

APPROCHE PRÉVISIONNELLE DE LA DURABILITÉ DE GÉOTEXTILES POLYESTER EN MILIEU MODÉRÉMENT ALCALIN

FORWARD-LOOKING APPROACH OF POLYESTER GEOTEXTILES DURABILITY IN MODERATE ALKALINE MEDIUM.

L. VOUYOVITCH VAN SCHOORS¹, S. LAVAUD¹, L. DIVET¹, J.-P. BENNETON²

¹ Service Physico-chimie des matériaux - Laboratoire Central des Ponts et Chaussées, Paris

² Centre d'Etudes Techniques de l'Équipement - Laboratoire des Ponts et Chaussées de Lyon

RESUME : Le but de cette étude consiste à améliorer nos connaissances sur la durabilité en milieu modérément alcalin (pH 9-11) de géotextiles utilisés pour des applications de renforcement. Les géotextiles analysés sont constitués de fibres tissées de polyéthylène téréphtalate. Par inter-corrélation entre les propriétés mécaniques utilisées comme indicateur de vieillissement et les propriétés physico-chimiques à différentes échelles des matériaux non vieillis et vieillis en laboratoire, des paramètres microstructuraux et morphologiques pertinents ont pu être dégagés (Tg, taux de cristallinité, évolution du diamètre des fibres).

Mots clés : polyéthylène téréphtalate, hydrolyse, alcalin, durabilité, géotextile.

ABSTRACT : The goal of this study consists in improving our knowledge on durability in moderately alkaline medium (pH 9-11) of geotextiles used for reinforcement applications. The analyzed geotextiles consist of polyethylene terephthalate woven fibres. By intercorrelation between the mechanical properties used as indicator of ageing and the physico-chemical properties on various scales of as-received materials and laboratory ageing materials, relevant microstructural and morphological parameters could be identified (Tg, crystallinity rate, evolution of the fibres diameter).

Keywords: polyethylene terephthalate, hydrolysis, alkaline, durability, geotextile.

1. Introduction

Les polyesters saturés tels que les polyéthylènes téréphtalate (PET), ont investi le domaine du génie civil depuis moins d'un demi siècle. Ces matériaux ont été choisis pour des applications de renforcement car ils présentent de très bonnes propriétés mécaniques initiales (module et résistance élevés). Cependant, pour ces applications où l'environnement peut être relativement agressif, des risques de défaillance peuvent apparaître à long terme. De nombreuses études ont permis de montrer que ces défaillances résultaient principalement de l'action de l'eau. Cependant, les dégradations liées à ces phénomènes d'hydrolyse sont plus au moins favorisés suivant le pH. Pour les pH neutres ou faiblement acides (Risseeuw et Schmidt 1990) (Elias et al. 1998) (Bellenger et al. 1995) (Zimmerman et Kim 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'une centaine d'années peuvent être raisonnablement prédites. En contrepartie, à des pH très alcalins (>12), compte tenu de la chute importante des propriétés mécaniques au court du temps (Halse et al. 1987) (Haghighatkish, Yousefi 1992) il est désormais établi d'exclure l'usage de géotextiles en polyester.

Entre ces gammes de pH, quelques 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 était satisfaisant. Par l'utilisation de loi de type Arrhenius, Elias et al. ont ainsi pu estimer que les PET tissés perdaient environ 0,35 % de leur résistance par an à 20°C. Cependant, de nombreuses questions restent en suspens concernant les modifications microstructurales et morphologiques induites par ce type de vieillissement en milieu modérément alcalin et sur les conséquences de ces modifications sur les propriétés mécaniques. La présente étude constitue en une analyse complémentaire concernant le comportement de cette nature de géotextiles à des pH compris entre 9 et 11.

Ainsi, nous avons développé une méthode de vieillissement représentative du milieu dans lequel sont les géotextiles lors de leurs applications. Puis, des caractérisations « fines » des matériaux non vieillis et vieillis en laboratoire ont été réalisées afin d'améliorer nos connaissances sur les mécanismes de dégradation des PET en milieu modérément alcalin. Enfin, nous nous sommes intéressés aux effets de

ces évolutions microstructurales et morphologiques induites par ce vieillissement sur les propriétés mécaniques, ces dernières étant utilisées comme indicateurs de vieillissement.

Cette étude devrait donc permettre d'apporter des précisions au guide ISO/CD 20432 relatif à l'usage des PET pour le renforcement des sols et au projet de norme G38064 sur les remblais renforcés.

