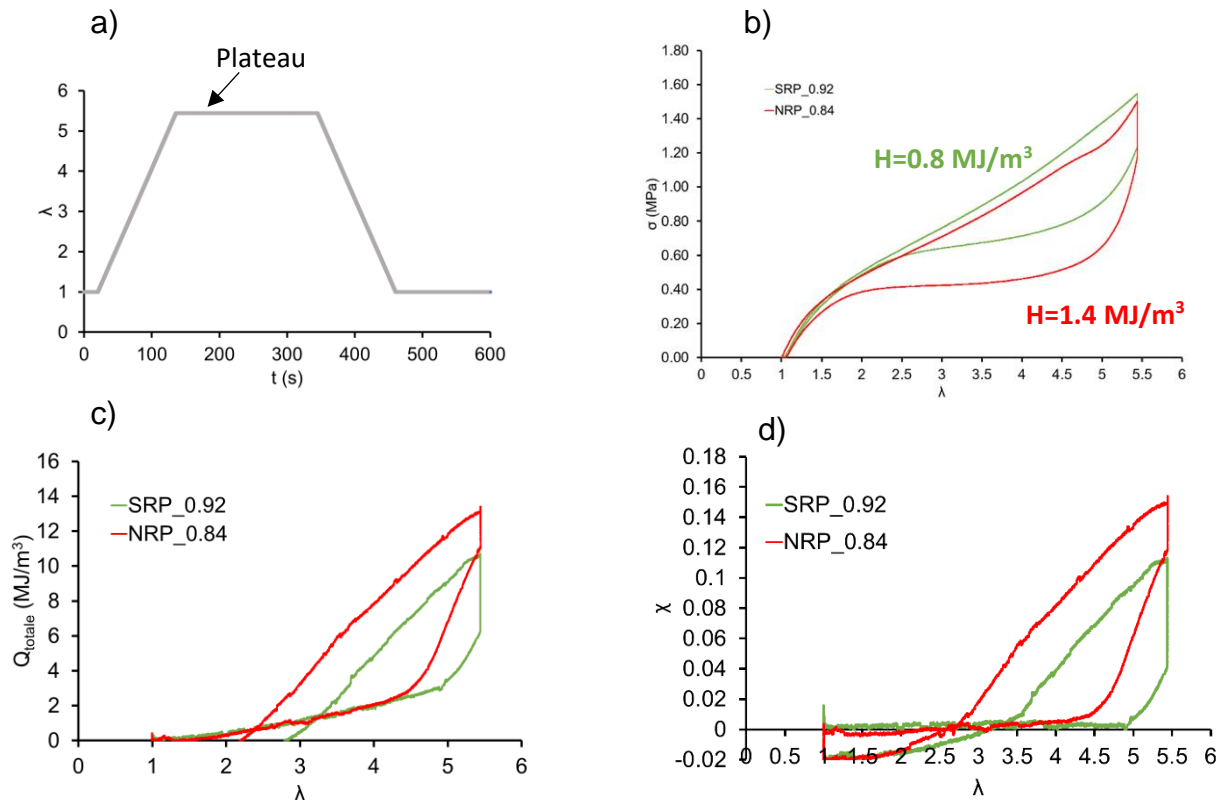


Figure 8: a) Elongation en fonction du temps des échantillons $SR_{P_0.92}$ et $NR_{P_0.84}$ déformés entre $\lambda=1$ et $\lambda=5.5$ à $\dot{\lambda} = 0.05 \text{ s}^{-1}$. b) Evolution de la contrainte σ , c) de la chaleur totale (Q_{totale}) et (d) de l'indice de cristallisation en fonction de l'élongation

Au final, les mesures de Q_{totale} et ΔW aboutissent à des coefficients de performance ($COP_{\Delta W}$) de 14 pour le SR et de 9 pour le NR. Ceci est dans la gamme des valeurs présentées dans la littérature (comprises entre 5 et 20) [1][44] pour d'autres matériaux caloriques, comme les SMA, sous cycle de déformation complet.

V. Comparaison des performances eC (COP et Q_{totale}) des matériaux sous sollicitation cyclique partielle

Nos résultats du chapitre IV ont montré que les quantités de chaleur totales Q_{totale} pouvant être absorbées par le $NR_{S_1.46}$ sous sollicitation triangulaire partielle aux basses fréquences ($\leq 0.005 \text{ Hz}$) sont légèrement inférieures (9 MJ/m^3) à celles obtenues dans la partie III de ce chapitre ($\approx 13 \text{ MJ/m}^3$), lors de cycles entre $\lambda_i=1$ et $\lambda_{\text{max}}=$

5.5. En revanche, les aires d'hystérésis sont presque quatre fois plus faibles, dans le premier cas, à cause de l'effet mémoire^[45]. Il y a donc là une voie d'amélioration possible du COP. Pour cette raison, nous allons étudier le couple (COP- Q_{totale}) des différents matériaux suite à l'application d'une sollicitation cyclique triangulaire entre $\lambda=3.5$ et $\lambda=5.5$ à 0.1Hz. Cette fréquence a été choisie afin de s'approcher le plus possible des conditions réelles d'utilisation des systèmes élastocaloriques ^[46].

Les valeurs de Q_{totale} à $\lambda=5.5$ ainsi que les ΔW obtenus pour chaque matériau sont illustrés par la Figure 9. Tout d'abord, dans ces conditions de sollicitation (partielle), les résultats montrent que la chaleur Q_{totale} augmente considérablement en jouant sur la densité et le type de réticulation du NR (de 4.8MJ/m³ pour le NR_{P_0.84} à 10.6MJ/m³ pour le NR_{S_1.53}) contrairement à l'étude précédente (cycles entre $\lambda=1$ et $\lambda=5.5$). En outre, l'échantillon NR_{S_1.53} présente le couple ($Q_{totale}-\Delta W$) le plus élevé (10.6 MJ/m³ et 0.35 MJ/m³ respectivement). En revanche, l'échantillon SR_{P_0.92} affiche les valeurs les plus basses ($Q=3.7$ MJ/m³ et $\Delta W=0.08$ MJ/m³). Ces deux grandeurs sont ensuite utilisées pour calculer les $COP_{\Delta W}$ présentés sur La Figure 10.b. Les résultats confirment que le matériau ayant le plus grand coefficient de performance ($COP_{\Delta W} = 40$) est le SR_{P_0.92}. Cependant, comme déjà évoqué dans l'introduction, l'augmentation de ce coefficient seule n'est pas suffisante pour conclure sur la performance eC du matériau, le critère prioritaire étant la maximisation de la quantité de chaleur pouvant être échangée. En effet, en se basant seulement sur le $COP_{\Delta W}$, on arrive à la conclusion aberrante qu'un matériau qui ne cristallise pas du tout (et dont l'aire de l'hystérèse tend vers 0) est plus avantageux d'un point de vue élastocalorique même si la chaleur générée lors du cycle est négligeable. Par conséquent, le Caoutchouc Synthétique étudié dans le cadre de ce travail, et qui présente la valeur de Q_{totale} la plus faible, n'est pas le meilleur candidat pour le développement d'un système eC performant, et ce malgré son $COP_{\Delta W}$ élevé. L'échantillon de caoutchouc naturel NR_{S_1.53} présente quant à lui un coefficient de performance plus faible (≈ 30) que le SR mais sa chaleur Q_{totale} est presque trois fois plus importante, ce qui en fait donc le plus performant d'un point de vue eC dans la palette de matériaux étudiés. Ce matériau est également plus performant que le NR_{S_1.46} avec qui il partage le même $COP_{\Delta W}$ mais une chaleur Q_{totale} plus grande. A noter que parmi ces deux matériaux (NR_{S_1.53}

