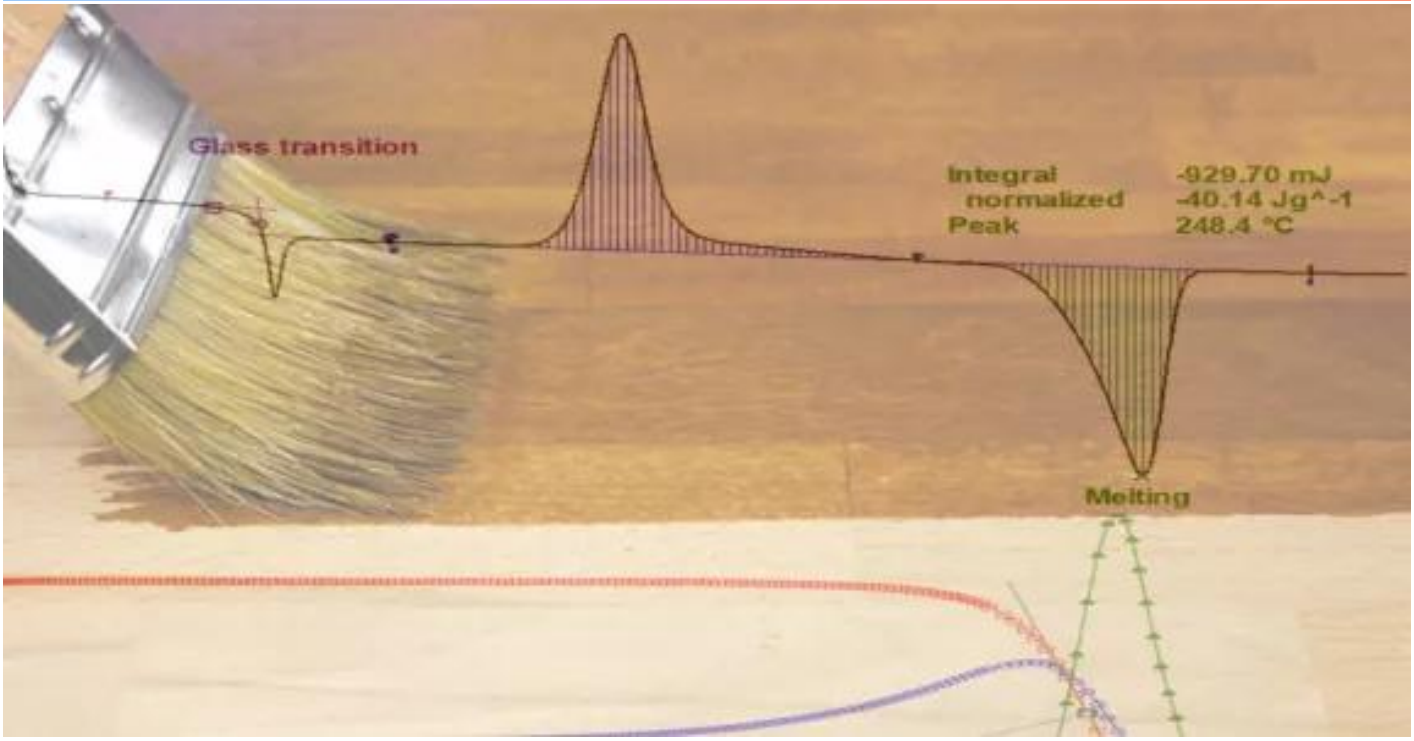


Caractérisation thermoanalytique des revêtements polymères biosourcés

02 septembre 2022, 12:45

Pieter Samyn
Guido Heunen

Selon des études et essais récents, les revêtements biosourcés peuvent être plus performants que les revêtements traditionnels à base de polymères fossiles. Leur durée de vie pourrait ainsi être prolongée ou le revêtement mieux se comporter sous haute charge. Les installations d'essais thermoanalytiques des Testlabs de Sirris permettent d'optimiser la composition des revêtements et les conditions de traitement.

Introduction

Actuellement, divers grades de revêtements polymères biosourcés sont lancés sur le marché. Au lieu de ressources fossiles traditionnelles, les nouvelles résines de revêtement sont composées d'huiles à base de plantes/végétales ou de matières lignocellulosiques. Légèrement plus coûteux, les produits biosourcés auraient souvent une composition et des propriétés supposées équivalentes aux revêtements fossiles. Des études récentes révèlent que les revêtements biosourcés présenteraient en plus de meilleures propriétés mécaniques et une meilleure résistance à l'abrasion. En particulier, des essais intensifs montrent qu'on peut retenir un éventail de conditions opérationnelles où les revêtements biosourcés sont plus performants que les

revêtements traditionnels à base de polymères fossiles. Leur durée de vie pourrait ainsi être prolongée ou le revêtement mieux se comporter sous haute charge.