2. Matériaux et techniques expérimentales utilisées

2.1. Matériaux

Les géotextiles utilisés dans le cadre de cette étude sont constitués de fibres de polyéthylène téréphtalate (PET) tissées. Ces fibres sont caractérisées par un diamètre d'environ 23 μm (cf. figure 1) et une résistance en traction de l'ordre de 100kN/m.

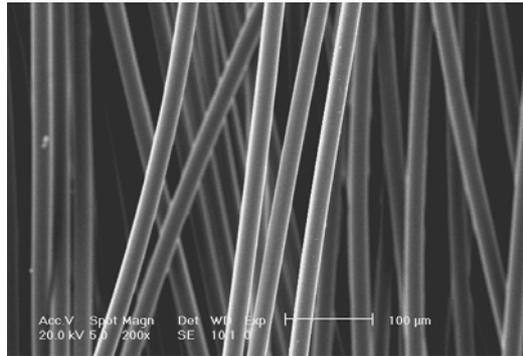


Figure 1. Observation par Microscopie électronique à balayage de réseau de fibre de PET (grossissement $\times 200$).

2.2. Vieillissement

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. Ces solutions ont été choisies du fait de leur bonne stabilité dans le temps à ces deux pH. A l'issue d'une analyse bibliographique (Datye et Palan 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 s'échelonnant de 22 jours 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 Palan. Ces auteurs ont montré une discontinuité des propriétés de par et d'autre de la température de transition vitreuse. Il paraît donc délicat 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. Calorimétrie différentielle à balayage

Afin de quantifier les phénomènes endothermiques et exothermiques qui accompagnent un changement d'état physique ou une réaction chimique induite par le vieillissement, des analyses ont été réalisées sur les échantillons non vieillis et vieillis en laboratoire. Ces mesures ont été effectuées au moyen d'un calorimètre TA Instrument DSC Q100. Pour cette étude, les mesures ont été effectuées dans une gamme de température s'étendant de -50 à 300°C. Pour chaque échantillon, deux montées en température successives avec un palier de 5 min à 300°C entre chacune d'elles ont été réalisées à une vitesse de 10°C/min afin de conférer à chaque échantillon la même histoire thermique.

2.3.2. Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier par réflexion totale atténuée.

Cette technique a été utilisée pour mettre en évidence d'éventuelles évolutions chimiques liées à l'hydrolyse des polyesters en milieu alcalin. Ces analyses ont été effectuées à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier en mode réflexion totale atténuée Nicolet Impact 410.

2.3.3. Essais de traction

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 sur entre autre, le module sécant (entre 2 et 4% de d'allongement) et la résistance mécanique des polyéthylènes téréphtalate en fonction du temps de vieillissement.

2.3.4. 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 électron secondaire et retro-diffusée ont été utilisées pour évaluer respectivement l'état de surface des fibres vieilles et déterminer les variations de leur diamètre.

3. Impact du vieillissement sur les propriétés des géotextiles polyester

Lors de cette présentation, nous nous intéresserons principalement aux modifications induites par des vieillissements aux temps courts (environ un mois et demi) en essayant de corréliser l'effet des modifications microstructurales et morphologiques sur les propriétés mécaniques.

3.1. Analyse Physico-chimique

Le tableau ci dessous rassemble les valeurs expérimentales de la température de transition vitreuse (Tg_{onset}) et du taux de cristallinité des matériaux non vieillis et vieillis 22 et 45 jours à pH 11 aux différentes températures de vieillissement (45°C- 55°C- 65°C –75°C).

Tableau I. Température de transition vitreuse (Tg_{onset}) et taux de cristallinité (χ_c) d'un PET vieilli pendant différents temps en solution alcaline (PH 11) à différentes températures.

	Température	1ere montée		2 ^{nde} montée	
		Tg_{onset}	χ_c	Tg_{onset}	χ_c
0 jours		77	42	77	
22 jours	45°C	88	39	78	
	55°C	92	40	78	
	65°C	101	40	78	
	75°C	106	40	78	
45 jours	45°C	90	41	79	
	55°C	96	40	79	
	65°C	102	40	78	
	75°C	109	40	76	

Par l'analyse de ces résultats, on remarque que :

- Le vieillissement en laboratoire induit lors de la première montée en température une augmentation de Tg pour des temps et des températures de vieillissement croissants. Ceci peut être lié à un phénomène de densification de la phase amorphe. Ce phénomène s'accompagne d'un décalage de Tg vers les basses températures lors de la seconde montée en température. De plus, quel que soit le vieillissement, Tg_{onset} est constant lors de la seconde montée. On peut donc en conclure que si des modifications chimiques se sont produites lors du vieillissement, elles sont restées localisées en surface et les chaînes concernées par ces phénomènes d'hydrolyse se sont solubilisées dans la solution alcaline. Ainsi, les chaînes polymères dégradées ne sont plus présentes sur les fibres vieilles analysées.

