

ÉVOLUTIONS DES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES DE GÉOTEXTILES POLYESTER APRÈS UN AN DE VIEILLISSEMENT EN MILIEU ALCALIN

L. VOUYOVITCH VAN SCHOORS, S. LAVAUD, D. DURAGRIN, N. BARBERIS
Division Physico-chimie des matériaux - Laboratoire Central des Ponts et Chaussées
58 boulevard Lefebvre - 75732 Paris Cedex 15

1. INTRODUCTION

Les polyéthylènes téréphtalate (PET) sont des polymères utilisés en génie civil depuis environ un demi-siècle. Ces matériaux manufacturés sous forme de tissus sont utilisés notamment pour des applications de renforcement, du fait de leurs bonnes propriétés mécaniques initiales (module et résistance élevés). Cependant, pour ces applications où l'environnement peut être agressif, ces polymères peuvent subir des dégradations. De nombreuses études ont en effet permis de montrer que ces polymères présentaient principalement un point faible : ils s'hydrolysent en milieu aqueux. Toutefois, les dégradations liées à ces phénomènes d'hydrolyse sont fortement dépendantes du pH. Pour les pH neutres ou faiblement acides (Risseuw *et al.*, 1990) (Elias *et al.*, 1998) (Bellenger *et al.*, 1995) (Zimmerman *et al.*, 1980) (Doll *et al.*, 1995), la chute des propriétés est lente, car la cinétique d'hydrolyse l'est également ; ainsi, des durées de vie d'un siècle peuvent être raisonnablement prédites. En contrepartie, à des pH très

alcalins (> 12), compte tenu de la diminution rapide des propriétés au cours du temps (Halse *et al.*, 1987) (Haghighatkish *et al.*, 1992) il est désormais établi d'exclure l'usage de géotextiles en polyester.

Aux pH intermédiaire, des études déjà réalisées à pH 10 et 12 (Elias *et al.*, 1998) (Halse *et al.*, 1987) ont mis en évidence que le comportement à long terme des PET à pH 10 pouvaient être satisfaisant. Elias *et al.* ont ainsi pu estimer que des PET tissés perdaient environ 0,35 % de leur résistance par an à 20°C. Cependant, de nombreuses questions restent en suspens, notamment sur les évolutions morphologiques et microstructurales induites par cette nature de vieillissement en milieu modérément alcalin et sur les conséquences sur d'autres caractéristiques mécaniques comme le module. Cette étude constitue donc une analyse complémentaire concernant le comportement de cette nature de géotextiles à des pH compris entre 9 et 11. Ainsi, elle devrait permettre d'apporter des précisions à la profession quant à l'utilisation des PET utilisés comme géotextiles en milieu modérément alcalin.

2. MATÉRIAUX ET TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES UTILISÉES

2.1. Matériaux

Les géotextiles utilisés dans cette étude sont constitués de fibres de polyéthylène téréphtalate (PET) tissées. Ces fibres sont caractérisées par un diamètre d'environ 22 µm (cf. figure 1) et une résistance en traction de l'ordre de 100 kN/m.

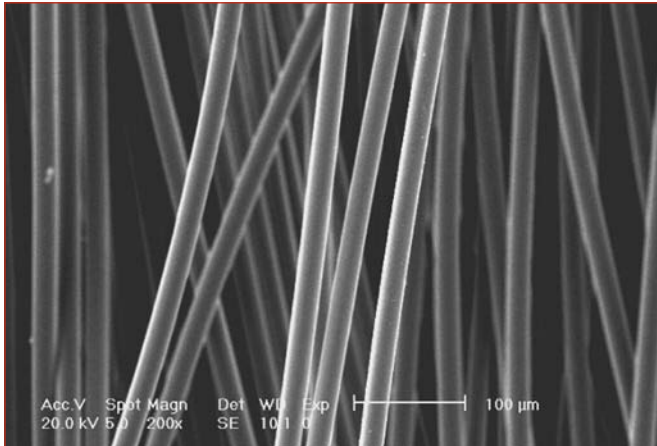


Figure : Observation par Microscopie électronique à balayage d'un réseau de fibres de PET (grossissement x 200).

