

Effet du vieillissement sur la température de transition vitreuse des polyuréthanes thermodurcissables pour applications sur routes solaires

Domenico Vizzari¹

¹ *Université Gustave Eiffel, Département « Matériaux et Structures », Matériaux pour infrastructures de transport (MIT) - Nantes*

RESUME La route solaire est une infrastructure capable de générer de l'électricité grâce à l'effet photovoltaïque. Le rayonnement solaire est le meilleur allié pour cela. Cependant, il est aussi responsable du vieillissement de la surface, surtout quand la surface est composée par un liants polymères. Le rayonnement solaire provoque un changement de nature physique et chimique des liants. Par conséquent, ces matériaux peuvent perdre leurs propriétés initiales et compromettre la résistance mécanique de la surface. Dans cet article, quatre polyuréthanes thermodurcissables sont testés pour évaluer leurs sensibilités au vieillissement. Le paramètre analysé est la température de transition vitreuse, qui peut fournir des informations utiles sur l'évolution du comportement viscoélastiques des matériaux. La T_g est mesurée à l'aide de deux appareils : le DSC et le rhéomètre rotationnel. Les résultats montrent que le polyuréthane thermodurcissable résiste bien à un an d'exposition au rayonnement solaire et il est un bon candidat pour des applications sur routes solaires.

Mots-clefs route solaire, polyuréthane, vieillissement, température de transition vitreuse.

I. INTRODUCTION

La consommation mondiale d'énergie est en constante augmentation. LE document « International Energy Outlook 2017 » nous informe que la consommation d'énergie passera de 575 quadrillions Btu en 2015 à 736 quadrillions Btu en 2040. Le pétrole reste encore la plus grande source d'énergie (33% en 2015) et malheureusement de pollution également (Renewables report 2016).

Dans ce scénario, les énergies renouvelables jouent un rôle important et représentent un espoir pour les générations futures.

De toutes les sources d'énergies vertes, le rayonnement solaire est de loin le plus important. La constante solaire est le flux d'énergie radiative interceptée par la Terre ; Il est égal à 1,37 kW/m². En considérant qu'une partie du flux est dispersée et absorbée par l'atmosphère et les nuages, le flux moyen sur la surface de la Terre est de 174,7 W/m².

En intégrant cette moyenne pour toute la surface, l'énergie totale est de 89300 TW. En d'autres termes, l'énergie solaire qui parvient jusqu'à la surface de la Terre pendant deux heures suffit pour couvrir le besoin mondial sur 1 an (Tsao et al, 2006).

À l'état actuel, le rayonnement solaire peut être exploité selon deux voies distinctes : thermique ou photovoltaïque.

Le solaire thermique consiste à stocker et/ou concentrer le rayonnement solaire par de l'eau ou des sels fondus, alors que les cellules solaires génèrent de l'électricité grâce à l'effet photovoltaïque.

Le domaine de l'ingénierie routière semble exclu de cette « révolution solaire ». En réalité la recherche est très animée et propose différentes solutions pour exploiter le rayonnement solaire.

Actuellement, l'un des systèmes les plus intéressants et controversés est la route solaire. Il s'agit d'un système trois-couches composé par : une surface semi-transparente, une couche intermédiaire comportant les cellules photovoltaïques et une couche de base pour la transmission des charges du trafic au sol.

Concernant les routes photovoltaïques, des prototypes à l'échelle 1 existent déjà : en France à Tourouvre-au-Perche (Colas, 2016) et en Chine à Jinan (Patila et al, 2018). Ces deux routes solaires ont une longueur d'environ 1 km et peuvent générer respectivement une puissance de 280 et 1000 MWh.

Néanmoins, ces systèmes ont des limitations, comme la perte de puissance en raison de la faible transparence de la surface et la dégradation des propriétés optiques et mécaniques en raison de l'exposition aux agents atmosphériques (Vizzari et al, 2020).

