

DURABILITÉ DES GÉOTEXTILES POLYESTER EN MILIEU MODÉRÉMENT ALCALIN

DURABILITY OF POLYESTER GEOTEXTILES IN MODERATELY ALCALINE MEDIUM

Laetitia VOUYOVITCH VAN SCHOORS, Stéphane LAVAUD, Dominique DURAGRIN, Nicolas BARBERIS

Laboratoire Central des Ponts et Chaussées, Paris

RÉSUMÉ - Le but de cette étude consiste à améliorer nos connaissances sur la durabilité en milieu alcalin (pH 9-11) de géotextiles utilisés pour des applications de renforcement. Les géotextiles analysés sont constitués de fibres tissées de polyéthylène téréphtalate. Par 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 (masse moléculaire moyenne en nombre, évolution du diamètre des fibres) en fonction du pH étudié.

Mots-clés : Polyéthylène téréphtalate, hydrolyse, alcalin, durabilité, géotextile

ABSTRACT - The goal of this study is to improve our knowledge on durability in alkaline medium (pH 9-11) of geotextiles used for reinforcement applications. The analyzed geotextiles consist in polyethylene terephthalate woven fibres. By correlation 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 (The number average molecular weight, evolution of the fibres diameter) according to pH.

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

1. Introduction

Les polyesters saturés tels que les polyéthylènes téréphtalate (PET) sont largement utilisés dans le domaine du génie civil depuis une cinquantaine d'années. Ces matériaux sont utilisés notamment pour des applications de renforcement, car ils présentent des propriétés mécaniques initiales intéressantes (module et résistance élevés). Cependant, pour ces applications où l'environnement peut être relativement agressif, ces polymères peuvent subir des dégradations à plus ou moins long terme. Différentes études ont en effet permis de montrer que les dégradations de ces matériaux étaient principalement liées à des réactions chimiques en milieux aqueux. Toutefois, les évolutions liées à ces phénomènes d'hydrolyse sont fortement dépendantes du pH du milieu. Pour les pH proches de la neutralité (Risseeuw *et al.*, 1990) (Elias *et al.*, 1998) (Bellenger *et al.*, 1995) (Zimmerman *et al.*, 1980) (Doll *et al.*, 1995), la chute des propriétés est faible et lente, car la cinétique d'hydrolyse l'est également ; ainsi, des durées de vie proches du siècle peuvent être raisonnablement prédites. En revanche, à des pH très alcalins (>12), compte tenu de la chute importante des propriétés même aux temps courts (Halse *et al.*, 1987) (Haghighatkish *et al.*, 1992), il est désormais établi d'exclure l'usage de géotextiles en polyester pour les applications de renforcement.

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 relativement satisfaisant. Par l'utilisation de lois de type Arrhenius, Elias *et al.* ont ainsi estimé que les PET tissés perdaient environ 0,35 % de leur résistance par an à 20°C. Cependant, les modifications microstructurales et morphologiques induites par ce type de vieillissement en milieu modérément alcalin et les conséquences de ces modifications sur les propriétés mécaniques ne sont que très rarement abordées. La présente étude constitue une analyse complémentaire sur le comportement de cette nature de géotextiles à pH 9 et à pH 11.

Ainsi, une méthode de vieillissement représentative du milieu dans lequel sont disposés les géotextiles lors de leurs applications a été développée. Puis, des caractérisations multi-échelles 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 chimiques 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 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 géosynthétiques analysés dans cette étude sont constitués de fibres de polyéthylène téréphtalate (PET) provenant de géotextiles tissés. Ces fibres ont un diamètre moyen de 22 μm (Figure 1) et une résistance en traction d'environ 100 kN/m.