2.2. Vieillessement

Afin d'améliorer nos connaissances sur les phénomènes de dégradation de ces matériaux en milieu modérément alcalin, des vieillissements accélérés en laboratoire ont été réalisés. Les vieillissements ont été effectués dans des solutions tampons de Na_2CO_3 à pH 9 et 11. À l'issue d'une analyse bibliographique (Datye *et al.*, 1989), les systèmes ont été soumis à des températures de vieillissement inférieures à la température de transition vitreuse des PET (75°C) pendant des temps de vieillissement allant jusqu'à 1 an.

Les températures de vieillissement accéléré (45°C – 55°C – 65°C – 75°C) ont été définies en s'appuyant sur les travaux de Datye *et al.* Ces auteurs ont montré une discontinuité des propriétés de part et d'autres de la température de transition vitreuse. Il paraît donc inadapté d'utiliser des résultats issus de vieillissements accélérés à haute température ($T > T_g$) pour prédire la durabilité de PET à température ambiante ($T < T_g$).

2.3. Techniques expérimentales utilisées

2.3.1. Viscosimètre capillaire

Les évolutions de viscosité intrinsèque induites par le vieillissement ont été déterminées à l'aide d'un viscosimètre Ubbelohde. Les masses moléculaires moyennes en nombre des chaînes polymères ont ensuite pu être calculées à partir de ces mesures de viscosité en se basant sur les travaux de Pawlak (Pawlak *et al.*, 2000)

2.3.2. Microscopie électronique à balayage

Les évolutions morphologiques induites par le vieillissement ont été observées au moyen d'un microscope électronique à balayage Philips XL30. Les modes d'analyse en électrons secondaires et rétro-diffusés ont été utilisés pour évaluer respectivement l'état de surface des fibres vieillesse et déterminer les variations de leur diamètre. Pour accéder à cette caractéristique dimensionnelle, un traitement d'images a été réalisé via le logiciel « Picture » développé au LCPC.

2.3.3. Essais de traction

Les essais de traction ont été réalisés à l'échelle du monofilament. Les fibres de PET ont été caractérisées mécaniquement sur une presse de traction ZWICK 1474. Ces essais ont permis de déterminer l'effet du vieillissement, entre autres sur le module tangent (entre 2 et 4 % de déformation) et la résistance mécanique des polyéthylènes téréphtalate.

3. IMPACT DU VIEILLESSEMENT SUR LES PROPRIÉTÉS DES GÉOTEXTILES POLYESTER

Dans un premier temps les modifications induites par des vieillissements ont été étudiées par différentes techniques d'analyse, puis les conséquences de ces évolutions sur les propriétés mécaniques ont été évaluées.

3.1. Analyse chimique par mesure de la viscosité intrinsèque

Pour mettre en évidence les phénomènes d'hydrolyse induits par le vieillissement en milieu alcalin, des mesures de viscosité intrinsèque ont été réalisées sur les matériaux vieillis et non vieillis. En se basant sur les travaux de Pawlak *et al.* (cf. équation (1)), les masses moléculaires moyennes en nombre ont ainsi pu être calculées à partir des mesures de viscosité.

$$M_n = 3,29 \cdot 10^4 [\eta]^{1,54} \quad (1)$$

Comme le montrent les figures 2(a) et 2(b), les diminutions de masse moléculaire sont très variables selon les conditions de vieillissement. A pH 9, elles sont d'autant plus importantes que les températures de vieillissement sont élevées. Ainsi, à 75°C, après un an de vieillissement, les chutes de masse peuvent atteindre plus de 55 %.

En opposition, à pH 11, les chutes de masse sont beaucoup moins importantes qu'à pH 9. Notons toutefois que ces analyses n'ont pas pu être réalisées sur les matériaux vieillis 1 an à pH 11 75°C car la quasi-totalité des fibres avait été dissoute dans la solution alcaline à cette température et à ce pH.

