

CONSÉQUENCE D'UN PH FORTEMENT ALCALIN DE COURTE DURÉE SUR LE COMPORTEMENT D'UN GÉOTEXTILE POLYESTER.

CONSEQUENCE OF SHORT-TERM HIGHLY ALKALINE PH ON THE BEHAVIOUR OF GEOTEXTILE POLYESTER.

Laetitia VAN SCHOORS, Sandrine MOSCARDELLI, Nicolas BARBERIS, Fabienne FARCAS
IFSTTAR, Marne-la-Vallée, France

RÉSUMÉ – Cette étude vise à évaluer le niveau de dégradation de géotextiles polyester vieillis six semaines en milieu alcalin. Les évolutions des propriétés mécaniques sur fibres unitaires ont été déterminées pour un échantillon non vieilli et deux échantillons recouverts de béton concassé, l'un immergé dans l'eau pendant toute la durée du vieillissement et l'autre ayant subi un cycle immersion, séchage, immersion. Ces propriétés ont été corrélées à leurs caractéristiques physico-chimiques et morphologiques. Ces résultats mettent en évidence des diminutions des propriétés mécaniques des fibres même après seulement six semaines de vieillissement et informent la profession que l'utilisation de cette nature de polymère en milieu fortement alcalin n'est pas sans conséquence sur les propriétés fonctionnelles des géotextiles polyester même pour des durées d'exposition courtes.

Keywords: Géotextile, polyester, cinétique, vieillissement, alcalin.

ABSTRACT – This study aims to assess the level of degradation of polyester geotextiles, aged six weeks in alkaline medium. The changes in mechanical properties of the single fibres were determined for an unaged sample and two samples covered by crushed concrete, one immersed in water for the duration of ageing, and the other which has undergone a cycle of immersion, drying, immersion. These properties have been correlated with their physicochemical and morphological characteristics. These results show decreases in mechanical properties of the fibres, even after only six weeks of ageing; it informs the profession that the use of this kind of polymer in highly-alkaline medium is not without consequences on the functional properties of polyester geotextiles, even for short-term exposures.

Keywords: Geotextile, polyester, kinetics, ageing, alkaline.

1. Introduction

Les géotextiles en Polyéthylène téréphtalate (PET) sont largement utilisés pour le renforcement des sols, en raison de leurs propriétés mécaniques élevées. Toutefois comme largement décrit dans la littérature, les polyesters peuvent s'hydrolyser (Bellenger et al., 1995; Launay et al., 1994, 1999) engendrant des coupures de chaînes macromoléculaires plus ou moins nombreuses en fonction des propriétés intrinsèques du matériau (Halse et al., 1987a, 1987b), de la température (Burgoyne et Merii, 2007; Datye et Palan, 1989) et du milieu environnant (Elias et al., 1998 ; Haghghat Kish et Nouri, 1999, Vouyovitch Van Schoors et al. 2009). Aujourd'hui, les polyesters peuvent être utilisés dans des sols chimiquement neutres, faiblement acides ou faiblement alcalins, sols où les températures sont relativement faibles (<10°C). Dans ces conditions, des durées de vie de l'ordre d'une centaine d'années peuvent être raisonnablement prédites (Burgoyne et Merii, 2007 ; Elias et al., 1998).

Cependant, à des pH très alcalins, la réaction d'hydrolyse est catalysée par les ions OH⁻ ; de ce fait, la cinétique de dégradation peut être fortement accélérée. A 20°C, des chutes de résistance mécanique de géotextiles polyester vieillis en laboratoire ont été estimées à 0.35-0.7% par an à pH 10 et comprises entre 4 et 25% par an à pH 12 (Burgoyne et Merii, 2007 ; Elias et al., 1998). De plus, dans ces milieux, les dégradations sont différentes de celles observées à pH neutre ou acide. A pH neutre ou faiblement basique, les réactions d'hydrolyse sont homogènes à l'échelle de la fibre alors qu'en milieu fortement alcalin, l'attaque des fibres était principalement localisée en surface du fait de la faible polarité des PET qui limiterait la diffusion des ions OH⁻ au cœur des matériaux. Ainsi l'hydrolyse génère une érosion surfacique entraînant une réduction progressive du diamètre des fibres (Doll et al, 1995 ; Haghghat Kish et Nouri, 1999 ; Halse et al., 1987a, 1987b).

