

VIEILLISSEMENT DES FIBRES ARAMIDES UTILISÉES DANS LES GÉOTEXTILES POUR LE RENFORCEMENT DES SOLS ALCALINS

AGING OF ARAMID FIBRES USED IN GEOTEXTILES FOR ALKALINE GROUND REINFORCEMENT

Guillaume DEROMBISE¹, Laëtitia VOUYOVITCH VAN SCHOORS¹, Dominique DURAGRIN¹, Nicolas BARBERIS¹, Peter DAVIES²

¹ Laboratoire Central des Ponts et Chaussées, Paris, France

² IFREMER, Brest, France

RÉSUMÉ – Du fait de leurs propriétés initiales élevées, les géotextiles à base de fibres aramides sont utilisés depuis une dizaine d'années pour le renforcement des sols. Aujourd'hui, les fabricants de géotextiles envisagent leur utilisation dans les sols alcalins. Cependant le comportement à long terme des fibres aramides dans ces conditions est encore mal connu. Une étude de durabilité en milieu basique a donc été initiée afin d'apporter une compréhension approfondie des mécanismes de dégradation mis en jeu. Ainsi, les caractéristiques chimiques, morphologiques et les propriétés mécaniques des fibres *Twaron 1000* ont été suivies à différents temps de vieillissement.

Mots-clés : fibres aramides, géotextile, vieillissement, sol alcalin.

ABSTRACT – Because of their high initial properties, aramid geotextiles have been used for a decade for ground reinforcement. Today, the geotextiles manufacturers are considering their use in alkaline ground. However there are few data on the long-term behaviour of aramid fibres under these conditions. Consequently, a durability study in a basic environment has been carried out in order to improve understanding of the degradation mechanisms involved in ageing. The chemical, morphological and mechanical properties of the *Twaron 1000* fibres have been evaluated at different ageing times.

Keywords: aramid fibres, geotextile, ageing, alkaline ground.

1. Introduction

Il y a encore quelques années, les géotextiles à base de fibres polyéthylène téréphtalate étaient, du fait de leurs bonnes propriétés mécaniques, largement utilisées pour le renforcement des sols. Compte-tenu de leur vieillissement prématuré en milieu alcalin (sols traités à la chaux par exemple), il est maintenant établi d'exclure leur emploi à des $\text{pH} \geq 11$ et de considérer leur utilisation à $\text{pH} 9$ avec prudence. Aujourd'hui, les fabricants de géotextiles s'interrogent sur la pertinence d'utiliser les fibres polyaramides en possible solution de remplacement. Le *Twaron*, polycondensat à base de poly(*p*-phénylène téréphtalamide) (PPTA) de même nature chimique que le *Kevlar* (Figure 1 [Yang, 1993]) est utilisé dans les géotextiles de renforcement depuis quelques années. Panar *et al.* (Panar *et al.*, 1983) ont établi un modèle microstructural des fibres PPTA comportant un arrangement des bouts de chaînes en plans équidistants, une structure fibrillaire orientée dans l'axe de la fibre, et une structure de type peau-cœur.

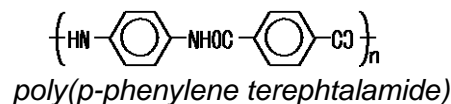


Figure 1. Formule semi-développée du PPTA (*Twaron*)

La nature chimique et la structure expliquent les hautes performances mécaniques des fibres aramides. Ainsi le module des fibres *Twaron* est situé entre 78 et 123 GPa, la résistance mécanique entre 2,8 et 3,6 GPa et la déformation à la rupture entre 2,5 et 3,5% (Dobb et Robson, 1990 ; Yeh et Young, 1999, Teijin Ltd.). Ces propriétés mécaniques élevées, combinées à une faible densité de 1,44 (Teijin Ltd.) et à une grande résistance chimique (Riewald, 1980) en font un candidat intéressant pour le renforcement des sols.