Cette technique de caractérisation a donc permis de révéler que le vieillissement réalisé en milieu alcalin entraîne des dégradations chimiques. Ces diminutions de masse moléculaire

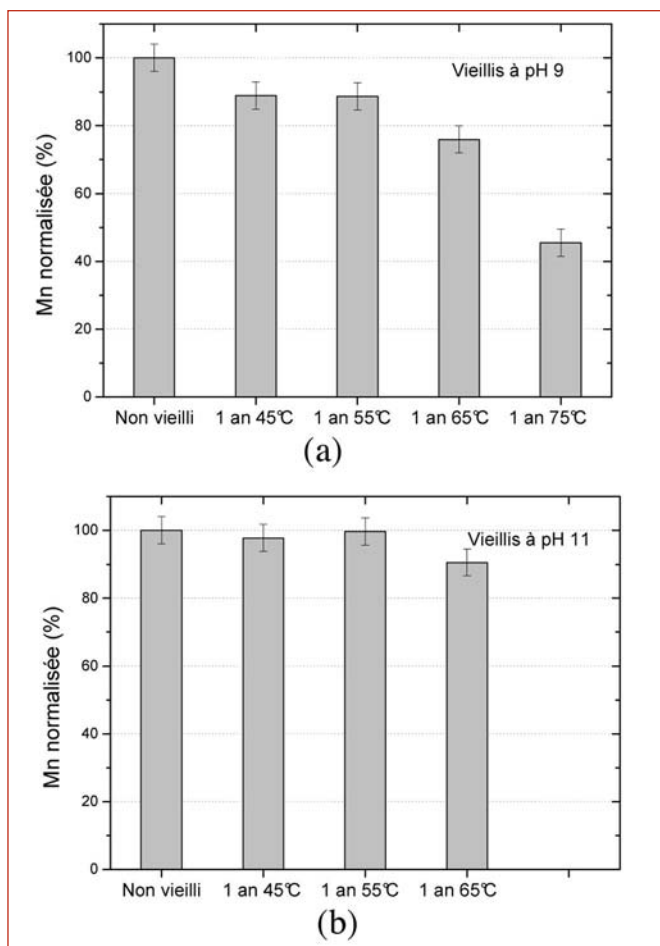


Figure 2 : Évolution des masses moléculaires moyennes en nombre de PET non vieillis et vieillis pendant 1 an à 45, 55, 65 et 75°C à pH 9 (a) et à pH 11 (b).

laire moyenne sont plus marquées à pH 9 qu'à pH 11. Il semblerait donc que des scissions des chaînes au sein du matériau soient plus importantes au pH le plus modéré (pH 9).

3.2. Analyse Morphologique

Pour compléter cette étude, les évolutions morphologiques générées par le vieillissement ont été analysées. Plus spécifiquement, les variations du diamètre des fibres et les modifications de leur état de surfaces ont été suivies.

3.2.1. Diamètre des fibres

Pour caractériser les variations du diamètre des fibres, ces dernières ont été enrobées dans une résine puis polies jusqu'à obtenir une surface polie miroir. Les observations ont ensuite été réalisées par microscopie électronique à balayage en mode de détection « électrons rétro-diffusés ».

Pour accéder aux diamètres des fibres, différentes étapes de traitement d'images ont été nécessaires. Pour cela, le logiciel « picture » développé au LCPC par J-M. Moliard a été utilisé. Les étapes sont les suivantes :

- photographie par microscopie électronique à balayage d'un réseau de fibres,
- amélioration du contraste et de la luminosité de l'image,
- squelettisation afin d'isoler les fibres les unes des autres,

- binarisation de l'image,
- calcul possible de différents paramètres dimensionnels dont le diamètre de chaque fibre colorisée par le logiciel « picture ».