et NR_{S_1.46}), le premier est industriel, le deuxième pas, et donc que vraisemblablement ils ne diffèrent pas uniquement que par leur densité de réticulation.

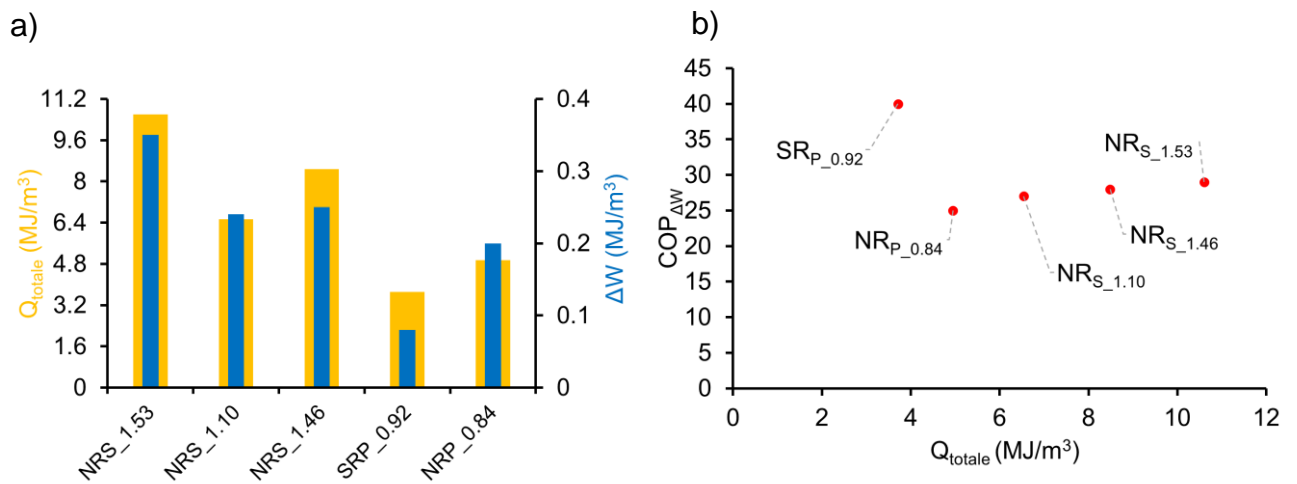


Figure 9: a) Chaleurs totales générées au cours du cycle (Q_{totale}), hystérésis mécaniques (ΔW) et (b) Coefficients de performances $COP_{\Delta W}$ en fonction du type de matériau suite à une déformation cyclique triangulaire à 0.1Hz entre $\lambda=3.5$ et $\lambda=5.5$

Dans certaines études, le coefficient de performance est calculé de manière différente en considérant que seul le travail fourni au cours de la phase de charge compte ($COP_{W(aller)} = \frac{Q_{totale}}{W_{aller}}$), c'est-à-dire qu'il est considéré que ce travail ne peut être récupéré à la décharge^{[20][47]}. Les valeurs de ce coefficient, dans le cas de nos échantillons à base de Caoutchouc Naturel, sont compris entre 2.5 et 4.5 pour des chaleurs Q_{totale} qui varient entre 5 MJ/m³ et 11 MJ/m³ (cf. Figure 10). Par contre, l'échantillon SR_{P_0.92} présente les plus faibles valeurs du coefficient de performance (1.9) confirmant ainsi que ce matériau est le moins avantageux d'un point de vue élastocalorique (cf. Figure 11).

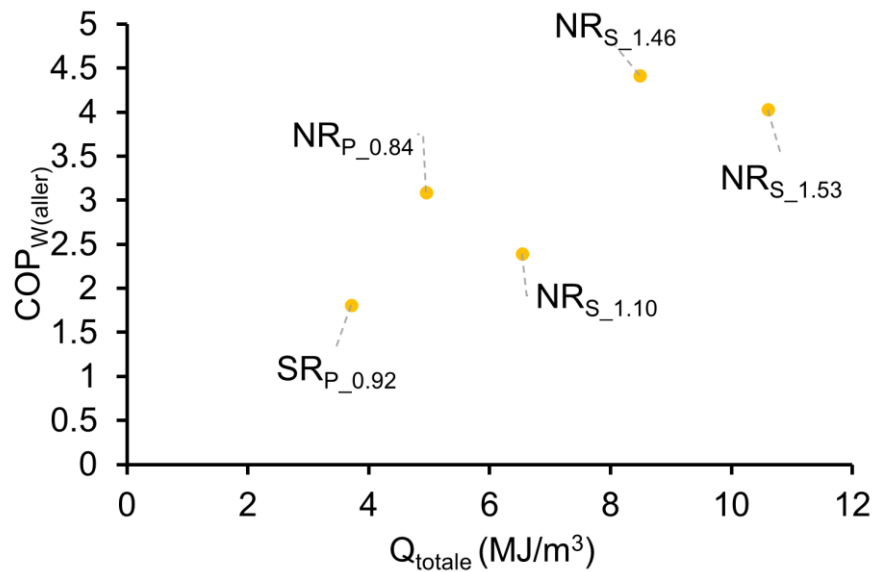


Figure 10: Coefficients de performances $COP_{W(aller)}$ en fonction des chaleurs totales mesurées pour tous les matériaux déformés sous sollicitation triangulaire partielle à $f=0.1$ Hz

Ainsi, pour développer un système de réfrigération basé sur l'effet eC dans un élastomère, il est important de maximiser la chaleur Q_{totale} tout en ayant un COP assez élevé et donc de travailler avec des NR réticulés au soufre avec des densités de chaînes élastiquement actives de l'ordre de $\nu = 1.5 \times 10^{-4}$ mol/cm³.