Pour répondre aux problématiques concernant une route solaire, la surface doit avoir les caractéristiques suivantes :

- 1) Transparence, pour minimiser la perte de puissance ;
- 2) Résistance, pour protéger les cellules photovoltaïques et résister au charge du trafic ;
- 3) Adhésion entre la colle et les granulats, pour éviter leur détachement ;
- 4) Résistance au changement thermique dans une fourchette de température entre -10 et 60°C ;
- 5) Résistance au vieillissement causé par l'exposition au rayonnement solaire

Parmi tous les types de colles, le polyuréthane thermodurcissable semble répondre aux caractéristiques listées.

L'objectif de cet article est de comprendre quel est l'effet du vieillissement sur les propriétés viscoélastiques de 4 polyuréthanes thermodurcissables, en observant l'évolution de la température de transition vitreuse en fonction du temps de vieillissement.

Le vieillissement est accéléré grâce à un simulateur de radiation solaire. Les polyuréthanes sont évalués à l'aide d'une DSC (Differential Scanning Calorimeter) et d'un rhéomètre rotationnel.

II. MATERIAUX

Les polyuréthanes sont des polymères obtenus par réaction entre trois composants: le diisocyanate (partie rigide), le polyol (partie flexible) et l'extenseur de chaîne (Panda et al, 2018).

Le diisocyanate est une molécule comprenant au minimum 2 groupes isocyanates (-NCO). L'isocyanate réagit avec le groupe hydroxyle (-OH) du polyol pour former des chaînes aliphatiques (avec carbone et hydrogène unis ensemble pour former des chaînes linéaires, ramifiées ou cycliques non-aromatiques) ou des cycles aromatiques, tels que les cycles benzéniques par exemple.

Le polyol est une molécule contenant plusieurs groupes hydroxyles. Typiquement, c'est un polyester or polyéther avec une masse moléculaire entre 500 et 5000 gr/mol.

L'extenseur de chaîne a une masse moléculaire de moins que 400 gr/mol ; il réagit avec le groupe isocyanate pour former une structure rigide. L'extenseur de chaîne est capable d'augmenter la ségrégation de la partie rigide, ainsi que la rigidité et la température de transition vitreuse du polyuréthane (Prisacariu, 2011).

Il y a deux types des polyuréthanes:

- Thermodurcissables : caractérisés par une structure réticulée, qui empêche la fusion après le durcissement grâce aux liaisons covalentes entre les chaînes linéaires ;
- Thermoplastiques : caractérisé par une structure linéaire qui fond par effet de chaleur.

Les matériaux présentés dans ce papier sont 4 polyuréthanes thermodurcissables (A, B, C et D) produits par RPM Belgium Vandex Company.

Les colles A et B sont des polyuréthanes formés par réaction entre un polyol et un diisocyanate de type aliphatique (homopolymère pour la B), alors que les colles C et D sont des polyaspartiques, un type spécial de polyuréthane obtenu par réaction entre amines et isocyanates.

Chaque colle est le produit de deux composants : une partie α (les polyols) et une partie β (les diisocyanates). Pour activer la polymérisation, les parties α et β sont mélangées pendant 2 minutes à la température ambiante, en respectant les fractions massiques indiquées par RPM Belgium Vandex (TABLEAU 1).

TABLEAU 1. Fraction massique de chaque colle

Glue A		Glue B		Glue C		Glue D	
α	β	α	β	A	β	α	β
50%	50%	47,5%	52,5%	58,7%	41,3%	57,8%	42,2%

Avant le début de la polymérisation, la colle est placée pendant 1 minute dans une chambre à vide (760-25 Torr) afin d'extraire les bulles d'air apportées par la phase de mélangeage. Juste après, la colle est coulée dans des moules rectangulaires ($40 \times 15 \times 3 \text{ mm}^3$) stockés à 20°C pendant 24 heures, jusqu'à la fin de la polymérisation.

Le vieillissement est induit par le SUNTEST XLS+, un appareil capable de simuler le rayonnement solaire et contrôler la température.

En considérant que le rayonnement solaire sur l'Europe centrale est de 215 MJ/m^2 par an et que le SUNTEST peut générer une radiation de 60 W/m^2 , on peut simuler un an d'exposition au bout de 41 jours.