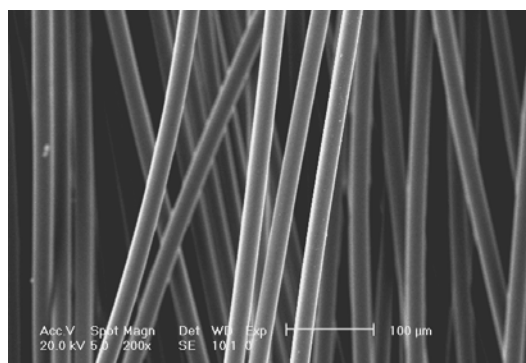


Figure 1. Observation par microscopie électronique à balayage d'un réseau de fibres de PET (grossissement $\times 200$)

2.2. Vieillessement

Afin d'améliorer nos connaissances sur les phénomènes de dégradation de ces fibres 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 s'échelonnant de 22 jours à 2 ans.

Les températures de vieillissement accéléré 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'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. Viscosimètre à capillaire en verre : mesure de viscosité cinétique

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 vieilles 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 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 sécant (entre 2 et 4% de déformation) et la résistance mécanique (la contrainte à la rupture) des polyéthylènes téréphtalate en fonction du temps de vieillissement.

3. Impact du vieillissement sur les propriétés des géotextiles polyester

Lors de cette présentation, nous nous intéresserons principalement aux modifications chimiques et morphologiques induites par des vieillissements et aux conséquences sur les propriétés mécaniques.

3.1. Analyse chimique par mesure de la viscosité intrinsèque

Pour mettre en évidence les modifications chimiques induites 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.* (équation (1)), les masses moléculaires moyennes en nombre ont pu être calculées à partir des mesures de viscosité, réalisées sur les matériaux vieillis pendant différents temps.

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

M_n : masse moléculaire moyenne en nombre,
 $[\eta]$: viscosité intrinsèque.

Comme le montrent les figures 2(a) et 2(b), les diminutions de masse moléculaire sont fortement influencées par les conditions de vieillissement. A pH 9, elles sont d'autant plus importantes que les temps de vieillissement sont longs et les températures élevées. Par exemple, à 65°C, après deux ans de vieillissement, les chutes de masse peuvent atteindre 40%.

En contrepartie, à pH 11, les chutes de masse semblent moins importantes qu'à pH 9. Ainsi à 65°C, après deux ans de vieillissement, les chutes de masse sont de l'ordre de 20%.

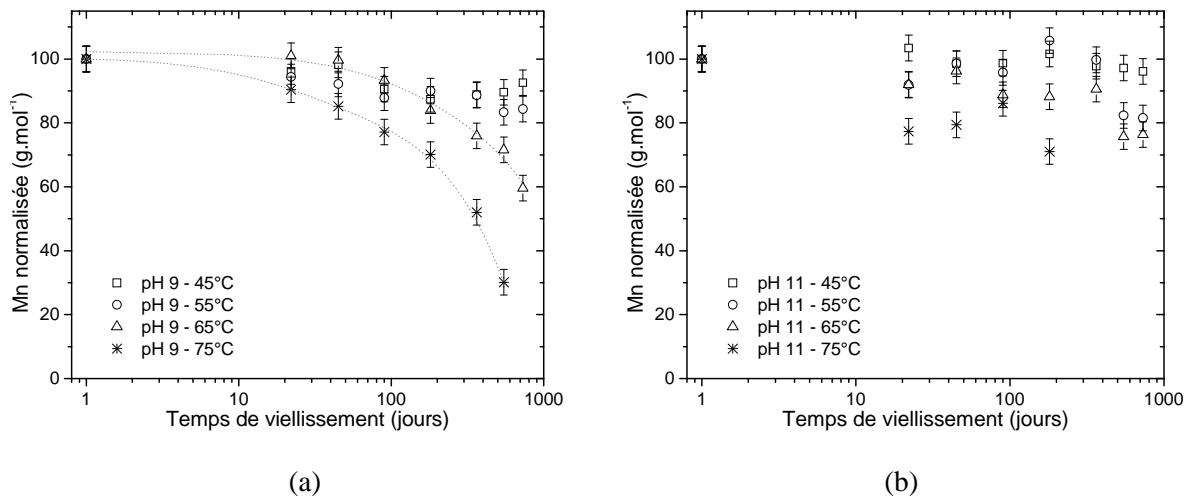


Figure 2. Évolution des masses moléculaires moyennes en nombre en fonction du temps de vieillissement des PET non vieillis et vieillis pendant 22, 45, 90, 180, 365, 548 et 730 jours à 45, 55, 65 et 75°C à pH 9 (a) et à pH 11 (b).