- Le taux de cristallinité semble être légèrement plus faible pour les matériaux vieillis par rapport aux matériaux « non vieillis ». Cette évolution reste minime, mais peut s'expliquer par une légère hydrolyse de la phase cristalline.

L'analyse des thermogrammes obtenus par calorimétrie différentielle à balayage a donc permis de révéler que le vieillissement en milieu alcalin entraîne des modifications microstructurales principalement au niveau de la phase amorphe du PET.

3.2. Analyse chimique

L'étude des matériaux par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier par réflexion totale atténuée a permis d'identifier, comme le montre la figure 2, l'ensemble des différents pics des fonctions chimiques caractéristiques du polyéthylène téréphtalate.

De plus, l'analyse comparative des spectres infrarouges des matériaux vieillis pendant 22 et 45 jours en laboratoire et non vieillis ne révèle pas de différences chimiques significatives. En effet, l'aire du pic caractéristique des fonctions carbonyle (1711cm^{-1}) des fonctions ester ne diminue pas avec le vieillissement. Pour ces temps de vieillissement relativement courts, on peut donc en conclure que :

- soit aucune dégradation chimique ne s'est produite,
- soit l'hydrolyse est restée localisée en surface entraînant la formation de chaînes polymères courtes solubles dans la solution alcaline. Ainsi les sous-produits (acide carboxylique, alcool) de dégradation ont migré dans la solution alcaline et ne sont plus présents sur les fibres analysées par IRTF-ATR.

Pour valider l'une ou l'autre de ces deux interprétations, nous nous sommes intéressés aux modifications morphologiques des fibres lors du vieillissement et plus principalement à l'évolution du diamètre des fibres et à d'éventuelles dégradations surfaciques.

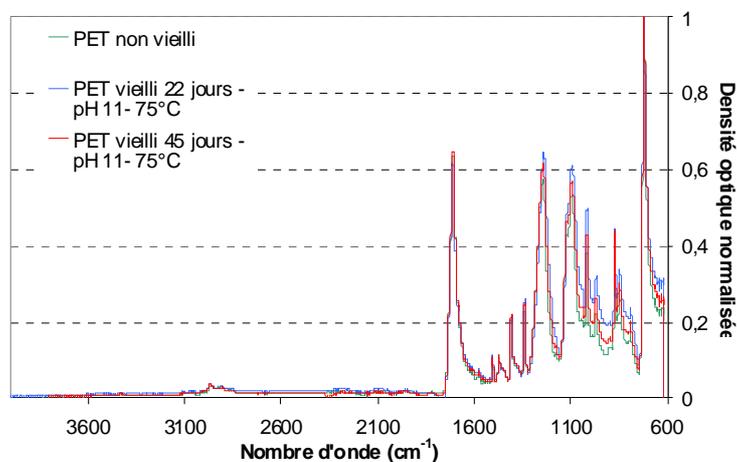


Figure 2. Spectres IRTF-ATR des PET non vieillis et vieillis à pH 11 à 75°C pendant 22 et 45 jours.

3.3. Analyse morphologique

Pour déterminer l'évolution du diamètre des fibres, ces dernières ont été enrobées dans une résine époxyde puis polies afin de supprimer les irrégularités de surface. Les observations ont ensuite été réalisées par MEB en mode de détection « électrons retro-diffusés ».

Comme le montre la figure 3, une différence entre l'histogramme correspondant aux matériaux non vieillis et celui correspondant aux matériaux vieillis 45 jours à pH 11 à 75°C est observable. Il semblerait que ces vieillissements même aux temps très courts entraînent une légère diminution du diamètre des fibres. On peut donc en conclure que des dégradations chimiques ont probablement eu lieu; cependant, comme les produits de dégradation ont été solubilisés dans la solution alcaline, aucune modification chimique n'est détectable lors de l'analyse des fibres par DSC et IRTF.