Pour tracer l'évolution des propriétés viscoélastiques des colles, les échantillons sont groupés par temps d'exposition différents : t_0 = aucun vieillissement ; $t_1 = 13,6$ jours = 4 mois ; $t_2 = 27,2$ jours = 8 mois ; $t_3 = 41$ jours = 12 mois.

Pendant le vieillissement la température est de 60°C , ce qui est réaliste pour des applications routières (FIGURE 1).

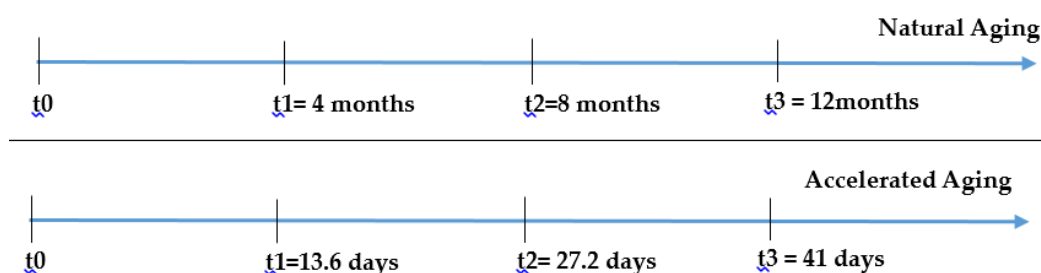


FIGURE 1. Correspondance entre le vieillissement naturel et le vieillissement accéléré avec le SUNTEST

III. MEASURES EN DSC

Les changements des propriétés viscoélastiques peuvent être évalués en observant l'évolution de la température de transition vitreuse (Tg). La Tg est définie comme la température critique pour laquelle un polymère passe de l'état vitreux à l'état caoutchouteux (Ebnesajjad, 2016).

La Tg peut être mesurée en DSC. Ce dispositif utilise des échantillons de masse comprise entre 5 et 10 mg. Chaque échantillon est positionné dans des capsules d'aluminium hermétiques. La procédure de mesure consiste à refroidir la colle à -80°C pendant 10 minutes puis augmenter la température à la vitesse de 10°C/min juste à 140 °C. La DSC fournit une courbe qui représente la variation de flux de chaleur par rapport à l'augmentation de la température. La Tg est identifiée comme le point d'inflexion de cette courbe, sur la base de la norme ASTM E 1356-08.

Les changements de Tg pour chaque colle sont listés dans le TABLEAU 2 :

TABLEAU 2. Valeurs des Tg avec le DSC à différents temps de vieillissement (mesure à 10°C/min)

	Tg (°C)			
	A	B	C	D
No vieillissement	11,8	8,6	53,8	28,8
13,6 jours	11,0	15,6	25,4	29,3
27,2 jours	19,2	20,3	29,9	31,4
41 jours	21,3	18,3	32,4	40,3

Généralement la Tg est attribuée aux mouvements de la partie flexible de la structure du polyuréthane. Sans vieillissement, les colles A et B montrent des Tg plus faibles par rapport aux colles C et D. Cela se vérifie parce que la Tg de la partie flexible augmente avec le teneur de partie rigide.

La Tg de la colle A sans vieillissement est plus grande que la Tg de la colle B. Ce résultat est cohérent avec la composition des polyuréthanes. En effet, la colle B est composée par diisocyanate homopolymère, un diisocyanate composé de plusieurs molécules identiques réunies pour former une longue chaîne flexible. Par conséquent, la structure moléculaire de la colle B est moins dense et la Tg est plus faible.

Les colles A, B et D montrent une augmentation de leur Tg pendant les 13 premiers jours de vieillissement. Cette augmentation est attribuée aux phénomènes de post-réticulation et perte des composés volatiles comme les solvants (Son et al, 1999).