Ces fibres sont cependant sensibles à l'hydrolyse, mécanisme de dégradation qui doit être considéré dans le cadre d'une utilisation en milieu aqueux. Comme présenté par Morgan *et al.* (Morgan *et al.*, 1984), l'hydrolyse du PPTA induit des scissions homolytiques de la liaison amide N-C conduisant à la formation de terminaisons acides et amines. Les auteurs ont établi une relation indiquant que la

dégradation de la résistance mécanique augmente avec le temps, la température et la charge appliquée. Ces derniers ont rapporté une diminution de la résistance mécanique de 0,6% par an pour des fibres soumises à une humidité relative de 100% à 23°C, et de 12% par an à 100% d'humidité relative et 65°C. De même, Auerbach (1989) a étudié les cinétiques de dégradation des fibres *Kevlar 29*, à différentes températures et taux d'humidité relative. L'auteur a différencié deux mécanismes de dégradation en milieu humide : un mécanisme de thermo-oxydation et un mécanisme dépendant de l'humidité. A 100% d'humidité relative, le mécanisme contrôlé par l'humidité est prédominant et le mécanisme de thermo-oxydation devient négligeable. Après identification et extrapolation à 25°C des constantes cinétiques, l'auteur a prédit une diminution de 10% de la résistance mécanique après 25 ans d'exposition à une humidité relative de 100% et à 25°C.

Springer *et al.* (Springer *et al.*, 1998) se sont intéressés, quant à eux, aux effets de l'acidité et de la basicité du milieu sur les propriétés mécaniques de fibres *Kevlar 49* et *Twaron 1055* immergées en solutions très concentrées (respectivement 40% en H₂SO₄ et 10% en NaOH) à des temps de vieillissement courts (4 jours). Les auteurs ont montré que le module élastique et la résistance mécanique sont plus affectés en milieu acide et basique qu'en milieu neutre.

Cet article est une vue d'ensemble des résultats d'une étude ayant pour objectif d'apporter une compréhension approfondie du comportement à long terme de fibres aramides vieilles en environnement modérément alcalin. Les techniques d'analyses, de caractérisations, les essais mécaniques réalisés et les résultats obtenus seront présentés exclusivement pour les fibres *Twaron 1000*.

2. Matériels et méthodes

2.1. Fibres étudiées

Les fibres *Twaron 1000* 1680 dtex produites par Teijin Aramid et utilisées dans les géotextiles de renforcement ont été choisies dans cette étude. Le *Twaron 1000* est brillant et présente une couleur jaune vif.

2.2. Conditions de vieillissement

Des fibres aramides ont été immergées dans des solutions tampons de Na₂CO₃ à pH9 et à pH11 dans des bains thermostatés à 20, 40, 60 et 80°C. Des prélèvements ont été effectués jusqu'à un an et demi de vieillissement.

2.3. Méthodes d'analyses et de caractérisations

2.3.1. Spectrométrie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

L'intensité relative des pics caractéristiques des fonctions amides et de l'ensimage est suivie par spectrométrie Infrarouge à Transformée de Fourier en mode réflexion avec un dispositif ATR (Attenuated Total Reflectance). Les spectres sont obtenus à partir d'un spectromètre Nicolet impact 410. Les données sont traitées avec le logiciel OMNIC 3.1. Les essais sont réalisés sur un faisceau de 1000 fibres et répétés trois fois par prélèvement.

2.3.2. Viscosimétrie

Les mesures de viscosité permettent, à partir de la relation de Mark-Houwink $[\eta] = 8 \times 10^{-3} M^{1.09}$ (Arpin et Strazielle, 1974) identifiée pour le PPTA dans l'acide sulfurique concentré à 96%, de suivre l'évolution de la masse molaire moyenne en masse avec le temps de vieillissement. Pour ce, un viscosimètre capillaire de type Ubbelohde a été utilisé. La viscosité est calculée à partir de quatre concentrations. Les fibres sont préalablement dissoutes dans l'acide sulfurique concentré à 96%.

2.3.3. Microscopie Électronique à Balayage

La Microscopie Électronique à Balayage (MEB) permet d'observer les éventuelles dégradations de surface lors du vieillissement. Les images ont été réalisées en mode électrons secondaires.