Pour des applications spécifiques, les géotextiles peuvent être soumis à des pH très élevés mais pendant un temps très limité, et l'on ne sait pas quelles sont les conséquences sur les caractéristiques

de ces matériaux. Ainsi des questions se posent encore aujourd'hui sur l'influence d'un environnement initial fortement alcalin, mais de courte durée, sur la durée de vie de ces matériaux qui seront ensuite soumis à un environnement moins agressif c'est-à-dire proche d'un pH neutre. Cette étude présentera tout d'abord une caractérisation multi-échelle du matériau non vieilli et après avoir été soumis à ce vieillissement alcalin spécifique. A l'issue de cette étude, une comparaison des résultats permettra d'apprécier l'état de vieillissement des matériaux.

2. Matériaux et techniques expérimentales

2.1. Matériaux – Fibres étudiées

Les fibres analysées lors de cette étude sont issues de géotextiles de renforcement en polyéthylène téréphthalate (PET). Les caractéristiques de ces fibres de PET sont listées dans le tableau 1 :

Tableau 1. Caractéristiques physiques et mécaniques des fibres de PET

	Fibres PET
Diamètre moyen (μm)	22,2 \pm 1,0
Température de transition vitreuse ($^{\circ}\text{C}$)	80,0 \pm 1,0
Densité	1,36 \pm 0,01
Allongement à la rupture (%)	10,5 \pm 1,5
Résistance mécanique (GPa)	1,1 \pm 0,1
Module tangent entre 2 et 4% de déformation (GPa)	15 \pm 2

2.2. Conditions de vieillissement

Afin d'évaluer le comportement de géotextiles polyester vieillis soumis à un pH fortement alcalin sur une courte durée, un géotextile a été vieilli 6 semaines sous une couche de 75 cm de béton concassé. Deux échantillons de ce géotextile ont été vieillis.

L'échantillon dénommé A a été recouvert de béton concassé et immergé 6 semaines.

L'échantillon dénommé B a été recouvert de béton concassé et a subi les cycles de trempage suivant :

- 2 premières semaines en immersion
- 2 semaines suivantes non immergé
- 2 dernières semaines en immersion

Les conditions de température et de pH sont répertoriées dans le tableau 2.

Tableau 2 : Conditions de vieillissement des échantillons A et B de géotextile PET

Temps de vieillissement	Température du milieu de vieillissement	Échantillon A	Échantillon B
		pH du milieu	pH du milieu
0	22,3 $^{\circ}\text{C}$	9,2	10,0
2 semaines	23,2 $^{\circ}\text{C}$	12,2	12,4
4 semaines	22,5 $^{\circ}\text{C}$	10,2	8,8
6 semaines	21,2 $^{\circ}\text{C}$	9,2	8,6

Dans le cadre de cette étude, les fibres ont été analysées avant vieillissement et après six semaines dans les deux conditions de vieillissement (échantillons A et B).

2.3. Techniques expérimentales

Une étude multi-échelle a été réalisée afin de déterminer l'influence de ces deux vieillissements sur les caractéristiques des fibres polyester.

2.3.1. Détermination des masses moléculaires moyennes par mesure de viscosité

Les masses moléculaires moyennes en nombre ont été calculées à partir des mesures de viscosité intrinsèques et de la relation de Mark-Houwink issue des travaux de Pawlak (Pawlak et al., 2000). Ces analyses ont été réalisées avec un viscosimètre capillaire de type Ubbelohde ASTM 1B à 25°C. Les fibres ont préalablement été dissoutes dans un mélange phénol/1,1,2,2-tétrachloroéthane en proportion en masse 60/40 à 110°C pendant 15 minutes. Pour chaque échantillon, quatre concentrations ont été réalisées à 0,01, 0,02, 0,03 et 0,04g/l pour déterminer la viscosité intrinsèque. Chaque mesure de viscosité a été répétée deux fois par échantillon.