VI. Conclusion

A travers l'étude réalisée dans ce chapitre, nous avons pu caractériser les réponses élastocaloriques du NR non réticulé, réticulé au soufre/peroxyde et du caoutchouc synthétique réticulé au peroxyde. L'analyse des différents résultats obtenus a permis d'aboutir aux conclusions suivantes :

- Le Caoutchouc Naturel non réticulé présente une réponse thermique et une cinétique de cristallisation comparable au NR réticulé. Cependant, la grande déformation qui subsiste après l'annulation de la contrainte à cause des cristaux stables développés diminue sa réponse calorique d'environ 80%. Par conséquent, ce matériau n'est pas adapté pour les systèmes de réfrigération solide par effet eC. Il est donc nécessaire de travailler avec des NR réticulés.
- La contribution de la chaleur issue du travail fourni au matériau dans la chaleur totale est minoritaire par rapport à celle issue de la cristallisation. Ceci implique que les différences des comportements mécaniques entre des matériaux qui atteignent des niveaux de cristallinité similaires ne permettent pas de modifier considérablement la chaleur totale échangée par le NR.

- Sous déformation partielle, l'aire de l'hystérésis diminue considérablement à cause de l'effet mémoire ce qui permet d'améliorer le $COP_{\Delta W}$ (multiplié par 3) sans détériorer significativement la quantité de chaleur Q_{totale} (divisée par 1.4).
- Le Caoutchouc Synthétique n'est pas le meilleur candidat pour le développement d'un système eC performant car malgré son $COP_{\Delta W}$ important, son Q_{totale} reste très limité, contrairement au Caoutchouc Naturel réticulé au soufre dont la densité de chaînes élastiquement actives est proche de $1.5 \times 10^{-4} \text{ mol/cm}^3$ et qui présente un bon compromis entre le coefficient de performance (≈ 30) et la chaleur totale absorbée ($\approx 10 \text{ MJ/m}^3$) sous déformation triangulaire partielle ($3.5 < \lambda < 5.5$).

VII. Annexes

Annexe 1

Afin de confirmer les résultats concernant les densités de réticulation obtenus par gonflement et par mesures mécaniques, nous avons également caractérisé nos échantillons à l'aide de la RMN-DQ. Les détails de cette méthode ainsi que la procédure de traitement des résultats sont donnés dans le chapitre 'matériel et méthodes'. Les signaux bruts normalisés (I_{nDQ}) et les distributions des couplages dipolaires résiduels ($D_{res}/2\pi$) qui sont directement reliés à la taille de chaînes entre contraintes topologiques (enchevêtrements + nœuds physiques) obtenus à l'aide de cette technique sur les échantillons $NR_{S_1.53}$, $NR_{S_1.46}$, $NR_{S_1.10}$, $NR_{P_0.84}$ et $SR_{P_0.92}$ ainsi qu'un échantillon de Caoutchouc Naturel non réticulé (constitué seulement de nœuds physiques et enchevêtrements) sont présentés dans Figure 11.

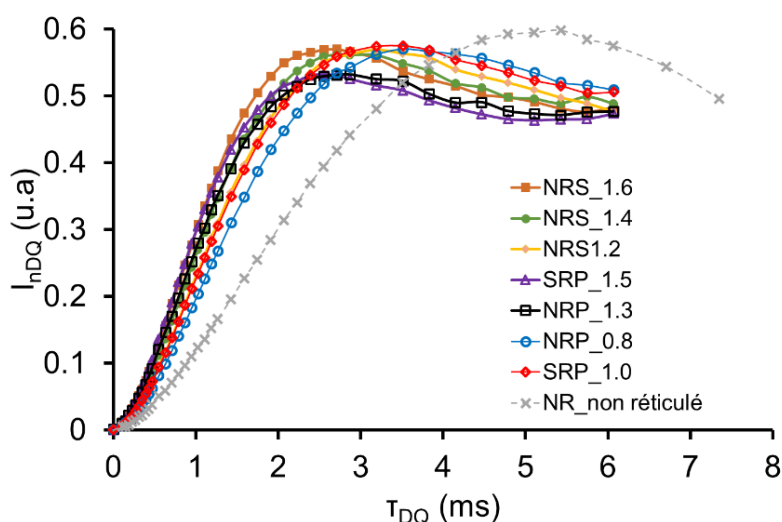


Figure 11: a) Les intensité DQ normalisée (I_{nDQ}) en fonction de τ_{DQ} des échantillons $NR_{S_{1.53}}$, $NR_{S_{1.46}}$, $NR_{S_{1.10}}$, $NR_{P_{0.84}}$ et $SR_{P_{0.92}}$ ainsi qu'un échantillon de Caoutchouc Naturel non réticulé

Annexe 2

Un échantillon NR non réticulé est étiré à $\lambda=6$ de manière adiabatique, ensuite après la décharge, une partie de cet échantillon (15 mg) est mise dans une capsule en aluminium puis introduite en DSC initialement à 20°C afin d'effectuer une analyse thermique différentielle. Elle est ensuite chauffée jusqu'à 120°C puis refroidie jusqu'à 50°C à 10°C/min. Le thermogramme obtenu pendant la phase du chauffage est présenté sur la Figure 12. Un pic observé à 34°C, est associé à la fusion des cristaux formés après recouvrance. Le même cycle thermique est ensuite appliqué juste après le premier sur le même échantillon et aucun pic n'est détecté. L'enthalpie de fusion mesurée durant la transformation de phase lors du premier cycle est de l'ordre de 5,20J/g qui correspond à un taux de cristallisation d'environ 8%.