2.3.4. Essais de traction

Des essais de traction à l'échelle du monofilament ont été réalisés à l'aide d'une presse à traction Zwick 1474, à 20°C. Les données sont traitées avec le logiciel TestXpert. Avant chaque essai, le diamètre des fibres est mesuré au moyen d'un micromètre laser Mitutoyo LSM-500S. Le module d'Young est mesuré entre 0,3 et 0,6% de déformation. Entre 10 et 20 fibres unitaires sont testées pour chaque essai.

3. Résultats et discussion

3.1. Caractérisations chimiques

3.1.1. Spectrométrie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

Le pic à 821 cm^{-1} caractéristique de la déformation C-H des cycles aromatiques, a été choisi comme pic de référence pour calculer les intensités relatives. Le pic situé à 1109 cm^{-1} est caractéristique de l'ensimage ; le pic situé à $\sim 1634 \text{ cm}^{-1}$ est attribué à la vibration C=O de la fonction amide. Un exemple de suivi de ces deux pics caractéristiques est donné sur la figure 2 pour le *Twaron 1000* vieilli à « pH11, 80°C ». Après 364 jours de vieillissement dans ces conditions, une diminution significative de l'intensité relative de ce pic est observée : l'IRTF-ATR est donc un moyen efficace pour révéler le départ d'ensimage. Comme rapporté par Morgan *et al.* (Morgan *et al.*, 1984), l'hydrolyse du PPTA devrait conduire à une diminution de la concentration des fonctions amides pour former des terminaisons amines et acides. Après 364 jours à pH11 et à pH9 (que ce soit à 20°C ou à 80°C) une très légère diminution de l'intensité relative des fonctions amides (entre 3 et 5%) est notée : il y a donc peu de dégradation en surface dans ces conditions.

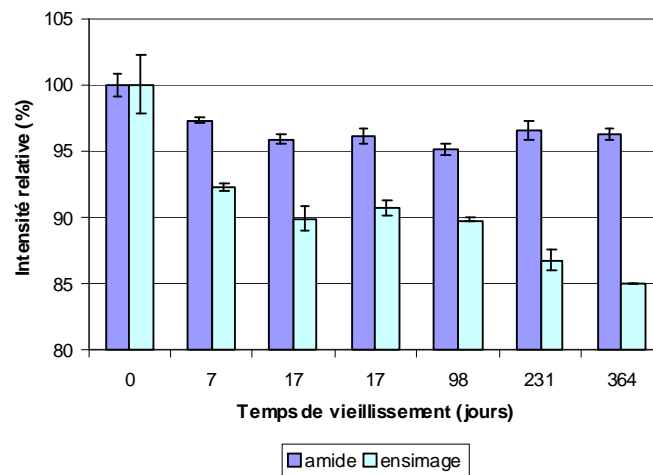


Figure 2. Évolution de l'intensité relative des pics caractéristiques de l'ensimage du *Twaron 1000* vieilli à « pH11, 80°C »

3.1.2. Viscosimétrie

Les résultats montrent une diminution importante de la masse molaire moyenne en masse du *Twaron 1000* après 549 jours de vieillissement à « pH11, 80°C » : M_w passe de 32 100 g/mol à 14 800 g/mol, soit une chute de près de 54%. À pH11, M_w suit une évolution logarithmique avec le temps de vieillissement (Figure 3). Les courbes d'évolution à différentes températures montrent que l'hydrolyse en milieu alcalin est accélérée par la température. Ainsi, après un an et demi de vieillissement à pH11, M_w chute de 54% à 80°C alors que M_w augmente même légèrement ($\sim 5\%$) à 20°C. Cette légère augmentation pourrait être due à un phénomène de réticulation induit par le vieillissement à basse température. Cette hypothèse reste à confirmer.

De même, une légère augmentation est observée en début de vieillissement à « pH11, 20°C » et à « pH11, 40°C » correspondant à un départ d'ensimage révélé par spectrométrie Infrarouge à Transformée de Fourier, comme illustré sur la Figure 4. En effet, à « pH11, 20°C », on observe une chute brutale ($\sim 10\%$) de l'intensité normalisée du pic caractéristique de l'ensimage entre le 1^{er} et le 17^{ème} jour, période pendant laquelle la masse molaire moyenne augmente également légèrement (+ 7%). L'ensimage serait donc constitué de fractions macromoléculaires de faibles masses dont le départ aurait pour conséquence une augmentation globale de la masse molaire moyenne en masse. Entre 17 jours et un an de vieillissement, le départ d'ensimage est minime (environ 4%) jusqu'à un an de vieillissement ;

la masse molaire moyenne en masse reste alors relativement stable. On peut donc estimer que la diminution de la masse molaire moyenne en masse observée à « pH11, 60°C » et « pH11, 80°C » est sans doute minimisée aux temps courts.