Ainsi, les variations des diamètres des fibres en fonction des vieillissements ont pu être quantifiées. Comme le montre la figure 3, les évolutions de diamètre sont très fortement influencées par le milieu dans lequel les fibres sont vieilles. A pH 9, aucune évolution significative n'est observée, même après un an de vieillissement à la température la plus élevée, c'est-à-dire 75°C (cf. figure 3a). En revanche, à pH 11, les chutes de diamètre peuvent être très importantes, comme le montre la figure 3b. Ainsi, après un an de vieillissement à 75°C (pH 11), le diamètre des fibres a chuté de plus de 75% passant de 22 m à 5 m environ. Ces diminutions de diamètre sont moins importantes aux températures plus faibles (55 et 65°C) mais sont tout de même significatives.

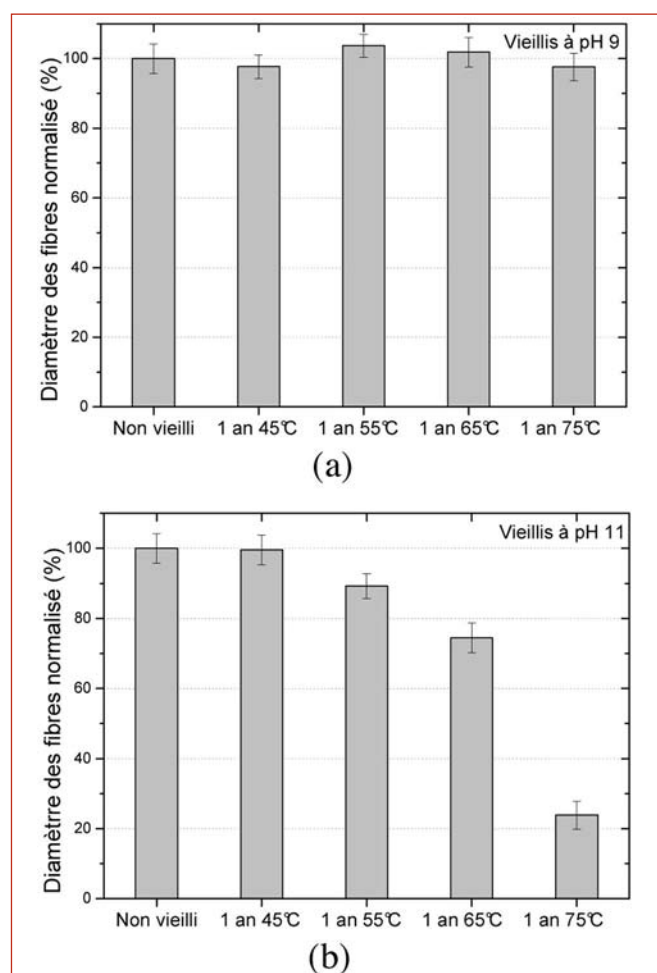


Figure 3 : Distribution du diamètre des fibres non vieilles, vieilles 1 an à pH 9 (a) et à pH 11 (b) à 45, 55, 65 et 75°C.

Dans un second temps, les états de surface ont été visualisés par microscopie électronique à balayage.

3.2.2. Etat de surface

Les états des surface des fibres vieilles et non vieilles sont présentés figure 4. Le vieillissement d'un an à pH 9 ne génère aucune dégradation de surface quelle que soit la température de vieillissement (cf. figures 4b, 4c, 4d, 4f). En revanche, à pH 11, des microcavités sont observées dès