La colle C, avant 13 jours, montre une réduction de la Tg, probablement en raison des contraintes résiduels qui se seraient libérées à 60°C. Jusqu'après la polymérisation réalisée à la température ambiante de 20°C (au-dessus de la Tg), les molécules ne sont pas dans un état d'équilibre, parce que le réseau de réticulation du polyuréthane exerce une contrainte topologique. Par conséquent, le polyuréthane n'est pas capable de libérer la contrainte résiduelle. Pendant l'exposition aux rayonnements solaires, qui été produit à une valeur proche de la Tg, la mobilité moléculaire augmente et la colle tend à libérer la contrainte résiduelle. Farzaneh (Farzaneh et al, 2013) a observé une réduction

similaire de la T_g après des « recovery tests » sur un polyuréthane composé par du diphenylmethane diisocyanate (MDI) et du polyester polyol.

Entre 13 et 41 jours, la T_g augmente pour toutes les colles. L'explication est fournie par la première étape de dégradation du polyuréthane, qui provoque la formation des structures réticulées et la restriction de la mobilité des chaînes polymères (Bajsića et Zdravevab, 2018).

IV. MEASURES RHEOLOGIQUES :

L'objectif est d'étudier l'évolution du module de cisaillement complexe G^* du polyuréthane pour évaluer la température de transition vitreuse.

Le module de cisaillement est mesuré en mode de chargement sinusoïdal dans le domaine des petites déformations (Ferry, 1980). G^* représentés la relation entre le déplacement et la contrainte complexe (eq. 1) :

$$\tau^* = G^* \gamma^* \quad (1)$$

G^* peut être écrit comme (eq. 2) :

$$G^* = G' + iG'' = |G^*| \exp(i\delta) \quad (2)$$

Avec :

- G^* = module de cisaillement complexe ;
- τ^* = contrainte complexe ;
- γ^* = déplacement complexe ;
- G' = module élastique, qui représente l'habileté du matériau par stocker énergie ;
- G'' = module visqueuse, qui représente l'habileté du matériau par dissiper énergie ;
- $|G^*|$ = amplitude du module de cisaillement complexe ;
- δ = ratio entre G'' et G' .

Le test est réalisé dans le mode de torsion sur des échantillons rectangulaires de $40 \times 10 \times 3$ mm³.

L'échantillon est fixé entre deux pinces, la portée est entre 25 et 30 mm. Deux procédures différentes sont employées: le balayage en déplacement (la fréquence est constant et le déplacement augmente progressivement) et le balayage en fréquence (le déplacement est constant et la fréquence augmente progressivement). La première procédure permet de définir le domaine viscoélastique linéaire (LVE). La LVE est défini comme le domaine dans lequel le test ne provoque pas d'endommagement de l'échantillon. Pour vérifier la LVE, un balayage logarithmique en déplacement est effectué aux températures de -20 et 60°C pour une fréquence de 1 Hz. Le balayage est dans un plage de déformation comprise entre $10^{-3}\%$ et 0,2%.

Le test fournit la variation du module élastique G' et du module visqueux G'' en fonction du déplacement. Si les fonctions G' et G'' gardent une valeur constante (ou ils ne s'écartent pas plus du 10% d'une valeur constante), alors le matériau est considéré comme étant dans la région linéaire viscoélastique.

Sur la base de ces résultats, le déplacement de 0.1% est acceptable pour tous les colles dans un plage de température entre -20 et +60°C.

À partir des mesures de G'' et G' , la température de transition vitreuse correspond à la température pour laquelle $\tan(\delta)=G''/G'$ est maximum.

Les valeurs de T_g obtenus avec le rhéomètre dépendent de la fréquence. Aux hautes fréquences (e.g. > 1 Hz), la T_g pour les colles C et D ne sont pas détectables dans le domaine de température employé. Pour cette raison, la T_g est mesurée à la fréquence de 0,01 Hz (TABLEAU 3).