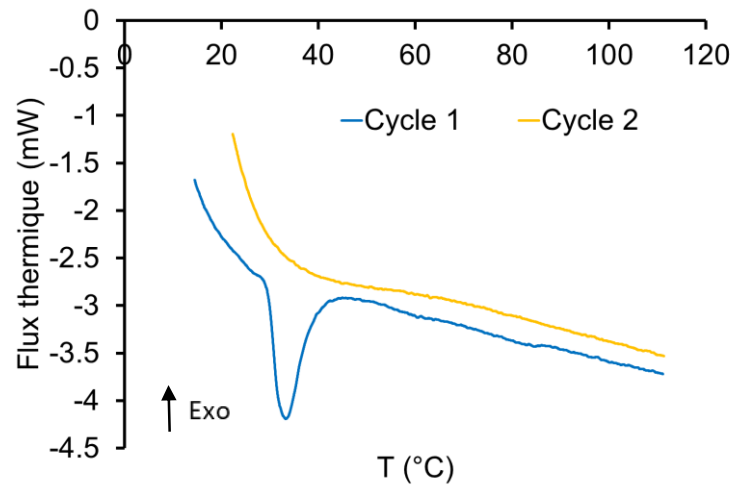


Figure 12: Thermogrammes de DSC obtenus sur un échantillon de NR non réticulé après étirement à $\lambda=6$ puis rétraction. Les deux cycles ont été réalisés successivement sur le même échantillon qui contenait des cristaux stables initialement

VIII. Références

- [1] S. Qian *et al.*, “A review of elastocaloric cooling: Materials, cycles and system integrations,” vol. 64. 2016, doi: 10.1016/j.ijrefrig.2015.12.001.
- [2] F. Bruederlin, H. Ossmer, F. Wendler, S. Miyazaki, and M. Kohl, “SMA foil-based elastocaloric cooling: from material behavior to device engineering,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 50, no. 42, p. 424003, 2017, doi: 10.1088/1361-6463/aa87a2.
- [3] J. Chen, K. Zhang, Q. Kan, H. Yin, and Q. Sun, “Ultra-high fatigue life of NiTi cylinders for compression-based elastocaloric cooling,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 115, no. 9, p. 093902, 2019, doi: 10.1063/1.5115793.
- [4] M. Schmidt, A. Schütze, and S. Seelecke, “Elastocaloric cooling processes: The influence of material strain and strain rate on efficiency and temperature span,” *APL Mater.*, vol. 4, no. 6, p. 064107, 2016, doi: 10.1063/1.4953433.
- [5] Z. Xie, C. Wei, D. Guyomar, and G. Sebald, “Validity of Flory’s model for describing equilibrium strain-induced crystallization (SIC) and thermal behavior in natural rubber,” *Polymer*, vol. 103, pp. 41–45, 2016, doi: 10.1016/j.polymer.2016.09.038.
- [6] Z. Xie, G. Sebald, and D. Guyomar, “Temperature dependence of the elastocaloric effect in natural rubber,” *Phys. Lett. A*, vol. 381, no. 25–26, pp. 2112–2116, 2017, doi: 10.1016/j.physleta.2017.02.014.
- [7] F. Greibich *et al.*, “Elastocaloric heat pump with specific cooling power of 20.9 W g⁻¹ exploiting snap-through instability and strain-induced crystallization,” *Nat. Energy*, vol. 6, no. 3, pp. 260–267, 2021, doi: 10.1038/s41560-020-00770-w.
- [8] S. Trabelsi, P.-A. Albouy, and J. Rault, “Stress-Induced Crystallization Properties of Natural and Synthetic CIS-Polyisoprene,” *Rubber Chem. Technol.*, vol. 77, no. 2, pp. 303–316, 2004, doi: 10.5254/1.3547825.
- [9] S. Toki *et al.*, “Entanglements and Networks to Strain-Induced Crystallization and Stress–Strain Relations in Natural Rubber and Synthetic Polyisoprene at Various Temperatures,” *Macromolecules*, vol. 46, no. 13, pp. 5238–5248, 2013, doi: 10.1021/ma400504k.
- [10] Y. Kitamura, K. Okada, H. Masunaga, and M. Hikosaka, “Role of strain rate in the strain-induced crystallization (SIC) of natural and synthetic isoprene rubber,” *Polym. J.*, vol. 51, no. 2, pp. 221–226, 2019, doi: 10.1038/s41428-018-0144-5.
- [11] Y. Ikeda, Y. Yasuda, K. Hijikata, M. Tosaka, and S. Kohjiya, “Comparative study on strain-induced crystallization behavior of peroxide cross-linked and sulfur cross-linked natural rubber,” *Macromolecules*, vol. 41, no. 15, pp. 5876–5884, 2008, doi: 10.1021/ma800144u.
- [12] Y. Ikeda *et al.*, “Strain-induced crystallization of peroxide-crosslinked natural rubber,” *Polymer*, vol. 48, no. 5, pp. 1171–1175, 2007, doi: 10.1016/j.polymer.2007.01.006.

- [13] J.-M. Chenal, C. Gauthier, L. Chazeau, L. Guy, and Y. Bomal, "Parameters governing strain induced crystallization in filled natural rubber," *Polymer*, vol. 48, no. 23, pp. 6893–6901, 2007, doi: 10.1016/j.polymer.2007.09.023.
- [14] N. Candau, L. Chazeau, J. M. Chenal, C. Gauthier, and E. Munch, "Complex dependence on the elastically active chains density of the strain induced crystallization of vulcanized natural rubbers, from low to high strain rate," *Polymer*, vol. 97, pp. 158–166, 2016, doi: 10.1016/j.polymer.2016.05.020.
- [15] P. González Hernández, Luis; Rodríguez Díaz, Andrés; Valentín, Juan L. ; Marcos-Fernández, Ángel ; Posadas, "Conventional and Efficient Crosslinking of Natural Rubber: Effect of Heterogeneities on the Physical Properties," *KGK - Kautschuk und Gummi Kunststoffe*, 58(12,) 638-643, 2005.
- [16] B. Heuwers *et al.*, "Stress-Induced Stabilization of Crystals in Shape Memory Natural Rubber," *Macromol. Rapid Commun.*, vol. 34, no. 2, pp. 180–184, 2013, doi: 10.1002/marc.201200594.
- [17] F. Katzenberg and J. C. Tiller, "Shape memory natural rubber," *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 54, no. 14, pp. 1381–1388, 2016, doi: 10.1002/polb.24040.
- [18] P. A. Albouy, J. Marchal, and J. Rault, "Chain orientation in natural rubber, Part I: The inverse yielding effect," *Eur. Phys. J. E*, vol. 17, no. 3, pp. 247–259, 2005, doi: 10.1140/epje/i2004-10145-6.
- [19] G. Sebald, Z. Xie, and D. Guyomar, "Fatigue effect of elastocaloric properties in natural rubber," *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 374, no. 2074, 2016, doi: 10.1098/rsta.2015.0302.
- [20] N. Candau, E. Vives, A. I. Fernández, and M. L. Maspocho, "Elastocaloric effect in vulcanized natural rubber and natural/wastes rubber blends," *Polymer*, vol. 236, p. 124309, 2021, doi: 10.1016/j.polymer.2021.124309.
- [21] J. Kruželák, R. Sýkora, and I. Hudec, "Peroxide vulcanization of natural rubber. Part II: effect of peroxides and co-agents," *J. Polym. Eng.*, vol. 35, no. 1, pp. 21–29, 2015, doi: 10.1515/polyeng-2014-0035.
- [22] P. J. Flory and J. Rehner, "Statistical Mechanics of Cross-Linked Polymer Networks I. Rubberlike Elasticity," *J. Chem. Phys.*, vol. 11, no. 11, pp. 512–520, 1943, doi: 10.1063/1.1723791.
- [23] L.R.G. Treolar, *The physics of Rubber Elasticity*. 1975.
- [24] F. Grasland, L. Chazeau, J.-M. Chenal, J. Caillard, and R. Schach, "About the elongation at break of unfilled natural rubber elastomers," *Polymer*, vol. 169, pp. 195–206, 2019, doi: 10.1016/j.polymer.2019.02.032.
- [25] J. L. Valentín, J. Carretero-González, I. Mora-Barrantes, W. Chassé, and K. Saalwächter, "Uncertainties in the Determination of Cross-Link Density by Equilibrium Swelling Experiments in Natural Rubber," *Macromolecules*, vol. 41, no. 13, pp. 4717–4729, 2008, doi: 10.1021/ma8005087.