Besoin d'essais

L'optimisation des formulations des revêtements biosourcés nécessite une bonne compréhension de leurs propriétés intrinsèques en menant des essais expérimentaux. Bien que l'analyse de la composition chimique complète ne soit souvent pas nécessaire, les propriétés thermoanalytiques donnent une idée de la structure moléculaire et des performances résultantes à l'échelle macroscopique. Les propriétés mécaniques et micromécaniques des revêtements polymères sont fortement influencées par la température et les taux de déformation. À l'échelle microscopique, il faut bien comprendre la mobilité des chaînes de polymères, car elle modifie les propriétés mécaniques générales, telles que le module et la limite d'élasticité. L'apparition de gradients de température et/ou les effets d'un échauffement local par frottement peuvent également engendrer des variations locales de la mobilité moléculaire et induire une transition fragile-ductile. Pour les polymères amorphes, la température de transition vitreuse fournit de bonnes informations sur la structure moléculaire interne, car le polymère est dur et fragile à basse température et devient mou et plus ductile à température élevée. Pour les polymères semi-cristallins, la trajectoire de fusion fournit des informations sur la structure moléculaire et la répartition du poids moléculaire, tout en déterminant la limite supérieure d'utilisation.

Les techniques d'analyse thermique (CDB, AMD) sont d'excellents outils pour identifier les propriétés intrinsèques et la qualité des polymères. Les caractéristiques thermoanalytiques peuvent être utiles pour comprendre leurs performances et/ou détecter des anomalies dans leur structure. Ces techniques sont fréquemment utilisées en contrôle qualité et pour l'analyse des défauts des polymères. Chez Sirris, les techniques sont disponibles et utilisées dans le cadre d'une collaboration interdépartementale afin d'aider à la caractérisation des matériaux et accompagner les entreprises dans la mise au point des matériaux.

Formulation et essais mécaniques des revêtements biopolymères

Dans le cadre du projet BioCoat, des études comparatives ont été menées sur les conditions de traitement et la résistance à l'abrasion des revêtements polymères fossiles et biosourcés. Ces études permettent d'identifier les conditions opérationnelles optimales pour le mélange (tout en maîtrisant la viscosité souvent plus élevée des monomères biosourcés) ou mettent en évidence un comportement différent à l'usure entre divers grades de revêtements polymères. En particulier, différents grades de revêtements bioacryliques et bioépoxy ont été sélectionnés et testés pour protéger des planchers en bois.

Les essais d'abrasion ont révélé des propriétés différentes, avec une capacité de charge supérieure et une meilleure résistance à l'abrasion pour les grades de revêtements biosourcés dans des conditions d'essai spécifiques. On peut l'expliquer en observant de près la trace d'usure, où une couche protectrice se forme par déformation de la couche de revêtement. En revanche, la trace d'usure des revêtements fossiles était plus lisse et caractérisée par une fragilisation suivie d'un enlèvement de matériau. Les essais de résistance aux rayures ont donné lieu à des observations similaires, avec fissuration ou déformation, selon le grade de revêtement (voir figure 1).

Bien que la composition chimique des revêtements polymères biosourcés et fossiles soit identique, les variations de la microstructure moléculaire ne sont pas claires, ce qui pourrait expliquer les