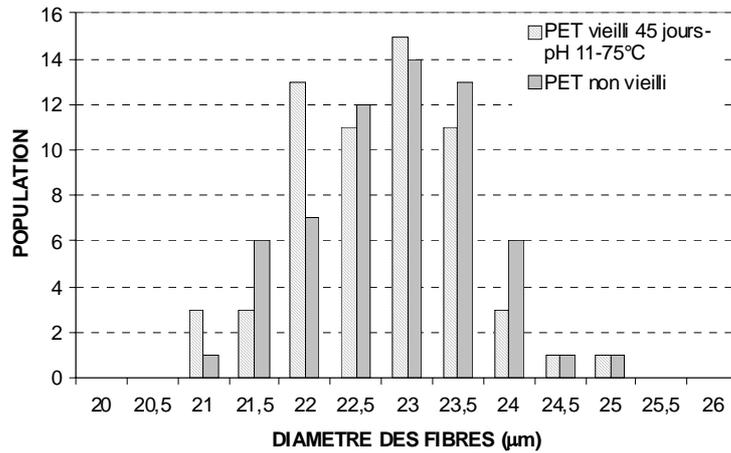


Figure 3. Distribution du diamètre des fibres non vieilles et vieilles 45 jours à pH 11 à 75°C.

Cette interprétation peut être confirmée par une légère dégradation surfacique des fibres vieilles (cf. figure 4). Ce vieillissement en milieu modérément alcalin génère donc des micro-cavités dont l'orientation semble être parallèle à l'axe des fibres.

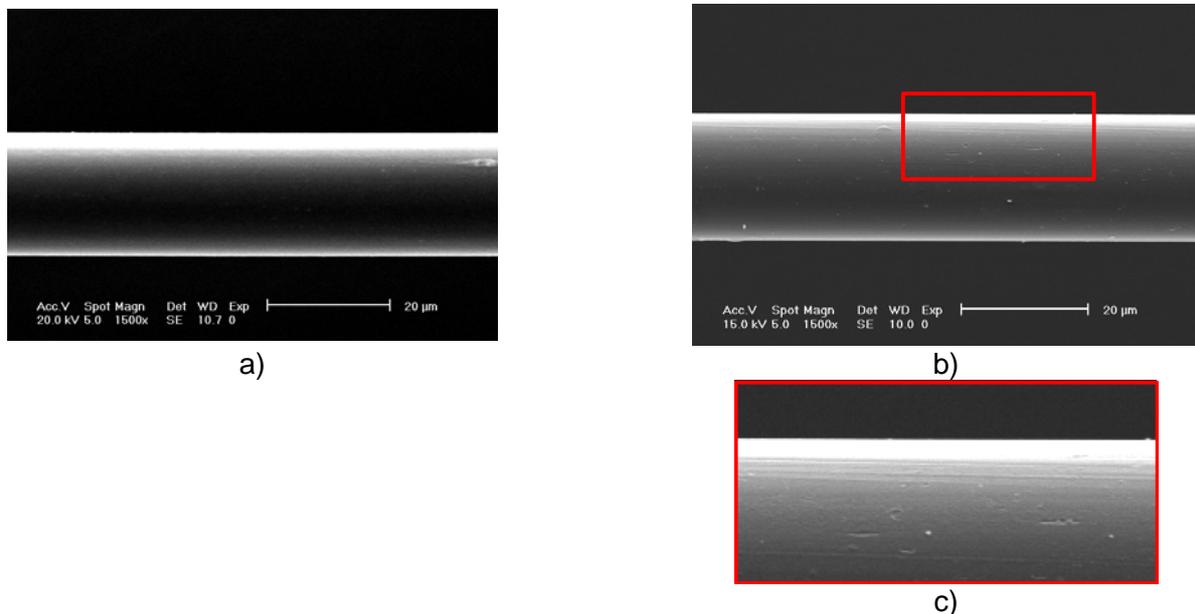


Figure 4. Image de microscopie électronique à balayage (mode d'analyse en électrons secondaires) fibres de PET (a) non vieilles, (b-c) vieilles 45 jours à PH 11 à 75°C.

3.4. Propriétés mécaniques

Le comportement mécanique des matériaux vieillis a été analysé afin de déterminer l'influence des modifications microstructurales et morphologiques sur la résistance mécanique. Les essais de traction révèlent que le vieillissement à pH11 à 75°C pendant 22 et 45 jours entraîne respectivement une diminution de la résistance de 2 et 5% par rapport aux fibres non vieilles. Ces diminutions de résistances mesurées sont d'autant plus faibles que la température et le pH des solutions alcalines, dans lesquelles les géotextiles polyester sont immergés diminuent. Ainsi, pour les PET vieillis à pH 11-65°C- 45 jours, la chute de résistance mécanique est inférieure à 2%. Ces diminutions de résistance mécaniques peuvent être liées à la diminution du diamètre des fibres lors du vieillissement.