- [26] A. Vieyres *et al.*, "Sulfur-Cured Natural Rubber Elastomer Networks: Correlating Cross-Link Density, Chain Orientation, and Mechanical Response by Combined Techniques," *Macromolecules*, vol. 46, no. 3, pp. 889–899, 2013, doi: 10.1021/ma302563z.
- [27] and L. J. F. Mahmoud Abdel-Goad, Wim Pyckhout-Hintzen, Stefan Kahle, Jürgen Allgaier, Dieter Richter, "Rheological Properties of 1,4-Polyisoprene over a Large Molecular Weight Range," *Macromolecules*, vol. 37, no. 21, pp. 8135–8144, 2004, doi: 10.1021/ma030557+.
- [28] J.-M. Chenal, L. Chazeau, L. Guy, Y. Bomal, and C. Gauthier, "Molecular weight between physical entanglements in natural rubber: A critical parameter during strain-induced crystallization," *Polymer (Guildf)*., vol. 48, no. 4, pp. 1042–1046, 2007, doi: 10.1016/j.polymer.2006.12.031.
- [29] H. Chun and A. N. Gent, "Strength of Sulfur-Linked Elastomers," *Rubber Chem. Technol.*, vol. 69, no. 4, pp. 577–590, Sep. 1996, doi: 10.5254/1.3538385.
- [30] Y. Tanaka, "Structural characterization of natural polyisoprenes: Solve the mystery of natural rubber based on structural study," *Rubber Chem. Technol.*, vol. 74, no. 3, pp. 355–375, 2001, doi: 10.5254/1.3547643.
- [31] S. Amnuaypornsrri, J. Sakdapipanich, S. Toki, B. S. Hsiao, N. Ichikawa, and Y. Tanaka, "Strain-induced crystallization of natural rubber: Effect of proteins and phospholipids," *Rubber Chem. Technol.*, vol. 81, no. 5, pp. 753–766, 2008, doi: 10.5254/1.3548230.
- [32] W. Sainumsai *et al.*, "DEpendence of the onset of strain-induced crystallization of natural rubber and its synthetic analogue on crosslink and entanglement by using synchrotron x-ray," *Rubber Chem. Technol.*, vol. 90, no. 4, pp. 728–742, 2017, doi: 10.5254/rct.18.82693.
- [33] P. J. Flory, "Thermodynamics of Crystallization in High Polymers. I. Crystallization Induced by Stretching," *J. Chem. Phys.*, vol. 15, no. 6, pp. 397–408, 1947, doi: 10.1063/1.1746537.
- [34] M. Tosaka and E. Shigeki, "Triaxially oriented shape memory natural rubber," *Polymer (Guildf)*., vol. 157, pp. 151–155, 2018, doi: 10.1016/j.polymer.2018.10.038.
- [35] M. TOSAKA, S. OUE, A. GROS, B. HUNEAU, E. VERRON, and S. Poompradub, "Formation of Crystallites with Low Surface Energy," *J. Fiber Sci. Technol.*, vol. 74, no. 6, pp. 133–142, 2018, doi: 10.2115/fiberst.2018-0019.
- [36] J. Plagge and M. Klüppel, "Determining strain-induced crystallization of natural rubber composites by combined thermography and stress-strain measurements," *Polym. Test.*, vol. 66, pp. 87–93, 2018, doi: 10.1016/j.polymertesting.2017.12.021.
- [37] S. Trabelsi, P.-A. Albouy, and J. Rault, "Crystallization and Melting Processes in Vulcanized Stretched Natural Rubber," *Macromolecules*, vol. 36, no. 20, pp. 7624–7639, 2003, doi: 10.1021/ma030224c.

- [38] N. Candau, Thèse, “Compréhension des mécanismes de cristallisation sous tension des élastomères en conditions quasi-statiques et dynamiques,” 2014.
- [39] B. Huneau, “Strain-induced crystallization of natural rubber: a review of x-ray diffraction investigations,” *Rubber Chem. Technol.*, vol. 84, no. 3, pp. 425–452, 2011, doi: 10.5254/1.3601131.
- [40] J. Plagge and R. Hentschke, “Microphase Separation in Strain-Crystallizing Rubber,” *Macromolecules*, vol. 54, no. 12, pp. 5629–5635, 2021, doi: 10.1021/acs.macromol.1c00757.
- [41] J. Rault, J. Marchal, P. Judeinstein, and P. A. Albouy, “Chain orientation in natural rubber, Part II: 2H-NMR study,” *Eur. Phys. J. E*, vol. 21, no. 3, pp. 243–261, 2006, doi: 10.1140/epje/i2006-10064-6.
- [42] N. Candau, L. Chazeau, J.-M. Chenal, C. Gauthier, and E. Munch, “A comparison of the abilities of natural rubber (NR) and synthetic polyisoprene cis-1,4 rubber (IR) to crystallize under strain at high strain rates,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 18, no. 5, pp. 3472–3481, 2016, doi: 10.1039/C5CP06383C.
- [43] X. Fu, C. Huang, Y. Zhu, G. Huang, and J. Wu, “Characterizing the naturally occurring sacrificial bond within natural rubber,” *Polymer (Guildf)*, vol. 161, pp. 41–48, 2019, doi: 10.1016/j.polymer.2018.12.005.
- [44] J. Cui *et al.*, “Demonstration of high efficiency elastocaloric cooling with large ΔT using NiTi wires,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 101, no. 7, p. 073904, 2012, doi: 10.1063/1.4746257.
- [45] N. Candau *et al.*, “Strain-induced crystallization of natural rubber and cross-link densities heterogeneities,” *Macromolecules*, vol. 47, no. 16, pp. 5815–5824, 2014, doi: 10.1021/ma5006843.
- [46] G. Sebald, A. Komiya, J. Jay, G. Coativy, and L. Lebrun, “Regenerative cooling using elastocaloric rubber: Analytical model and experiments,” *J. Appl. Phys.*, vol. 127, no. 9, 2020, doi: 10.1063/1.5132361.
- [47] R. Bennacer, B. Liu, M. Yang, and A. Chen, “Refrigeration performance and the elastocaloric effect in natural and synthetic rubbers,” *Appl. Therm. Eng.*, vol. 204, p. 117938, 2022, doi: 10.1016/j.applthermaleng.2021.117938.