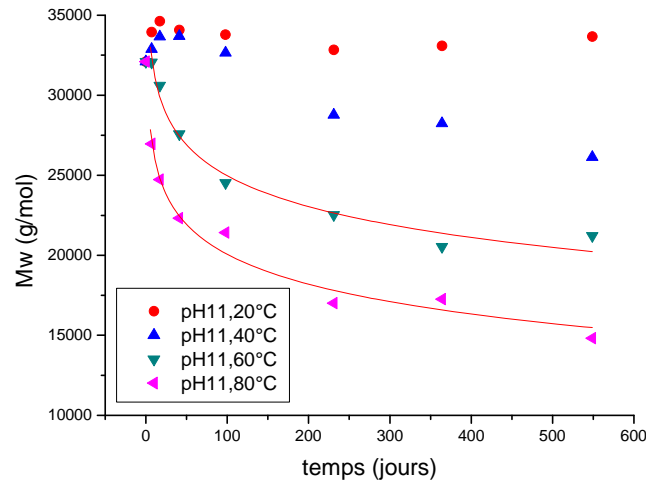


Figure 3. Évolution de la masse molaire moyenne en masse du *Twaron 1000* vieilli à pH11

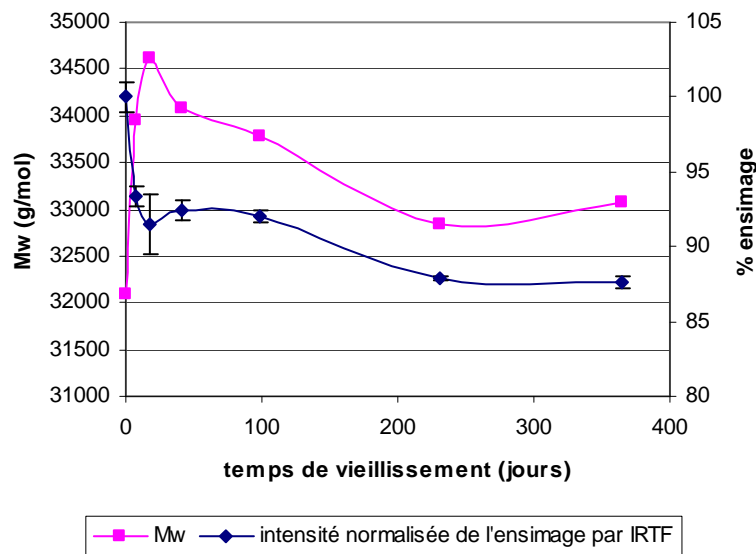


Figure 4. Comparaison de l'évolution de la masse molaire moyenne en masse et de la perte d'ensimage suivie par spectrométrie Infrarouge à Transformée de Fourier du *Twaron 1000* vieilli à « pH11, 20°C »

À pH9, la dégradation en masse est moins importante. Après un an et demi de vieillissement à « pH9, 80°C », la masse molaire moyenne en poids passe de 32 100 g/mol à 27 900 g/mol, soit une chute de près de 13%. À 80°C, la diminution de la viscosité réduite à une concentration de 0,2 g/dL (directement liée à M_w) semble suivre une évolution logarithmique avec le temps de vieillissement (Figure 5). À 20°C, la viscosité réduite est relativement stable. De même qu'à pH11, on constate une légère augmentation de la viscosité réduite aux temps courts. À « pH9, 20°C », la viscosité réduite augmente légèrement (+ 6%) après un an et demi de vieillissement, ce qui pourrait correspondre à un phénomène de réticulation prédominant par rapport à la dégradation hydrolytique.