TABLEAU 3. Valeurs des T_g avec le rhéomètre à différents temps de vieillissement (mesure à 0,01 Hz)

	T _g (°C)			
	A	B	C	D
No vieillissement	19,6	15,5	60	49,8
13,6 jours	19,9	19,7	47,5	40,3
27,2 jours	22,2	21,3	48,9	48,5
41 jours	24,0	26,0	49,4	50

Comme prévu, les T_g des polyuréthanes A et B augmentent par rapport au temps de vieillissement. Après 13 jours, les colles C et D ne montrent pas phénomènes de post-polymérisation, au contraire la T_g diminue. Le résultat de la colle C est cohérent avec le résultat du DSC ; en effet, la colle C montre la même diminution de T_g à cause de la relaxation des contraintes résiduelles. Entre 27 et 41 jours, la T_g augmente légèrement, comme observé en DSC.

Les valeurs de T_g mesuré en DSC et en rhéométrie dynamique repose sur le même phénomène physique. Elwardany (Elwardany et al, 2019) a étudié 30 types de liants bitumineux à la fois neufs et vieillis. Il a conclu que les T_g mesurées avec en rhéométrie dynamique celle mesurées en DSC sont corrélés. Cette corrélation fonctionne bien indépendamment du niveau de vieillissement.

De la même manière, les mesures de la T_g des polyuréthanes sous analyse montrent une bonne corrélation linéaire (FIGURE 2) dans les conditions d'essais suivantes : rampe de chauffe à une vitesse de 10°C/min pour la DSC et fréquence de 0,01 Hz pour la rhéométrie.

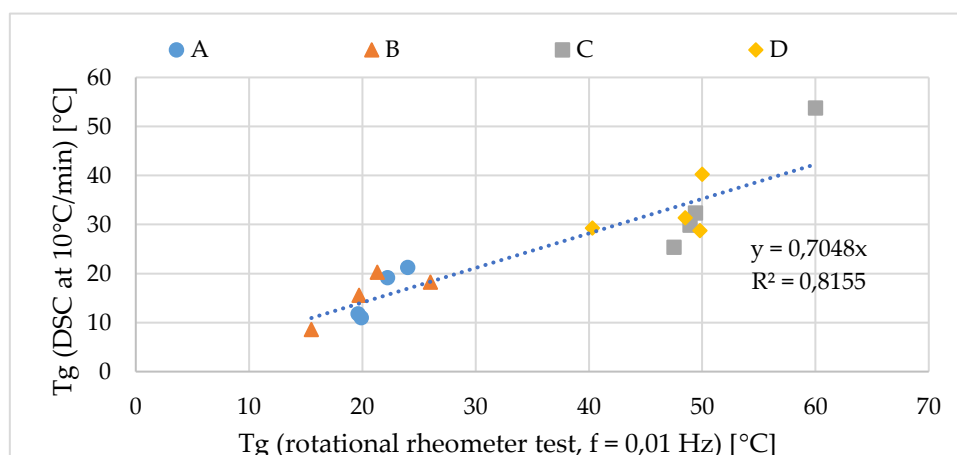


FIGURE 2. Corrélation entre les T_g mesurées par DSC et par rhéométrie

V. CONCLUSION

Cet article met en exergue l'effet du rayonnement solaire sur le comportement viscoélastique de quatre types des polyuréthanes thermodurcissables, pour des applications relatives aux routes solaires. Le paramètre utilisé pour évaluer le vieillissement est la température de transition vitreuse, mesurée en DSC et en rhéométrie dynamique rotationnel.

Sur le plan du comportement viscoélastique, la colle A présente une structure plus réticulée que la colle B. Cela explique la faible valeur de Tg. Sur le plan du vieillissement, les colles A et B subissent le même phénomène : le rayonnement solaire provoque la formation d'une structure réticulée sur la surface exposée. Par conséquent, la mobilité moléculaire diminue et la Tg augmente.

Cette observation est cohérente avec le phénomène typique de vieillissement des polyuréthanes thermodurcissables. Pendant la première phase de vieillissement, l'effet de réticulation éclipse la scission des chaînes polymères. Le résultat est un matériau légèrement plus rigide. En d'autres termes, dans cette première phase de vieillissement, même si la scission des chaînes a commencé, le vieillissement est largement dominé par un phénomène de la post-réticulation.