Conclusion générale et perspectives

Les travaux réalisés dans le cadre de cette thèse avaient pour objectif de contribuer à la compréhension et l'optimisation des paramètres importants qui régissent l'effet élastocalorique (eC) dans le Caoutchouc Naturel (NR). Pour atteindre ce but, il était nécessaire d'étudier la relation entre la cristallisation sous déformation (la SIC et la cinétique associée étant prépondérantes dans l'effet eC), le comportement mécanique et la réponse thermique du matériau. Le couplage de plusieurs techniques expérimentales (WAXD, thermographie, gonflement, traction uniaxiale...) était donc primordial.

Nous avons étudié, dans un premier temps, l'évolution de la cinétique de cristallisation du NR à différentes élongations (λ_{\max}), supérieures à celle de la cristallisation (λ_c), par WAXD in-situ (sous rayonnement synchrotron) et par thermographie. L'association de ces deux techniques a permis de montrer que la durée suffisante pour évacuer toute la chaleur générée après la déformation adiabatique diminue avec λ_{\max} et qu'elle est égale à celle nécessaire pour atteindre le maximum de cristallinité. Ainsi, la corrélation entre l'échange thermique et la cinétique de cristallisation a été analysée sur des échantillons de NR de même nature ayant différentes épaisseurs. Les résultats obtenus confirment que l'évolution de la relaxation de contrainte, qui suit la cinétique de la cristallisation), est plus rapide pour l'échantillon le plus fin suggérant ainsi que la chaleur issue majoritairement de la cristallisation participe, en plus de la diffusion des macromolécules, au retard de la SIC. Il serait donc intéressant de prendre en compte l'échange thermique dans :

- Les prochains travaux dédiés à la modélisation de la SIC dans les conditions de déformation dynamiques.
- Des cas faisant intervenir des échanges rapides par convection comme en front de fissure pour les études d'endommagement ou encore pour des caractérisations de NR déformés en milieu aquatique.

Cette cinétique de cristallisation induit inévitablement des exigences au niveau du choix des paramètres de la sollicitation mécanique (élongation, type de cycle et fréquence) pour maximiser l'effet eC dans le NR. L'étude détaillée dans le chapitre IV est alors centrée sur la caractérisation des comportements mécaniques et thermiques du NR sous deux types de sollicitations (créneau et triangulaire) entre $\lambda_{\min}=4$ et $\lambda_{\max}=6$

à différentes fréquences ($0.001\text{Hz} < f < 1\text{Hz}$). Il est important de noter que le choix d'une élongation minimale (λ_{\min}) supérieure à l'élongation de fusion totale des cristallites ($\lambda_{\text{melt}}=3$), implique une diminution de la fraction cristalline mise en jeu lors de chaque cycle (à cause de l'effet mémoire) sans modifier la cinétique de cristallisation. Cet effet est également responsable de l'augmentation de la contrainte à partir du deuxième cycle de sollicitation à cause de la présence de cristaux résiduels (n'ayant pas fondu à la fin du premier cycle) qui jouent le rôle de nœuds de réticulation et qui rigidifient le matériau. Par ailleurs, en fonction du type de sollicitation mécanique (adiabatique ou pas) la cristallisation (et donc la relaxation de contrainte) peut avoir lieu pendant (triangulaire) ou après (créneau) la déformation. Cette différence de comportement implique l'apparition d'une hystérèse mécanique presque trois fois plus faible, dans le premier cas aux faibles fréquences ($f < 0.01\text{ Hz}$). Ainsi, d'un point de vue applicatif, ces effets sont responsables des propriétés eC suivantes:

- Pour $f < 0.01\text{ Hz}$: la chaleur totale pouvant être échangée (Q_{totale}) varie très peu car les durées des demi-périodes sont suffisantes pour atteindre le maximum de cristallinité à $\lambda=6$, que ce soit en créneau ou en triangulaire. Par conséquent, la diminution de la fréquence de fonctionnement du système eC au-dessous de 0.01Hz , entraînera l'abaissement de sa puissance.
- Pour $0.1\text{Hz} \leq f \leq 0.5\text{ Hz}$: la chaleur Q_{totale} est plus importante en créneau qu'en triangulaire car dans le premier cas, la SIC a lieu majoritairement à élongation constante ($\lambda=6$) pendant la moitié de la période. En revanche, sous sollicitation triangulaire, la cristallisation se fait pendant la déformation entre $\lambda=4$ et $\lambda=6$ et donc le temps passé à cette dernière élongation est très faible ce qui induit une variation de cristallinité moins importante.
- Le signal triangulaire est plus avantageux car il permet d'abaisser significativement les pertes mécaniques sans détériorer grandement la réponse thermique. Le coefficient de performance $\text{COP}_{\Delta W}$ résultant (rapport entre la chaleur échangée et l'énergie mécanique fournie (= hystérésis mécanique)) est de l'ordre de 22.

Si l'étude réalisée dans ce chapitre a permis d'éclaircir la relation entre les phénomènes mis en jeu lors du processus de la SIC et la réponse eC du NR, il fait apparaître néanmoins des questions concernant la contribution de la viscoélasticité et de la dissipation thermique dans l'aire de l'hystérésis mécanique, surtout en créneau. Par ailleurs, les conclusions relatives à l'évolution de la fraction cristalline en fonction