Cette technique de caractérisation a donc permis de révéler que le vieillissement réalisé en milieu alcalin entraîne des diminutions de masse moléculaire moyenne plus importantes 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, nous nous sommes intéressés aux modifications morphologiques induites par le vieillissement. Plus spécifiquement, nous avons étudié d'une part l'évolution du diamètre des fibres en utilisant un logiciel de traitement d'images, et d'autre part les évolutions surfaciques liées au vieillissement.

3.2.1. Diamètre des fibres

Pour étudier l'évolution du diamètre des fibres, ces dernières ont été enrobées dans une résine puis polies jusqu'à l'obtention d'une surface polie miroir. Les observations ont ensuite été réalisées par MEB en mode de détection « électrons rétro-diffusés ».

Pour accéder aux caractéristiques dimensionnelles de ces fibres, différentes étapes de traitement d'images ont été réalisées en utilisant le logiciel « *picture* » développé au LCPC. Les différentes étapes sont les suivantes :

- photographie initiale d'un réseau de fibres,
- modification du contraste et de la luminosité de l'image,
- segmentation permettant d'isoler les fibres les unes des autres,
- binarisation de l'image,
- calcul de différents paramètres dimensionnels (diamètre moyen, périmètre, surface, facteur de forme...) de chaque fibre par le logiciel « *picture* ».

Par ce traitement, nous avons étudié notamment l'évolution du diamètre des fibres en fonction du temps et des conditions de vieillissement. Comme le montrent les figures 3a et 3b, les évolutions de diamètre sont très fortement influencées par le milieu dans lequel les fibres sont vieilles. À pH 9, aucune évolution significative n'est observée, même après des vieillissements de 2 ans à la température la plus élevée, c'est-à-dire 75°C (Figure 3a). En contrepartie, à pH 11, les diminutions de diamètre peuvent être très importantes, comme le montre la figure 3b. En effet, après un an de vieillissement à 75°C (pH 11), le diamètre des fibres avoisine les 5µm alors qu'initialement les fibres avaient un diamètre moyen de 22µm. Ces diminutions de diamètres ont également lieu à plus faibles températures (65 et 55°C), mais dans des proportions moindres.

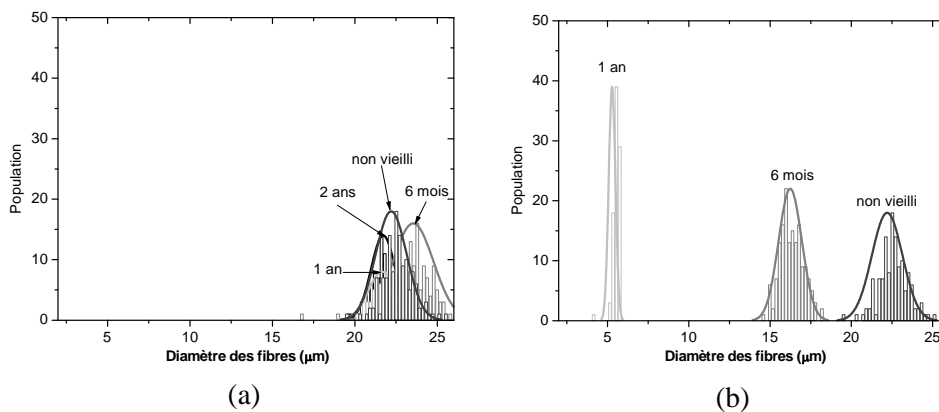


Figure 3. Distribution du diamètre des fibres non vieilles, vieilles 6 mois 1 et 2 ans à pH 9 (a) et 6 mois et 1 an à pH 11 (b) à 75°C.