2.3.2. Caractérisation morphologique

Un microscope électronique à balayage Philips XL30 a été utilisé pour évaluer les évolutions morphologiques des fibres induites par le vieillissement. Deux modes de détection ont été employés.

Premièrement, la surface des fibres a été analysée en mode électron secondaire et deuxièmement, le diamètre des fibres a été déterminé à partir d'images de la section des fibres réalisées en mode électrons rétro-diffusés. Pour accéder aux caractéristiques dimensionnelles tel que le diamètre des fibres, un traitement d'image a été réalisé.

2.3.3. Caractérisation mécanique des fibres

Les fibres unitaires ont été analysées mécaniquement à l'aide une presse de traction Instron 5969. Les modules d'Young ont été mesurés entre 2 et 4 % de déformation. Au moins 30 fibres unitaires sont testées pour chaque essai.

3. Résultats et discussion

3.1. Effet du vieillissement sur les masses molaires moyennes des fibres PET

Pour évaluer les dégradations chimiques des fibres de PET vieilles, l'évolution des masses moléculaires moyennes en nombre a été déterminée à partir des mesures de viscosité intrinsèque réalisées sur les fibres vieilles et non vieilles.

Les masses moléculaires moyennes ont été calculées en se basant sur la relation établie par Pawlak et al. (2000) :

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

La figure 1 présente les variations des masses moléculaires moyennes en nombre normalisées en fonction du vieillissement. Pour les deux échantillons vieillis, les pertes de masse M_n sont comprises entre 10 et 15%.

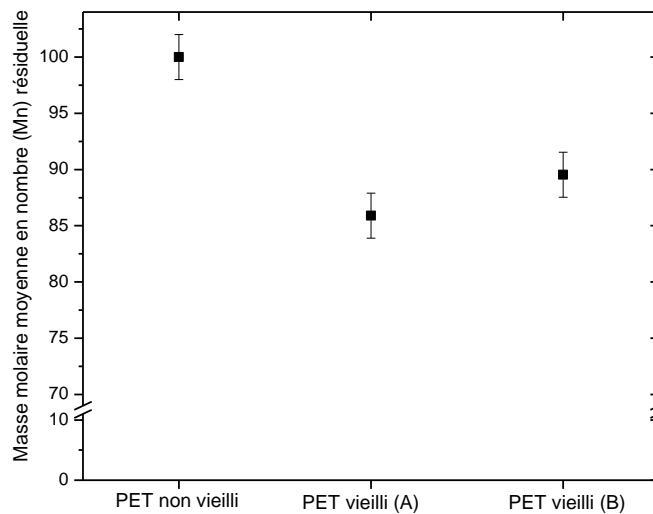


Figure 1. Masse moléculaire moyenne en nombre de PET non vieillis et vieillis 6 semaines – échantillon A (immersion) – échantillon B (immersion, séchage, immersion)

Ces diminutions sont liées à l'hydrolyse des fonctions ester qui engendre des scissions en chaîne. A pH fortement alcalin (>11) l'hydrolyse des fibres est en général principalement localisée en surface et à pH modérément alcalin (< 9) l'hydrolyse se produit également au cœur des fibres (Datye & Palan 1989, Doll et al. 1995, Collins et al. 1991, Vouyovitch Van Schoors et al. 2009, 2013). Ces analyses révèlent donc que l'attaque des fonctions ester par des ions hydroxydes dans ces conditions de vieillissement (pH compris entre 9,2 et 12, 2 pour l'échantillon A et pH compris 8,6 et 12,4 pour l'échantillon B) a lieu pour ces échantillons notamment au cœur de la fibre. Cette analyse révèle de plus que les coupures de chaîne sont légèrement plus importantes pour l'échantillon immergé (échantillon A) pendant 6 semaines que pour l'échantillon ayant subi un cycle immersion-séchage-immersion (échantillon B).