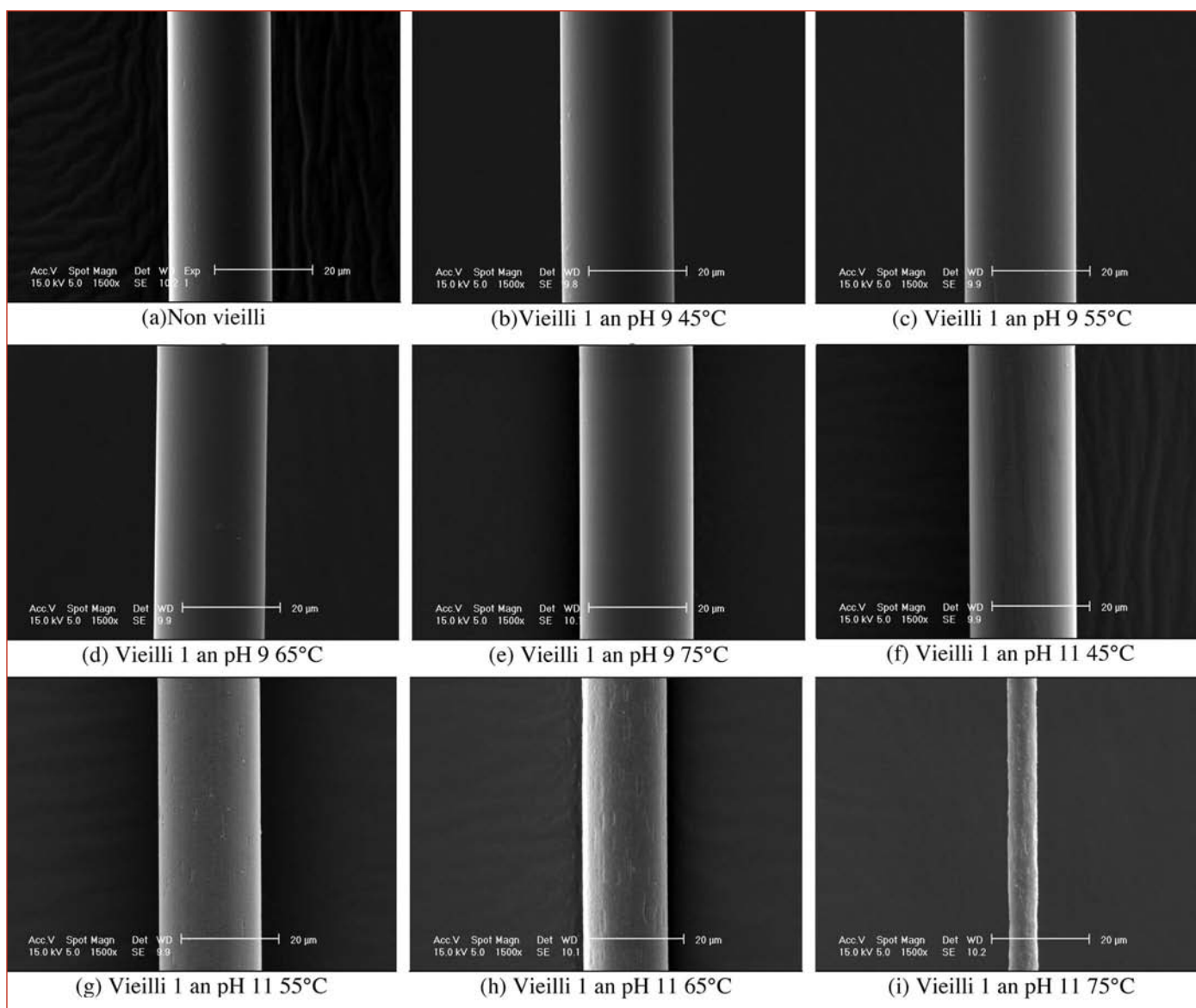


Figure 4 : Images de microscopie électronique à balayage (mode d'analyse en électrons secondaires) fibres de PET (a) non vieillis, vieillis 1 an à pH 9 (b) 45°C, (c) 55°C, (d) 65°C, (e) 75°C et vieillis 1 an à pH 11 (f) 45°C, (g) 55°C, (h) 65°C, (i) 75°C.

55°C. De plus, ces microcavités sont d'autant plus nombreuses et profondes que la température de vieillissement augmente. Ces microcavités semblent avoir une orientation préférentielle suivant l'axe des fibres.