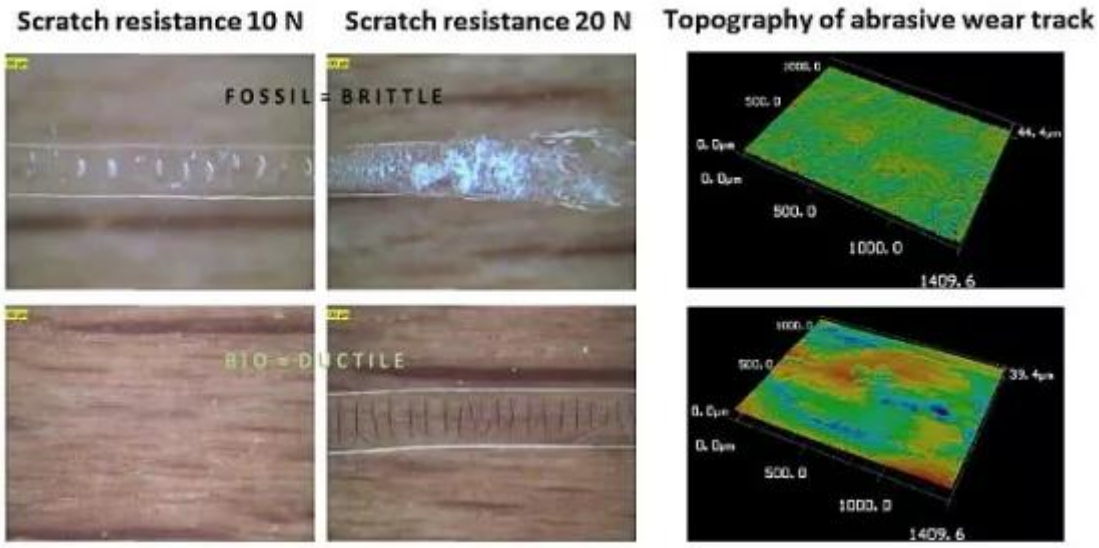


Figure 1. Performance mécanique des revêtements fossiles à comportement fragile et des revêtements biosourcés à comportement ductile.

AMD (analyse mécanique dynamique)

L'évolution des propriétés mécaniques, en particulier la rigidité et les propriétés viscoélastiques, peut être enregistrée en fonction de la température par analyse AMD. Un petit échantillon de matériau est soumis à une charge cyclique à une fréquence donnée et la réponse en déformation est mesurée en deux composantes : une composante en phase caractéristique de la réponse élastique et une composante hors phase caractéristique de la réponse viscoélastique (en fonction du temps ou retardée). La réponse du matériau est étudiée selon le principe d'équivalence temps-température, où l'essai d'un matériau à des taux élevés de déformation est équivalent à l'essai à des basses températures, ou inversement.

La figure 2 représente le module d'élasticité (E'), le module de viscosité (E") et le facteur d'amortissement mécanique (tan delta) en fonction de la température des essais comparatifs des revêtements biosourcés et fossiles. Le graphique montre clairement le ramollissement progressif des revêtements polymères à mesure que la température augmente. En particulier, les revêtements biosourcés ont un module d'élasticité (E') inférieur et sont donc plus mous. En effet, ces dernières propriétés peuvent améliorer le pouvoir lubrifiant du revêtement, comme on l'observe à l'essai d'usure. Il est surtout intéressant de noter que le module de viscosité (E") des revêtements biosourcés est supérieur à celui des revêtements fossiles, également observable à la valeur supérieure du facteur d'amortissement (tan delta), en particulier dans la fenêtre opérationnelle de 0 à 35 °C. Les données sur l'amortissement mécanique fournissent de précieuses informations, car il s'agit d'une mesure de l'absorption d'énergie mécanique. En effet, l'amortissement supérieur des revêtements biosourcés concorde avec la ductilité supérieure observée lors des essais d'usure. Le facteur d'amortissement supérieur est intrinsèquement lié à une structure moléculaire présentant une plus grande liberté de rotation des segments de la chaîne polymère, où la structure des polymères biosourcés pourrait être caractérisée par une fraction de molécules de plus faible poids moléculaire. Cette fraction permet en effet d'améliorer le pouvoir lubrifiant lors des essais mécaniques.

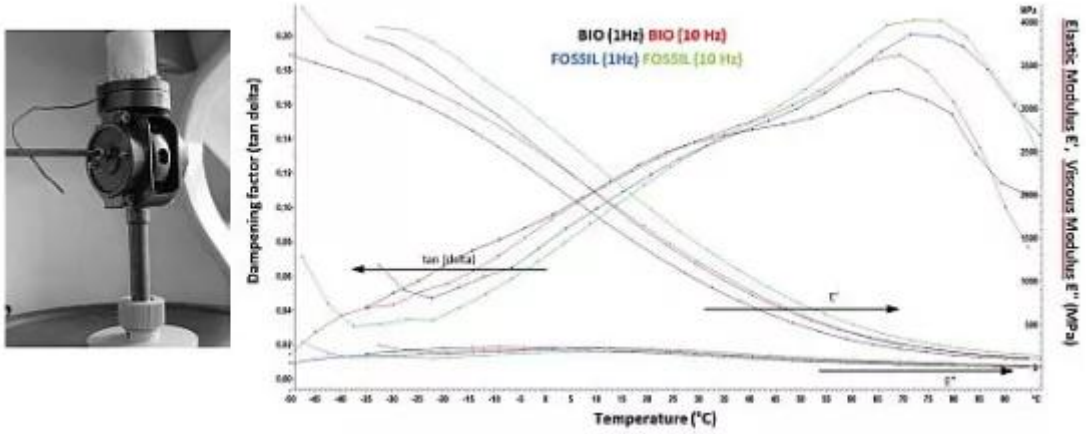


Figure 2. Résultat de l'essai AMD pour les revêtements polymères biosourcés et fossiles : revêtement biosourcé 1 Hz (noir), revêtement biosourcé 10 Hz (rouge), revêtement fossile 1 Hz (bleu), revêtement fossile 10 Hz (vert).