Par ailleurs, ce même vieillissement semble avoir un effet beaucoup plus marqué sur d'autres caractéristiques mécaniques tel que le module sécant (entre 2 et 4% d'allongement). En effet, pour les vieillissements en laboratoire les plus « agressifs » (pH 11-75°C-45 jours), une chute d'environ 25% du module sécant est observée. 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. Cette diminution de module peut s'expliquer

partiellement par la diminution du taux de cristallinité lors du vieillissement. En effet, Ladouce *et al.* (Ladouce *et al.* 1994) ont montré que le module diminuait avec l'abaissement du taux de cristallinité.

Ce vieillissement en milieu modérément alcalin, mais à des températures relativement élevées, entraîne donc une diminution non négligeable du module sécant des polyesters.

4. Conclusion

Dans cette étude, nous nous sommes intéressés tout d'abord aux modifications microstructurales et morphologiques subies par des fibres de PET. Ces analyses réalisées par différentes techniques de caractérisation nous ont montré que le vieillissement en milieu modérément alcalin conduit principalement à 75°C aux temps courts à :

- une densification de la phase amorphe, traduite par un décalage de T_g vers les hautes températures,
- une légère diminution du diamètre des fibres, probablement liée à des réactions d'hydrolyse localisées à la surface des fibres,
- la formation de microcavités en surface.

Puis, nous avons analysé les conséquences de ces modifications engendrées par le vieillissement à 75°C sur les propriétés mécaniques des PET. Ainsi, ce type de vieillissement conduit d'une part à une diminution inférieure à 5% de la résistance mécanique par rapport aux matériaux non vieillis, et d'autre part à une chute beaucoup plus marquée du module sécant. Ces évolutions de propriétés peuvent être liées respectivement à la diminution du diamètre des fibres et, partiellement à la diminution du taux de cristallinité lors du vieillissement.

En conséquence, cette étude a permis de montrer qu'en milieu modérément alcalin pour des temps de vieillissement inférieurs à 45 jours mais à relativement hautes températures, les propriétés mécaniques des polyesters ont tendance à légèrement diminuer. La poursuite de cette étude avec des temps de vieillissement plus longs (jusqu'à 1 an) permettra de valider les premiers résultats obtenus et de vérifier si l'utilisation de méthodes de vieillissement accéléré pendant des temps courts est adaptée pour la prédiction des durabilités d'un siècle pour ce type de géotextile.

5. Références bibliographiques

- Bellenger V., Ganem M., Mortaigne B., Verdu J. (1995) Lifetime prediction in the hydrolytic ageing of polyesters, *Polymer Degradation and Stability*, no. 49, vol. 1, pp. 91-97.
- Datye K.V., Palan B.H. (1989) Effect of alkali on filaments of poly(ethylene terephthalate) and its copolyesters, *Journal of Applied Polymer Science*, no. 38, vol. 8, pp. 1447-1468.
- Doll W.W., Goodrum R., Sprague C.J. (1995), Alkaline Hydrolysis Testing of polyester To-Date, *Geosynthetics'95*, pp. 975-988.
- Elias V., Salman A., Goulias D.(1998) Effect of pH, resin properties and manufacturing process on laboratory degradation of polyester geosynthetics, *Geosynthetics International*, no. 5, vol. 5, pp. 459-490.
- Haghighatkish M., Yousefi M. (1992) Alkaline hydrolysis of polyester fibers - structural effects, *Iranian Journal of Polymer Science and Technology*, no. 1, vol. 2, pp. 56-61.
- Halse Y., Koerner R.M., Lord Jr A.E.(1987) Effect of high levels of alkalinity on geotextiles. part 2: NaOH solution, *Geotextiles and Geomembranes*, no. 6, vol. 4, pp. 295-305.
- Halse Y., Koerner R.M., Lord Jr A.E.(1987) Effect of high levels of alkalinity on geotextiles. part 1: Ca(OH)₂ solutions. *Geotextiles and Geomembranes*, no. 5, vol. 4, pp. 261-282.
- Ladouce L., Perez J., Vassoille R., Vigier G.(1994) Non-linear creep behaviour of PET, *Journal of Materials Science*, no. 29, vol. 20, pp. 5399-5406.
- Risseeuw P., Schmidt H.M.(1990) Hydrolysis of HT polyester yarns in water at moderate temperatures, *Proceedings of the 4th International Conference on Geotextiles, Geomembranes and Related Products*, p. 691.
- Zimmerman H., Kim N.T. (1980) Investigations on thermal and hydrolytic degradation of poly(ethylene terephthalate). *Polymer Engineering and Science*, no. 20, vol. 10, pp. 680-683.