du type de sollicitation, mentionnées plus haut dans le texte, nécessitent d'être confrontées aux caractérisations structurales sous synchrotron pour les confirmer. Le dernier chapitre des résultats (chapitre V) a été dédié à l'étude de l'impact des propriétés intrinsèques de différents matériaux à base de polyisoprène sur le couple ($Q_{\text{totale}} - \text{COP}$). Nous avons tout d'abord étudié l'effet eC d'un échantillon de NR non réticulé. Les résultats obtenus ont montré que sa réponse thermique et sa cinétique de cristallisation sont comparables à celles du NR moyennement réticulé présentées dans les chapitres III et IV. Toutefois, la grande déformation rémanente après l'annulation de la contrainte due à la présence de cristaux stables à l'ambiante réduit la réponse thermique du NR non réticulé d'environ 80% dans le cycle suivant. Pour éviter cela, des nœuds chimiques ont été rajoutés à ce matériau via la réticulation au soufre ou au peroxyde. Cette augmentation de la densité de chaînes élastiquement actives dans l'intervalle étudié (entre $0.84 \times 10^{-4} \text{ mol/cm}^3$ et $1.5 \times 10^{-4} \text{ mol/cm}^3$) permet d'obtenir des cristaux instables, pouvant fondre lors du retrait de la contrainte appliquée, et induit une élévation des niveaux de contrainte lorsque les échantillons sont déformés entre $\lambda=1$ et $\lambda=5.5$. Cependant, les aires des hystérésis mécaniques ainsi que les capacités des matériaux à cristalliser restent très proches. Ainsi, la chaleur Q_{totale} (somme du travail et de la chaleur issue de la cristallisation) pouvant être échangée par l'échantillon le plus réticulé ($\text{NR}_{\text{S}_{1.46}}$) est d'environ 12 MJ/m^3 . Elle est légèrement améliorée par rapport aux deux autres échantillons ($\text{NR}_{\text{S}_{1.10}}$ et $\text{NR}_{\text{P}_{0.84}}$) moins réticulés au peroxyde et au soufre ($Q_{\text{totale}} = 10.5 \text{ MJ/m}^3$). Les performances eC de ces matériaux, en plus de celles du Caoutchouc Synthétique (SR) réticulé au peroxyde, ont été ensuite comparées sous sollicitation cyclique partielle ($\lambda=3.5$ et $\lambda=5.5$) à $f=0.1 \text{ Hz}$. Dans ces conditions de déformation, les chaleurs Q_{totale} sont plus faibles que celles discutées précédemment ($\approx 9 \text{ MJ/m}^3$ pour l'échantillon $\text{NR}_{\text{S}_{1.46}}$), cependant les coefficients de performance sont presque trois fois plus importants et la diminution de l'intervalle d'élongation limite l'encombrement du système tout en assurant potentiellement une plus grande durée de vie pour les matériaux. Les résultats de ce chapitre ont également permis de conclure que, le SR est le matériau le moins performant de cette étude car, malgré son grand COP lié à sa faible faculté à dissiper l'énergie mécanique ($\text{COP} = 40$), sa chaleur Q_{totale} reste limitée (4 MJ/m^3) à cause de sa cinétique de cristallisation qui est plus lente par rapport au

NR réticulé au soufre ($1.5 \times 10^{-4} \text{ mol/cm}^3$). Ce dernier présente, quant à lui, les propriétés eC les plus intéressantes de l'étude ($Q_{\text{totale}} = 11 \text{ MJ/m}^3$ et $\text{COP}_{\Delta W} = 30$).

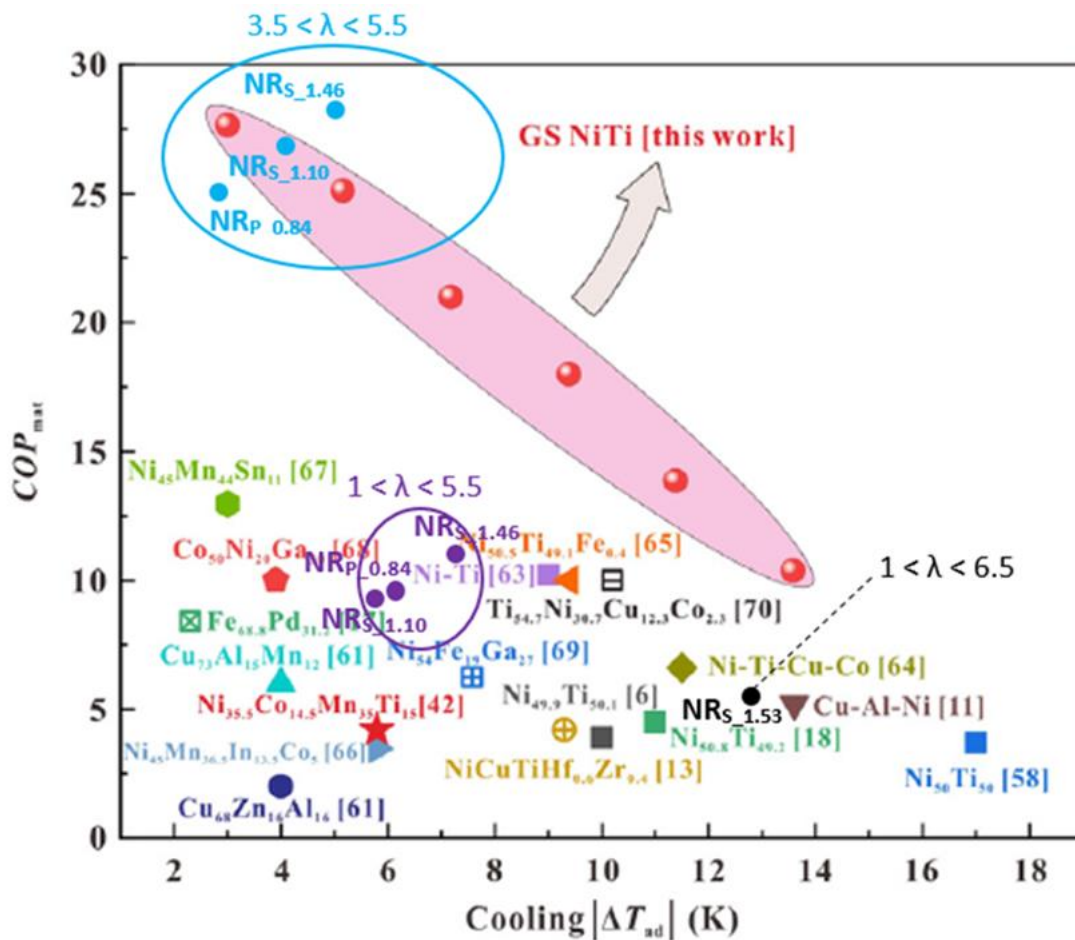


Figure: Coefficients de performances (COP_{mat} équivalents aux $\text{COP}_{\Delta W}$ dans notre étude) en fonction des variations de température mesurées en conditions de déformation adiabatiques (ΔT_{ad})¹. Nos résultats sont rajoutés sur la Figure en fonction de l'intervalle d'élongation choisi : $1 < \lambda < 5.5$ (points violets), $3.5 < \lambda < 5.5$ (points bleus) et $1 < \lambda < 6.5$ avec un plateau de 200 s avant la décharge (point noir)