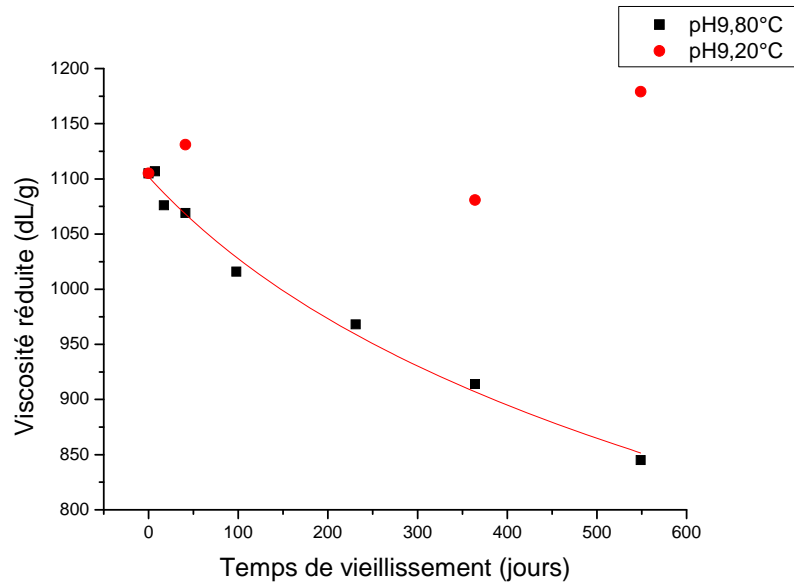


Figure 5. Évolution de la viscosité réduite à 0,2 dL/g du *Twaron 1000* vieilli à pH9

3.2. Caractérisation morphologique

Après un an de vieillissement à « pH11, 80°C », la formation locale de plaques hexagonales, pouvant être apparentées à un réarrangement de l'ensimage, a été observée (Figure 6b). Ces plaques ne sont plus présentes après un an et demi de vieillissement ; l'intégralité de l'ensimage est donc partie en solution. Un départ de fibrilles et l'apparition de rainures longitudinales, probablement dus à des phénomènes d'abrasion occasionnés lors du vieillissement, ont également été observés localement. A « pH11, 20°C » et à pH9, il y a également des phénomènes de fibrillation (Figure 6c) ainsi que des réarrangements locaux d'ensimage, mais pas de formation de plaques hexagonales. Quelles que soient les conditions, aucune variation de diamètre n'a été relevée. Il semble donc peu probable que le type défauts "superficiels" observés ait une grande influence sur les propriétés mécaniques en traction.

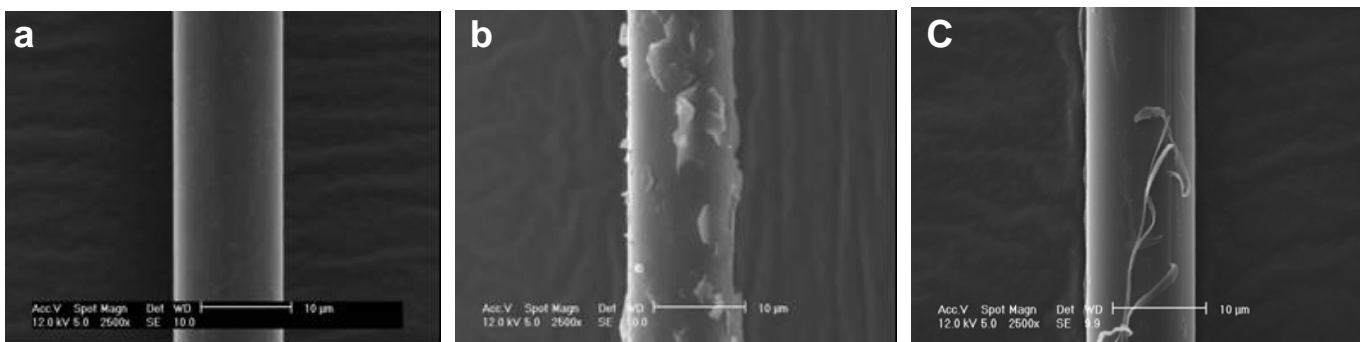


Figure 6. Images MEB de fibres *Twaron 1000* (a) non vieilles, (b) après 364 jours à « pH11, 80°C » et (c) après 364 jours à « pH9, 80°C »

3.3. Caractérisation macroscopique

À « pH11, 80°C », la résistance mécanique suit une évolution logarithmique avec le temps de vieillissement, tout comme la masse molaire moyenne en masse. De même, la figure 7a montre que la dégradation à pH11 est d'autant plus importante que la température est élevée : après un an et demi de vieillissement, la résistance mécanique diminue de 8% à 20°C alors qu'elle chute de 67% à 80°C. Comme illustré sur la figure 7b, le module reste stable quelque soit la température.