Ces chutes de masse moléculaire moyenne observées pour les fibres vieilles peuvent être accentuées par de possibles contraintes mécaniques exercées par le béton concassé sur le géotextile. Différentes études (East et Rahman, 1999; Netravali et al. 1993) ont en effet montré que les vieillissements couplés du pH et des contraintes mécaniques pouvaient favoriser notablement l'hydrolyse des fibres.

3.2. Impact des vieillissements sur la morphologie des fibres PET

Par analyse morphologique, les diamètres des fibres non vieillis et vieillis ont été caractérisés.

L'évolution du diamètre des fibres a été déterminée par analyse d'image à partir de photographies de sections de fibres réalisées par microscopie électronique à balayage en mode électrons rétrodiffusés. Il apparaît sur les figures 2 et 3 que le vieillissement entraîne une légère diminution du diamètre des fibres. Ces évolutions sont liées à une hydrolyse surfacique des fibres, hydrolyse dont la cinétique est d'autant plus rapide que le pH est élevé.

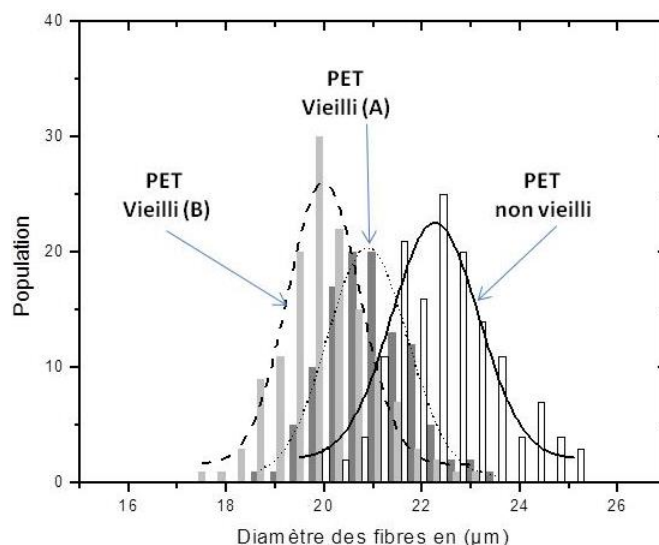


Figure 2. Population du diamètre des fibres non vieilles et vieilles 6 semaines (échantillon A en immersion - échantillon B en immersion-séchage-immersion)

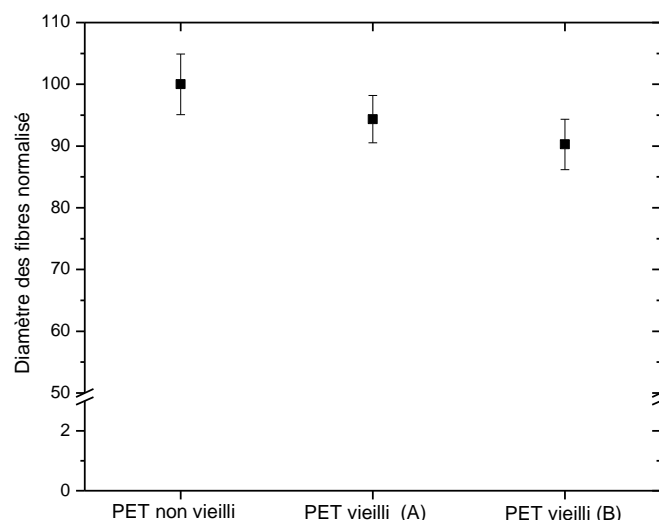


Figure 3. Diamètre des fibres de PET non vieillis et vieillis 6 semaines (échantillon A en immersion - échantillon B en immersion-séchage-immersion)