La Tg des colles C et D sont plus élevées par rapport aux colles A et B. Cela est cohérent avec leur composition : ce sont des polyaspartiques. La différence par rapport au polyuréthane est la présence des amines (-NH₂) à la place du polyol. La réaction entre amines et isocyanates donne des liaisons urée (-NH-CO-NH-). Les polyaspartiques ont une structure réticulaire plus dense et sont plus résistants aux attaques chimiques.

Les Tg des polyuréthanes mesurés en DSC et en rhéométrie dynamique sont corrélées, en accord avec la littérature des liants bitumineux.

En considérant la différence de Tg entre 0 et 41 jours, la colle D subit moins de variations que les autres. Ce résultat est encourageant mais pas suffisant pour un choix définitif. D'autres paramètres doivent être étudiés, comme l'évolution de la transparence par rapport au vieillissement, l'adhésion avec les granulats des verres et la facilité d'utilisation et d'installation.

REFERENCES

ASTM E1356 – 08 (2014). Standard Test Method for Assignment of the Glass Transition Temperatures by Differential Scanning Calorimetry. doi: 10.1520/E1356-03

Bajsića, E., G., & Zdravevab, E. (2018). Photooxidative Stability of Polyurethane/Polycarbonate Blends. *Chem. Biochem. Eng. Q.*, 32 (2) 191–203. doi: 10.15255/CABEQ.2017.1196

Colas (2016). Paving the way to tomorrow's energy. Wattway press kit.

Ebnesajjad, S. (2016). Introduction to Plastics, Chemical Resistance of Commodity Thermoplastics, *William Andrew Publishing*, pages xiii-xxv; <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-47358-3.00017-X>.

Elwardany, M., D., Planche, J. & Adams J., J. (2019) : Determination of Binder Glass Transition and Crossover Temperatures using 4-mm Plates on a Dynamic Shear Rheometer. *Transportation Research Record*; 2673(10):247-260. doi:10.1177/0361198119849571

Farzaneh, S., Fitoussi, J., Lucas, A., Bocquet, M., & Tcharkhtchi, A. (2013). Shape Memory Effect and Properties Memory Effect of Polyurethane. *Journal of Applied Polymer Science*, Wiley, 128 (5), pp.3240-3249. <https://doi.org/10.1002/app.38530>

Ferry, J., D. (1980). Viscoelastic properties of polymers. Wiley - 3rd Edition.

Panda, S., Panda, B., P., Nayak, S., K., & Mohanty, S. (2018). A Review on Waterborne Thermosetting Polyurethane Coatings Based on Castor Oil: Synthesis, Characterization, and Application. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*. Volume 57. <https://doi.org/10.1080/03602559.2016.1275681>

Patila, A., R., Khairnara, V., Y., Kokatea A., V., & Narkhede R., S. (2018). A Novel Route for Construction of Smart Highways by Using Photovoltaic Solar Panels. *IJRAR*, Volume 5, Issue 3.

Prisacariu C. (2011). Polyurethane Elastomers : From Morphology to Mechanical Aspects. *Springer* – New York. DOI 10.1007/978-3-7091-0514-6

Renewables 2016 Global status report

Son, T., W., Lee, D., W., & Lim S. K. (1999). Thermal and Phase Behavior of Polyurethane Based on Chain Extender, 2,2-Bis-[4-(2-hydroxyethoxy)phenyl]propane. *Polymer Journal*, Vol. 31, No. 7, pp 563-568. <https://doi.org/10.1295/polymj.31.563>

Tsao, J., Lewis, N., & Crabtree, G. (2006). Solar FAQs. Working Draft.

Vizzari, D., Chailleux, E., Lavaud, S., Genesseeux, E., Bouron, S. (2020). Fraction Factorial Design of a Novel Semi-Transparent Layer for Applications on Solar Roads. *Infrastructures*; 5(1):5. <https://doi.org/10.3390/infrastructures5010005>