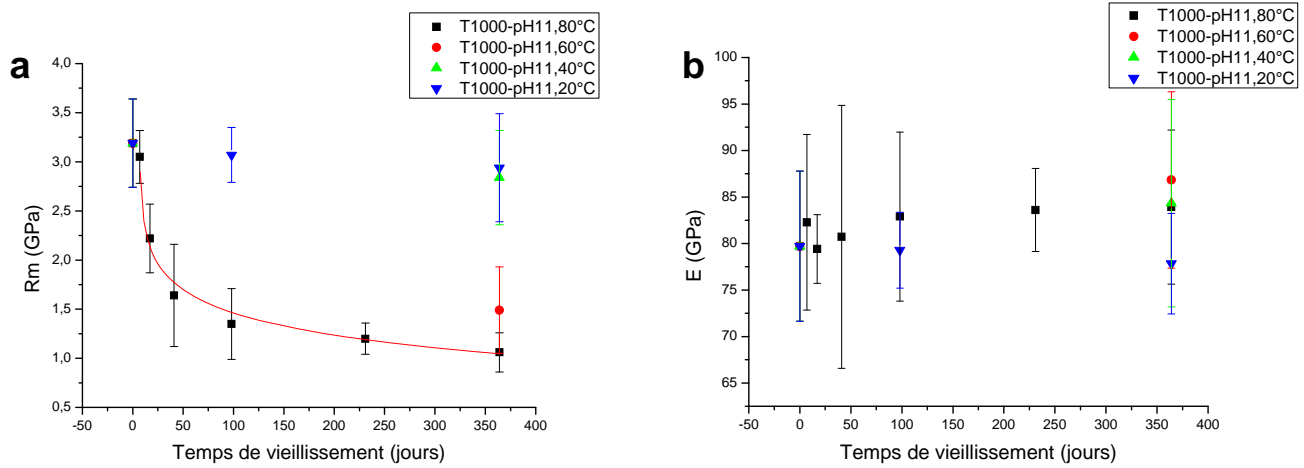


Figure 7. Evolution de la résistance mécanique et du module du *Twaron 1000* vieilli à pH11

À pH9, la grande dispersion des résultats ne permet pas d'affirmer que la résistance mécanique suit une loi d'évolution logarithmique similaire à celle de la masse molaire moyenne en masse. La Figure 8a montre que la dégradation à pH9 est d'autant plus importante que la température est élevée : après un an de vieillissement, la résistance mécanique reste stable (+3% environ) à 20°C alors qu'elle chute de 28% à 80°C. Les diminutions de résistance mécanique sont moins importantes à pH9 qu'à pH11 : le pH a donc une influence sur les cinétiques de dégradation hydrolytique. Tout comme pour les vieillissements à pH11, le module reste relativement constant à pH9 et ce, quelque soit la température (Figure 8b).