On peut donc en conclure, par les mesures de viscosité et par l'analyse morphologique, que les dégradations chimiques sont localisées à des endroits différents de la fibre selon le pH du milieu : à pH 9, les dégradations se situent essentiellement en masse et à pH 11, préférentiellement en surface.

En effet, à pH 9, aucune évolution significative de diamètre n'est observée quels que soient la température et le temps de vieillissement, alors que les masses moléculaires moyennes peuvent fortement diminuer.

En opposition, à pH 11, les dégradations chimiques sont localisées préférentiellement en surface, comme le montrent d'une part les diminutions de diamètre des fibres et, d'autre part, les chutes très faibles de masse moléculaire moyenne. Ainsi les produits de dégradation se sont vraisemblablement solubilisés dans la solution alcaline ; de ce fait, peu de modifications chimiques sont détectables lors de l'analyse des fibres au viscosimètre.

3.2.2. État de surface

La localisation de ces dégradations peut être renforcée par l'étude des états des surfaces des fibres vieilles et non vieilles (Figure 4). Le vieillissement à pH 9 n'altère pas la surface des fibres quels que soient la température et le temps de vieillissement (Figures 4b et 4c), alors qu'à pH 11, des microcavités sont observées à toutes les températures. Ces microcavités sont cependant plus nombreuses et profondes aux temps longs et aux températures de vieillissement élevées.