Finalement, nous avons comparé, dans la Figure 1, les performances eC de nos échantillons de Caoutchouc Naturel à celles des alliages à mémoire de forme (SMA) souvent utilisés dans les systèmes eC. En jouant, surtout sur les paramètres du cycle mécanique, il est possible de faire varier les performances du NR de telle sorte à ce que ses propriétés eC soient comparables à toutes les familles de SMA. Il peut avoir une réponse thermique maximale élevée (13.3°C) mais avec un faible $\text{COP}_{\Delta W}$ (=5) lorsqu'il est étiré entre $\lambda=1$ et $\lambda=6.5$ puis maintenu étiré pendant 200s avant la décharge (point noir). Ensuite, en diminuant l'élongation maximale à $\lambda=5.5$, sous sollicitation triangulaire, sa réponse thermique diminue de moitié mais son $\text{COP}_{\Delta W}$ est

multiplié par 2 (point en violet). Sous déformation triangulaire partielle (entre $\lambda=3.5$ et $\lambda=5.5$), la variation de température diminue légèrement, toutefois le $COP_{\Delta W}$ est considérablement amélioré (points en bleu ciel).

Ceci confirme donc que le NR est un excellent concurrent des SMA pour le développement des systèmes de réfrigération solide, toutefois, il serait encore plus performant s'il présentait à la fois le $COP_{\Delta W}$ et le ΔT_{ad} les plus élevés. Une des voies d'amélioration envisageable consiste à étudier des échantillons de NR peu chargés (Noir de Carbone, silice, argiles)^{2,3} connus pour la diminution de l'élongation du début de cristallisation sans détériorer la capacité du NR à cristalliser. Le défi principal imposé par ce type de matériau consiste à déterminer la quantité de charge optimale qui permettrait d'améliorer l'effet eC sans augmenter significativement l'aire d'hystérésis mécanique. Par ailleurs, l'effet eC est actuellement exploré dans d'autres élastomères comme les copolymères blocs à distribution de taille de chaîne contrôlée. Ces derniers présentent certes des variations de température légèrement plus élevées que le NR toutefois, leur grande dissipation d'énergie et leur déformation rémanente importante font parties des challenges majeurs qu'il faut réussir à surmonter avant de les utiliser dans les systèmes de réfrigération solide⁴. Enfin, avant de développer un dispositif élastocalorique à l'aide de ces matériaux, il sera également primordial d'évaluer les propriétés mécaniques et thermiques en fatigue.

[1] J. Chen et al., "Elastocaloric cooling of shape memory alloys: A review", Mater. Today Commun., 2021.

[2] J. Carretero-González et al., "Effect of Nanoclay on Natural Rubber Microstructure", Macromolecules, 2008.

[3] J.-M. Chenal et al., "Parameters governing strain induced crystallization in filled natural rubber", Polymer, 2007.

[4] S. Zhang et al., "Solid-state cooling by elastocaloric polymer with uniform chain-lengths", Nat. Commun., 2022.



FOLIO ADMINISTRATIF

THESE DE L'UNIVERSITE DE LYON OPEREE AU SEIN DE L'INSA LYON

NOM : HAISSOUNE
2022

DATE de SOUTENANCE : 08 Avril

(avec précision du nom de jeune fille, le cas échéant)

Prénoms : Hiba

TITRE : Etude de l'effet élastocalorique (eC) dans le Caoutchouc Naturel (NR) pour les systèmes de réfrigération solide

NATURE : Doctorat

Numéro d'ordre :2022LYSEI028

Ecole doctorale : Matériaux de Lyon

Spécialité : Génie des matériaux

RESUME : Le caoutchouc naturel (NR) est un matériau élastocalorique (eC) dont la température peut varier significativement sous l'effet d'une sollicitation mécanique dynamique à des élongations (λ) élevées. Son potentiel élastocalorique important et sa résistance à la fatigue en font un candidat idéal pour développer des systèmes de réfrigération solide. Deux phénomènes sont à l'origine de ses performances eC: l'orientation/désorientation des macromolécules et la cristallisation/fusion, induites par l'élongation/rétraction du matériau. Pour mieux comprendre les paramètres qui régissent cette réponse eC du NR, il était primordial d'étudier d'abord sa cinétique de cristallisation sous déformation (SIC) via des mesures thermiques, mécaniques et par WAXD in-situ. Le couplage de ces techniques a montré que la chaleur générée majoritairement par la cristallisation retarde sa propre cinétique. Ensuite, afin d'évaluer l'impact de cette SIC sur les réponses thermiques et mécaniques du NR dans des conditions proches de celles du fonctionnement d'un système eC, ce matériau a subi deux types de sollicitations cycliques (créneaux/triangulaires) à $4 \leq \lambda \leq 6$. La principale différence entre ces dernières est qu'en créneau, la cristallisation a lieu majoritairement après la charge adiabatique tandis qu'en triangulaire, elle se fait pendant la déformation. Pour $f \leq 0.01\text{Hz}$, cette différence de comportement implique l'apparition d'une hystérèse mécanique trois fois plus importante en créneau qu'en triangulaire pour une même quantité de chaleur pouvant être échangée (Q_{totale}), réduisant ainsi l'efficacité eC du matériau. Pour $0.01\text{Hz} \leq f \leq 0.5\text{Hz}$, cette chaleur est certes plus faible en triangulaire, cependant, cette sollicitation reste plus avantageuse d'un point de vue énergétique grâce à ses faibles pertes mécaniques. Enfin, une comparaison des performances eC (Q_{totale} et coefficient de performance COP) de différents échantillons de polyisoprène sous déformation triangulaire montre que le NR non-réticulé et le Caoutchouc Synthétique sont moins performants d'un point de vue eC. Le premier, à cause de sa grande déformation rémanente et le deuxième, car son Q_{totale} est très faible. L'échantillon NR réticulé au soufre avec une densité de chaînes actives proche de $1.5 \times 10^{-4} \text{mol/cm}^3$ présente quant à lui l'effet eC le plus important ($Q_{\text{totale}} \approx 11 \text{MJ/m}^3$ et $\text{COP} \approx 30$).

MOTS-CLÉS : Caoutchouc Naturel, élastomère, effet élastocalorique, cristallisation sous déformation, élasticité entropique, thermographie IR, WAXD in situ

Laboratoire (s) de recherche : LGEF, MATEIS

Directeur de thèse : Jean-Marc CHENAL

Président de jury :

Composition du jury : Noelle BILLON, Pierre-Antoine ALBOUY, Valérie GAUCHER, Jean-Benoît LECAM, Jean-Marc CHENAL, Gildas COATIVY