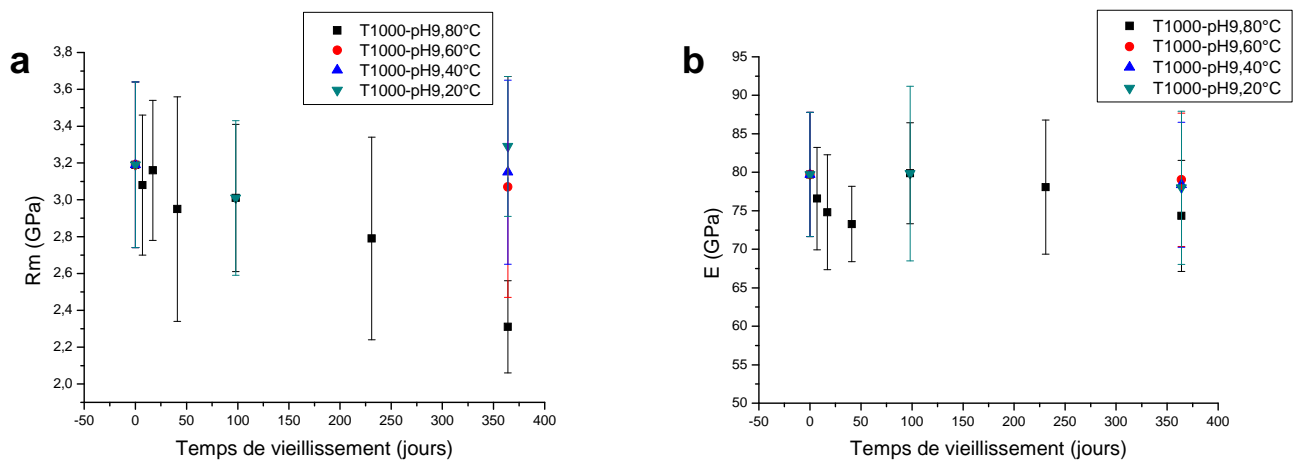


Figure 8. Évolution de la résistance mécanique et du module du *Twaron 1000* vieilli à pH9

Comme le rapportent Morgan *et al.* (1984) la dégradation hydrolytique entraîne des coupures de chaînes. Or la résistance mécanique et la masse molaire moyenne en masse suivent des lois d'évolution similaires lors des vieillissements en milieu basique. La masse molaire moyenne est donc une caractéristique déterminante sur la résistance mécanique, comme illustré sur la figure 9 par la relation linéaire (Morgan *et al.*, 1984 ; Smith et Termonia, 1989) liant la viscosité réduite (elle-même directement liée à la masse molaire moyenne en masse) et la résistance mécanique en traction.

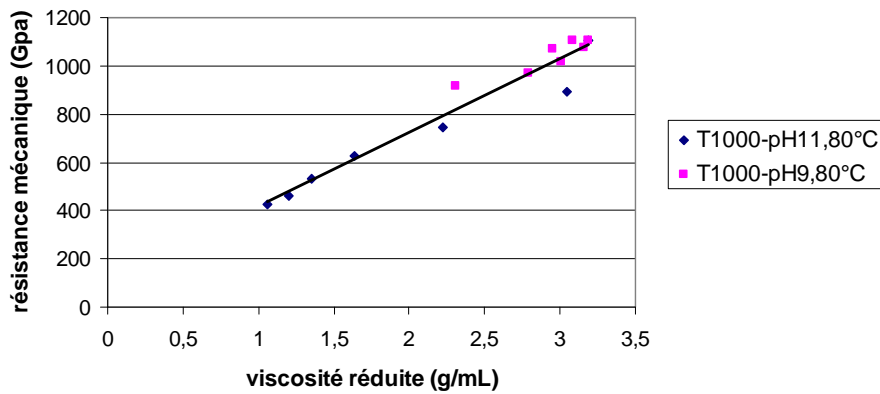


Figure 9. Relation linéaire entre la résistance mécanique et la viscosité réduite à 0,2 dL/g de fibres *Twaron 1000* vieilles à « pH9, 80°C » et à « pH11, 80°C »

Dans les conditions de vieillissement considérées, les dégradations en masse ne semblent avoir aucun impact sur le module. Comme rapporté par de nombreux auteurs, le module des fibres PPTA dépend des caractéristiques structurales des fibres comme l'orientation des cristallites (Rao *et al.*, 2001 ; Lee *et al.*, 1995), la taille apparente latérale des cristallites (Dobb et Robson, 1990 ; Hindeleh *et al.*, 1984) et le taux de cristallinité (Hindeleh *et al.*, 1984 ; Hindeleh et Abdo, 1989). Dans les conditions de vieillissement considérées, il n'y aurait donc pas (ou peu) de modifications microstructurales entraînant une évolution de module, ou ces modifications ont un faible impact sur le module. Cet aspect microstructural ne sera cependant pas développé dans cet article.