Ainsi, par comparaison des évolutions d'une part de la masse moléculaire moyenne en nombre et d'autre part du diamètre des fibres et des états de surface au deux pH considérés, il semble que les dégradations chimiques sont localisées préférentiellement en masse à pH 9 et en surface à pH 11. En effet, à pH 9, aucune évolution significative de diamètre et altération de surface n'est observée quelle que soit la température pour un an de vieillissement, alors que les masses moléculaires moyennes diminuent significativement. En opposition, à pH 11, les dégradations chimiques se font principalement en surface, du fait d'une part des fortes chutes de diamètre des fibres et de la formation de microcavités et, d'autre part, des faibles diminutions de masse moléculaire moyenne. À pH 11, les produits de dégradation de surface se sont vraisemblablement solubilisés dans la solution alcaline donc ne sont pas mis en évidence par viscosimétrie.

3.3. Propriétés mécaniques

Les caractéristiques mécaniques des matériaux vieillis ont été déterminées dans le but d'estimer l'effet des modifications chimiques et morphologiques décrites précédemment sur ces propriétés fonctionnelles. L'évolution de la résistance mécanique et du module tangent entre 2 et 4 % de déformation a ainsi été déterminée.

Les essais de traction révèlent que le vieillissement entraîne globalement une diminution de la résistance mécanique. Ces baisses sont d'autant plus importantes que les températures de vieillissement sont élevées mais surtout que le pH est haut (cf. Figures 5a et 5b). Ainsi à 45°C, à pH 9 les chutes sont négligeables alors qu'elles avoisinent les 10 % à pH 11. A plus haute température (65°C) ces évolutions sont encore plus marquées car les résistances diminuent de 10 % à pH 9 et de plus de 40 % à pH 11. De plus, notons que les essais mécaniques n'ont pas pu être réalisés à pH 11 et 75°C, car les fibres étaient trop détériorées pour être manipulées.

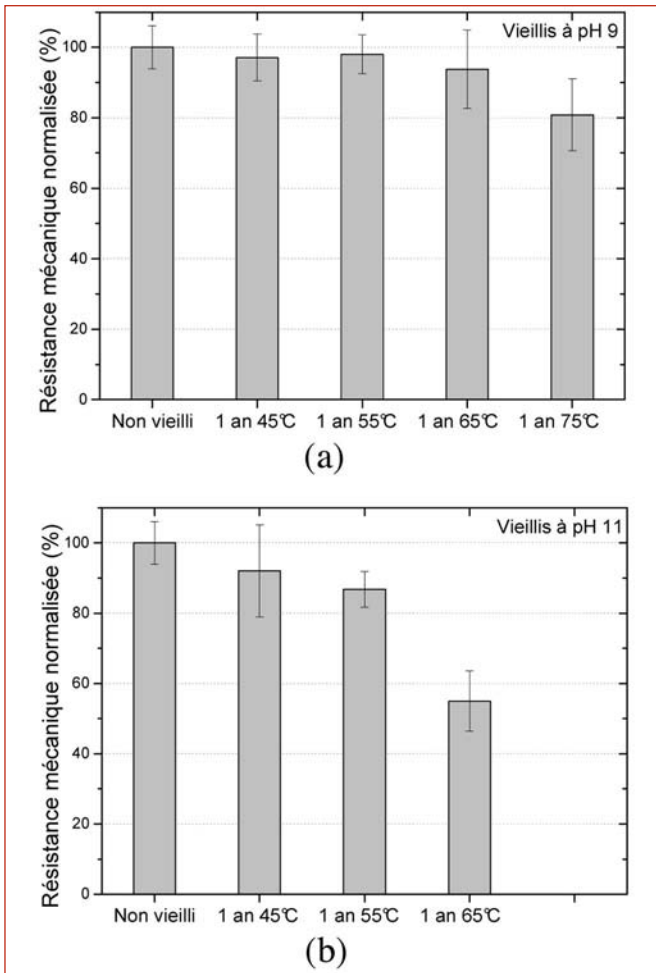


Figure 5 : Évolution des résistances mécaniques normalisées en fonction du temps de vieillissement de PET non vieillis et vieillis pendant 1 an à 45, 55, 65 et 75°C à pH 9 (a) et à pH 11 (b).