CDB (calorimétrie différentielle à balayage)

Les transitions thermiques primaires et secondaires pendant le chauffage d'un échantillon de polymère sont détectées par analyse CDB, en mesurant les variations du flux de chaleur vers un échantillon de polymère par rapport à un échantillon de référence. En particulier, la température de transition vitreuse des polymères amorphes est déterminée comme un élément caractéristique, où le polymère passe d'un matériau dur et fragile à un matériau plus mou et caoutchouteux. Ce comportement est lié à la relaxation des fragments moléculaires, révélant ainsi des informations sur la structure moléculaire et l'organisation des chaînes de polymères.

La figure 3 illustre une analyse CDB comparative entre les revêtements acryliques biosourcés et fossiles, avec les courbes de flux de chaleur pendant le second cycle de chauffage entre -80 et 200 °C avec des variations des températures de transition vitreuse. La température de transition vitreuse augmente nettement pour les polymères ayant une densité de réticulation plus élevée, car la mobilité moléculaire des réseaux de polymères hautement réticulés est réduite. On peut voir que la température de transition vitreuse des revêtements biosourcés est inférieure de quelques degrés à la valeur des revêtements fossiles, révélant une plus grande mobilité moléculaire des revêtements biosourcés. Ce comportement est en effet corrélé aux meilleures propriétés abrasives des revêtements biosourcés, car ces matériaux sont moins fragiles. La différence de quelques degrés dans la température de transition vitreuse est peut-être liée à la présence d'une fraction polymère dans les revêtements biosourcés avec un faible poids moléculaire, permettant les propriétés lubrifiantes. La comparaison des différentes méthodes d'analyse thermique montre que les techniques AMD et CDB sont très complémentaires et ont une sensibilité différente pour détecter les transitions thermiques.

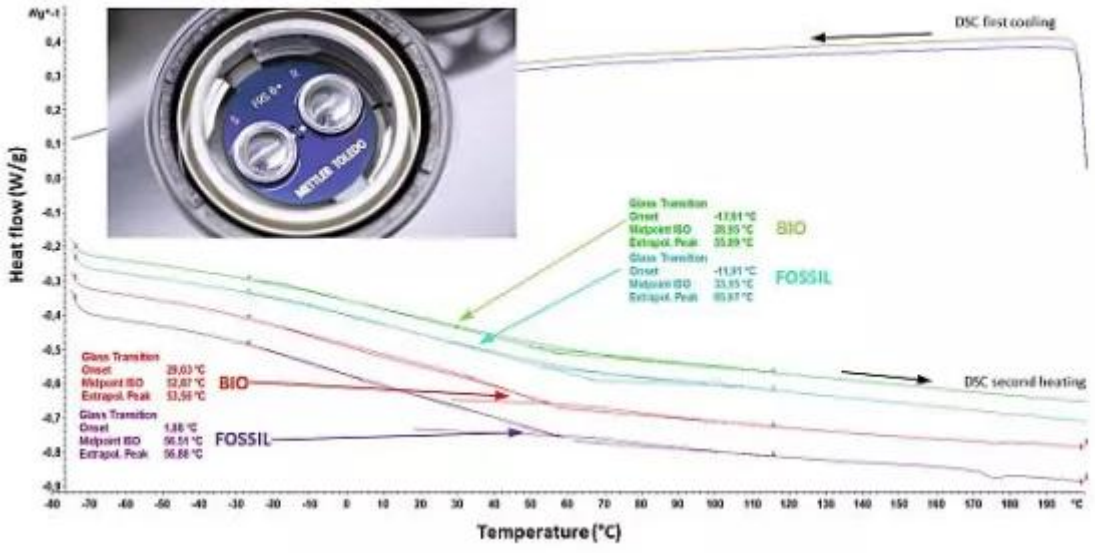


Figure 3. Résultat des essais DSC pour les revêtements polymères biosourcés et fossiles : revêtement biosourcé à faible réticulation (vert), revêtement fossile à faible réticulation (bleu), revêtement biosourcé à forte réticulation (rouge), revêtement fossile à forte réticulation (violet).

Accès aux laboratoires d'essais thermoanalytiques

Sirris propose à ses clients des services de thermoanalyse (CDB, CBD Flash, ATM et AMD) sur un large éventail de matériaux.

Pour en savoir plus, découvrez les techniques d'analyse disponibles dans les Testlabs de Sirris sur https://testlabs.sirris.be/test/ - plasticsou contactez-nous !

Auteurs



Pieter Samyn



Guido Heunen