4. Conclusions

Cet article présente quelques résultats d'une étude de vieillissement de fibres *Twaron 1000* en milieu modérément alcalin (pH9, pH11). L'objectif est d'apporter une compréhension approfondie des mécanismes de dégradation mis en jeu, de dégager des indicateurs de vieillissement pertinents, et à terme, de fournir une estimation de la durée de vie des fibres aramides utilisées dans les géotextiles pour le renforcement des sols basiques.

Des dégradations chimiques en surface (départ d'ensimage et hydrolyse des fonctions amides) ont été mises en évidence par spectrométrie Infrarouge à Transformée de Fourier et des dégradations en masse (hydrolyse des fonctions amides) ont été suivies par viscosimétrie. Il a été montré que la dégradation en masse est plus importante à pH11 qu'à pH9 et que l'hydrolyse est accélérée par la température.

À pH11 et à pH9, la dégradation en masse suit une évolution logarithmique avec le temps de vieillissement. La viscosité réduite (liée à la molaire moyenne en masse) et la résistance mécanique sont liées par une relation linéaire. La masse molaire moyenne en masse régit donc la résistance mécanique en traction. Cependant, la masse molaire moyenne n'a aucune influence sur le module dans les conditions de vieillissement considérées.

Enfin, l'observation de l'état de surface des fibres révèle des réarrangements d'ensimage et des phénomènes de fibrillation qui ne semblent pas être déterminant quant aux propriétés mécaniques.

5. Remerciements

Un grand merci à Otto Grabandt et Bertil van Berkel de Teijin Aramid pour nous avoir fourni les bobines de fibres et pour leur coopération permanente.

6. Références bibliographiques

Arpin M., Strazielle C. (1977). Characterization and conformation of aromatic polyamides: poly(1,4-phenylene terephthalamide) and poly(p-benzamide) in sulphuric acid. *Polymer*, 18, 591-598.

- Auerbach I. (1989). Kinetics for the tensile strength degradation of Nylon and Kevlar yarns. *Journal of Applied Polymer Science*, 37, 2213-2227.
- Dobb M.G., Robson R.M. (1990). Structural characteristics of aramid fibre variants. *Journal of Materials Science*, 25, 459-464.
- Hindeleh A.M., Halim N.A., Ziq K.A. (1984). Solid-state morphology and mechanical properties of Kevlar 29 fiber. *Journal of Macromolecular Science - Physics*, B23(3), 289-309.
- Hindeleh A.M., Abdo Sh.M. (1989). Relationship between crystalline structure and mechanical properties in Kevlar 49 fibres. *Polymer Communications*, 30(184).
- Lee K.-G., Barton R., Schultz J.M. (1995). Structure and property development in poly(p-phenylene terephthalamide) during heat treatment under tension. *Journal of Polymer Science: Part B. Polymer Physics*, 33, 1-14.
- Morgan R.J., Pruneda C.O., Butler N., Kong F.M., Caley L., Moore R.L. (1984). The hydrolytic degradation of Kevlar 49 fibers. *29th National SAMPE Symposium*.
- Panar M., Avakian P., Blume R.C., Gardner K.H., Gierke T.D., Yang H.H. (1983). Morphology of poly(p-phenylene terephthalamide) fibers. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, 21, 1955-1969.
- Rao Y., Waddon A.J., Farris R.J. (2001). Structure-property relation in poly(p-terephthalamide) (PPTA) fibers. *Polymer*, 42, 5937-5946.
- Smith P., Termonia Y. (1989). Effect of chain-end segregation on the theoretical tensile strength of polyethylene and Kevlar". *Polymer Communications*, Vol 30, 66-68.
- Springer H., Abu Obaid A., Prabawa A.B., Hinrichsen G. (1998). Influence of hydrolytical and chemical treatment on the mechanical properties of aramid and copolyaramid fibers. *Textile Research Journal*, 68 (8), 558-594.
- Teijin Ltd., Specification, *Twaron*, the Power of Aramid – *Twaron* for Heat and Cut Protection.
- Yang H.H. (1993). *Kevlar Aramid Fiber*. John Wiley & Sons Ed.
- Yeh W.-Y., Young R.J. (1999). Molecular deformation processes in aromatic high modulus polymer fibres. *Polymer*, 40, 857-870.