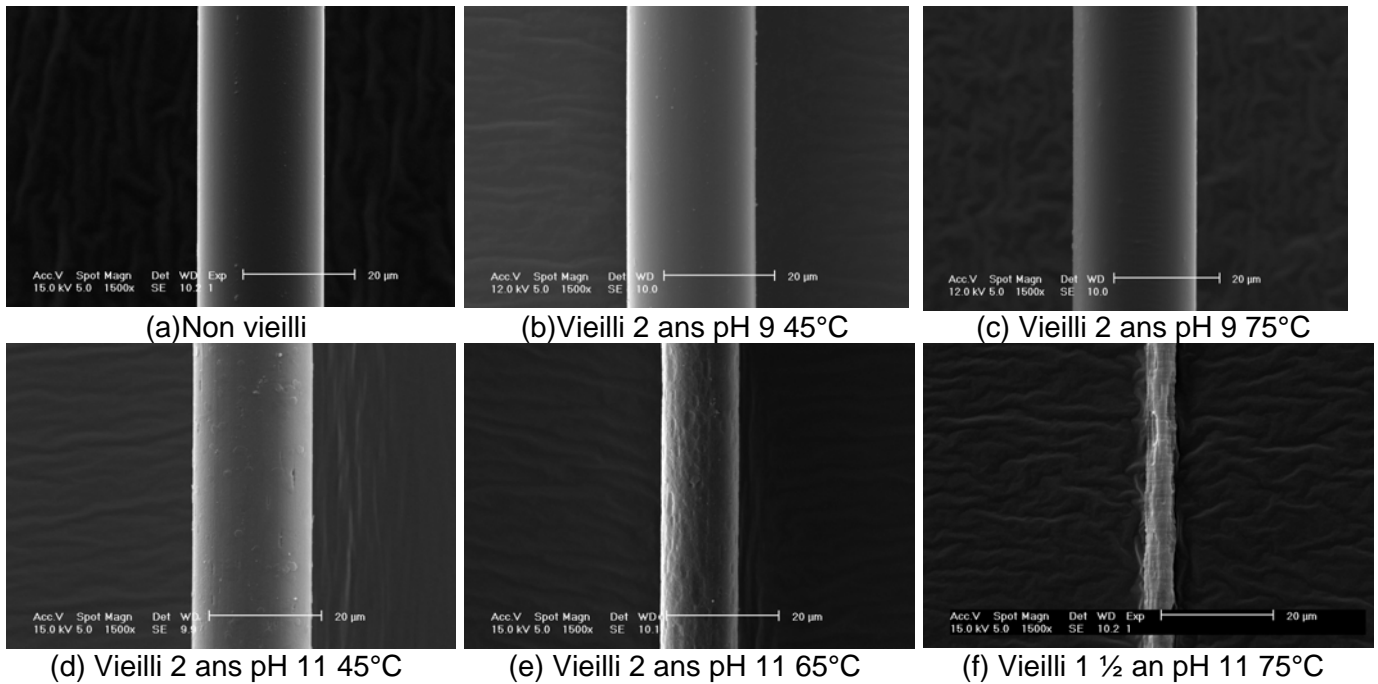


Figure 4. Images de microscopie électronique à balayage (mode d'analyse en électrons secondaires) fibres de PET (a) non vieilles, vieilles (b) 2 ans à pH 9 45°C, (c) 2 ans à pH 9 75°C, (d) 2 ans à pH 11 45°C, (e) 2 ans à pH 11 65°C, (f) 2 ans à pH 11 75°C.

3.3. Propriétés mécaniques

Le comportement mécanique des matériaux vieillis a été étudié afin de déterminer l'influence des modifications microstructurales et morphologiques induites par le vieillissement sur les caractéristiques mécaniques des PET. Dans cette étude, nous nous sommes intéressés principalement à l'évolution de la résistance mécanique et du module sécant entre 2 et 4% de déformation.

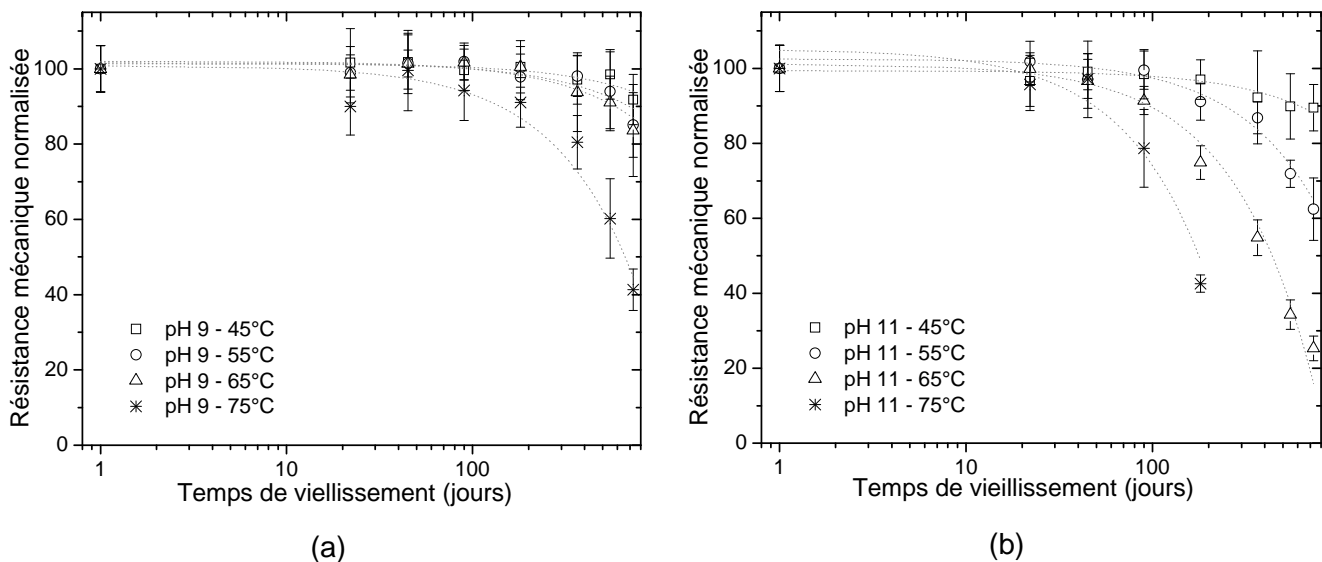


Figure 5. Évolution des résistances mécaniques normalisées en fonction du temps de vieillissement de PET non vieillis et vieillis pendant 22, 45, 90, 180, 365, 548 et 730 jours à 45, 55, 65 et 75°C à pH 9 (a) et à pH 11 (b).