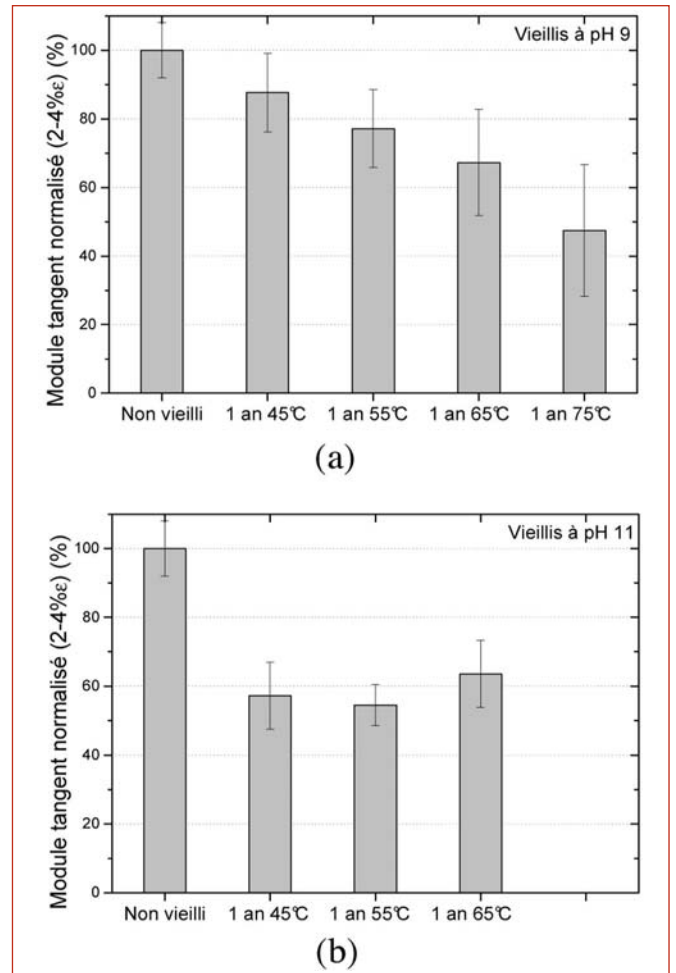


Figure 6 : Évolution du module tangent normalisé (2 et 4 % e) en fonction du temps de vieillissement de PET non vieillis et vieillis pendant 1 an à 45, 55, 65 et 75°C à pH 9 (a) et à pH 11 (b).

Ces diminutions de résistance mécanique peuvent être liées d'une part à la diminution de la masse moléculaire moyenne en nombre à pH 9 et 11 et surtout, à la réduction du diamètre des fibres à pH 11.

Par ailleurs, ce même vieillissement semble avoir un effet plus néfaste sur d'autres caractéristiques mécaniques comme le module tangent (entre 2 et 4% de déformation). En effet, pour les vieillissements en laboratoire à 65°C, des chutes de 30% du module sécant sont observées à pH 9 et pH 11 après un an de vieillissement. Cette diminution signifie que les matériaux vieillis résistent moins aux contraintes et ont tendance à se déformer plus facilement pour une contrainte donnée. Ainsi, ces évolutions pourraient favoriser les phénomènes de fluage et de ce fait, les matériaux ne pourraient plus remplir pleinement leur fonction de renforcement. Cette diminution du module peut s'expliquer à pH 9 et à pH 11 par la chute de la masse moléculaire moyenne des chaînes macromoléculaires. En effet, compte tenu que les chaînes polymères sont plus courtes, il y a probablement moins d'enchevêtrements facilitant ainsi les phénomènes de glissement des macromolécules les unes par rapport aux autres. Cette décohérence entre chaînes au sein de la matrice polymère peut donc entraîner un affaiblissement du module tangent. A pH 11 s'ajoutent d'importantes diminutions du diamètre des fibres. Le vieillissement en milieu modérément alcalin peut donc entraîner une diminution importante du module sécant des polyesters.

4. CONCLUSION

Cette étude a permis de mettre en évidence des dégradations des fibres PET, d'autant plus importantes que les températures sont élevées, mais surtout très différentes suivant le pH du milieu considérée.