Des essais de traction sur fibres unitaires révèlent que le vieillissement à pH 9 et à pH 11 entraîne une chute de la résistance mécanique d'autant plus importante que le temps et la température de vieillissement sont élevés (cf. Figures 5a et 5b). En effet, à 45°C les chutes sont inférieures à 10%

même après deux ans de vieillissement au deux pH étudiés, alors qu'à 75°C elles peuvent atteindre 60% à pH 9 au bout de 2 ans et 60% à pH 11 après seulement 6 mois. Les essais mécaniques n'ont pas pu être réalisés après 6 mois de vieillissement à pH 11 et 75°C, car les fibres étaient tellement détériorées qu'elles n'étaient plus manipulables.

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 d'autre part, à la réduction du diamètre des fibres à pH 11.

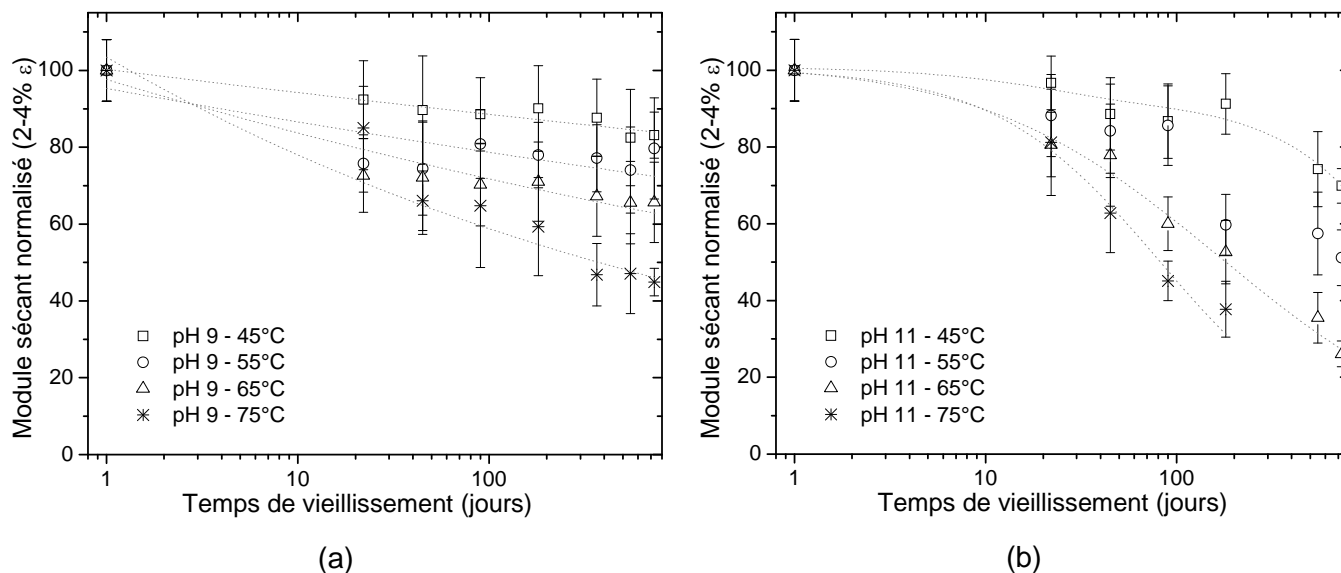


Figure 6. Evolution du module sécant normalisé (2 et 4 % ϵ) en fonction du temps de vieillissement de géotextiles polyester non vieillis et vieillis pendant 22, 45, 90, 180, 365, 548 et 730 jours à 45, 55, 65 et 75°C à pH 9 (a) et à pH 11 (b).