Ainsi, à pH 9, les dégradations sont localisées exclusivement en masse comme le montrent les importantes diminutions de masse moléculaire moyenne en nombre.

En opposition, à pH 11, les fortes chutes du diamètre des fibres et la formation de microcavités révélées par microscopie électronique à balayage témoignent de dégradations situées principalement en surface.

Ces évolutions ont bien évidemment des conséquences importantes sur propriétés fonctionnelles c'est-à-dire mécaniques. Ainsi concernant la résistance mécanique, les diminutions étant plus importantes à pH 11 qu'à pH 9, on peut penser que les dégradations en surface altèrent plus cette caractéristique mécanique que la dégradation en masse. Les chutes de module tangent quant à elles sont importantes au deux pH même si elles semblent plus marquées à pH 11. En conséquence, cette étude a permis de montrer qu'en milieu modérément alcalin pour des temps de vieillissement de 1 an, les propriétés mécaniques des polyesters chutent notablement. Les premières extrapolations utilisant des lois de type Arrhenius semblent révéler des chutes de résistance méca-

nique relativement faibles à 20°C (<< 1 %/an) aux deux pH étudiés, mais des diminutions de module beaucoup plus importantes (également à 20°C) et cela aux deux pH étudiés.

5. REMERCIEMENTS

Les auteurs tiennent à remercier Jean-Marc Moliard (LCPC) pour avoir développé et adapté le logiciel d'analyse d'images « Picture » à cette étude spécifique.

6. BIBLIOGRAPHIE

- [1] **Bellenger V., Ganem M., Mortaigne B., Verdu J.** "Lifetime prediction in the hydrolytic ageing of polyesters", *Polymer Degradation and Stability*, vol. 49, n°1, 1995, p. 91-97.
- [2] **Datye K.V., Palan B.H.** "Effect of alkali on filaments of poly(ethylene terephthalate) and its copolyesters", *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 38, n° 8, 1989, p. 1447-1468.
- [3] **Doll W.W., Goodrum R., Sprague C.J.** "Alkaline Hydrolysis Testing of polyester To-Date", *Geosynthetics'95*, 1995, p. 975-988.
- [4] **Elias V., Salman A., Goulias D.** "Effect of pH, resin properties and manufacturing process on laboratory degradation of polyester geosynthetics", *Geosynthetics International*, vol. 5, n° 5, 1998, p. 459-490
- [5] **Haghighatkish M., Yousefi M.** "Alkaline hydrolysis of polyester fibres - structural effects", *Iranian Journal of Polymer Science and Technology*, vol. 1, n° 2, 1992, p. 56-61.
- [6] **Halse Y., Koerner R.M., Lord Jr A.E.** "Effect of high levels of alkalinity on geotextiles. part 2: NaOH solution", *Geotextiles and Geomembranes*, vol. 6, n° 4, 1987, p. 295-305.
- [7] **Halse Y., Koerner R.M., Lord Jr A.E.** "Effect of high levels of alkalinity on geotextiles. part 1: Ca(OH)₂ solutions". *Geotextiles and Geomembranes*, vol. 5, n° 4, 1987, p. 261-282.
- [8] **Ladouce L., Perez J., Vassoille R., Vigier G.** "Non-linear creep behaviour of PET", *Journal of Materials Science*, vol. 29, n° 20, 1994, p. 5399-5406.
- [9] **Pawlak A., Pluta, M., Morawiec J., Galeski A., Pracella M.** "Characterization of scrap poly(ethylene terephthalate)" *European Polymer Journal*, vol. 36, n° 9, 2000, p 1875-1884.
- [10] **Risseuw P., Schmidt H.M.** "Hydrolysis of HT polyester yarns in water at moderate temperatures", *Proceedings of the 4th International Conference on Geotextiles, Geomembranes and Related Products*, 1990, p. 691.
- [11] **Zimmerman H., Kim N.T.** "Investigations on thermal and hydrolytic degradation of poly(ethylene terephthalate)". *Polymer Engineering and Science*, vol. 20, n° 10, 1980, p. 680-683.