Par ailleurs, ce même vieillissement semble avoir un effet tout aussi néfaste sur d'autres caractéristiques mécaniques tel que le module sécant (entre 2 et 4% de déformation). En effet, pour les vieillissements en laboratoire les plus « agressifs » (75°C), des chutes de plus de 50% et 70% du module sécant sont observées respectivement à pH 9 et pH 11 après deux ans 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 de ce fait, les matériaux ne pourraient plus remplir pleinement leur fonction de renforcement. Cette diminution du module peut s'expliquer partiellement par la chute de la masse moléculaire moyenne en nombre, mais également par une diminution du taux de cristallinité lors du vieillissement (évolution microstructurale qui a été également observée, mais qui n'est pas développée dans cet article). En effet, Ladouce *et al.* (1994) ont montré que le module diminuait avec l'abaissement du taux de cristallinité.

4. Conclusion

Dans cette étude, nous avons analysé les modifications microstructurales et morphologiques engendrées par le vieillissement de fibres de PET en milieu modérément alcalin. Les analyses réalisées par différentes techniques de caractérisation nous ont montré que le vieillissement à pH 9 et/ou 11 conduit entre autres à :

- des diminutions de masse moléculaire moyenne en nombre plus importantes à pH 9 qu'à pH 11,
- une diminution du diamètre des fibres à pH 11, probablement liée à des réactions d'hydrolyse localisées à la surface des fibres,
- la formation de microcavités en surface à pH 11.

Ces dégradations sont d'autant plus sévères que les températures sont élevées et que les temps de vieillissement sont longs (2 ans).

Puis nous avons essayé de corrélérer ces modifications multi-échelles aux propriétés fonctionnelles, c'est-à-dire mécaniques des PET. Ainsi, cette étude a permis de mettre en évidence des chutes de résistance mécanique pouvant atteindre plus de 60% aux températures les plus élevées après deux ans de vieillissement quel que soit le pH. Ces évolutions des propriétés peuvent être liées respectivement à

la chute de la masse moléculaire moyenne en nombre à pH 9 et à l'effet combiné de la chute de masse et de la diminution du diamètre des fibres à pH 11.

Cette étude révèle également que ce vieillissement peut avoir des conséquences importantes sur le module sécant des fibres de polyester entre 2 et 4% de déformation. Les chutes de module peuvent également atteindre plus de 60% à haute température (75°C) après deux ans de vieillissement. Notons également que cette caractéristique mécanique diminue également de plus de 10% après deux ans de vieillissement à seulement 45°C.

En conséquence, cette étude a permis de montrer qu'en milieu modérément alcalin pour des temps de vieillissement de l'ordre de 2 ans, les propriétés mécaniques des polyesters chutent même aux plus faibles températures (45°C). Les premières extrapolations utilisant des lois de type Arrhenius révèlent des chutes de résistance mécaniques 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. Références bibliographiques

- Bellenger V., Ganem M., Mortaigne B., Verdu J. (1995). Lifetime prediction in the hydrolytic ageing of polyesters. *Polymer Degradation and Stability*, vol. 49, n°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*, vol. 38, n° 8, pp. 1447-1468.
- Doll W.W., Goodrum R., Sprague C.J. (1995). Alkaline hydrolysis testing of polyester to-date. *Geosynthetics'95*, 1995, 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*, vol. 5, n° 5, pp. 459-490.
- Haghighatkish M., Yousefi M. (1992). Alkaline hydrolysis of polyester fibres - structural effects. *Iranian Journal of Polymer Science and Technology*, vol. 1, n° 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*, vol. 6, n° 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*, vol. 5, n° 4, pp. 261-282.
- Ladouce L., Perez J., Vassoille R., Vigier G. (1994) Non-linear creep behaviour of PET. *Journal of Materials Science*, vol. 29, n° 20, pp. 5399-5406.
- Pawlak A., Pluta M., Morawiec J., Galeski, Pracella M. (2000). Characterization of scrap poly(ethylene terephthalate). *European Polymer Journal*, vol. 36, n° 9, pp. 1875-1884.
- 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*, vol. 20, n° 10, pp. 680-683.