De plus, il apparaît que la diminution de diamètre est plus importante pour l'échantillon ayant subi un vieillissement cyclique c'est-à-dire une immersion, un séchage et une immersion (échantillon B) que pour l'échantillon immergé 6 semaines (échantillon A). Cette hydrolyse surfacique plus importante sur l'échantillon B peut-être liée à un pH plus important les quinze premiers jours de vieillissement pour cet échantillon, comme notifié dans le tableau 2. Il est important de mentionner que le pH du milieu d'immersion n'a pas été mesuré dans l'intervalle entre t_0 et $t+2$ semaines ; il est probable que les ions alcalins du ciment par leur passage rapide en solution aient contribué à l'alcalisation du milieu et que le pH ait pu monter jusqu'à 13,5.

L'étude de la surface des fibres par microscopie électronique à balayage en mode électrons secondaires a révélé la formation de quelques microcavités au cours du vieillissement.

3.3. Impact des vieillissements sur les propriétés mécaniques des fibres

Les propriétés mécaniques en traction des fibres vieilles et non vieilles ont été mesurées afin de déterminer l'effet des évolutions chimiques et morphologiques sur ces caractéristiques. Pour caractériser l'évolution réelle des résistances mécaniques induites par le vieillissement, nous avons choisi de les exprimer en Newton et de les normaliser par rapport à la résistance initiale des fibres non vieilles.

La figure 4 présente l'évolution de résistance mécanique résiduelle des fibres polyester pour les trois échantillons de l'étude.

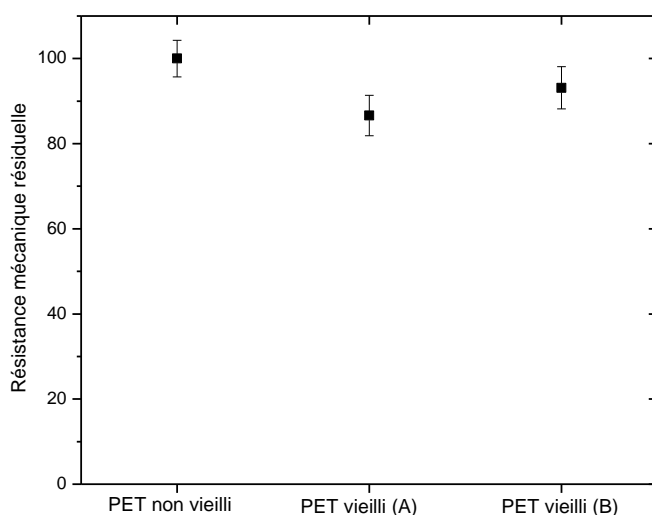


Figure 4. Résistance mécanique des fibres de PET non vieillis et vieillis 6 semaines (échantillon A en immersion - échantillon B en immersion-séchage-immersion)

Ces essais de traction sur fibres unitaires montrent que les vieillissements entraînent des chutes de résistance mécanique comprises en 7 et 13%. Ces évolutions sont importantes malgré des temps de vieillissement courts.

De plus, en comparant les variations de résistance des fibres vieilles de l'échantillon A et de l'échantillon B, il apparaît que l'immersion de 6 semaines est plus néfaste sur la résistance mécanique que le cycle immersion séchage immersion que subit l'échantillon B. Ces évolutions sont les mêmes que celles observées pour les masses molaires moyennes. L'immersion continue, favorisant l'hydrolyse des chaînes macromoléculaires responsables de la diminution de la résistance mécanique, comme largement observé dans la littérature.

Les évolutions de module entre 2 et 4% de déformation ont également été suivies. Comme présentées en Figure 5, les chutes de module sont du même ordre de grandeur que les diminutions de résistance mécanique. Ces évolutions peuvent également être reliées aux chutes de masse molaire mises en évidence précédemment.

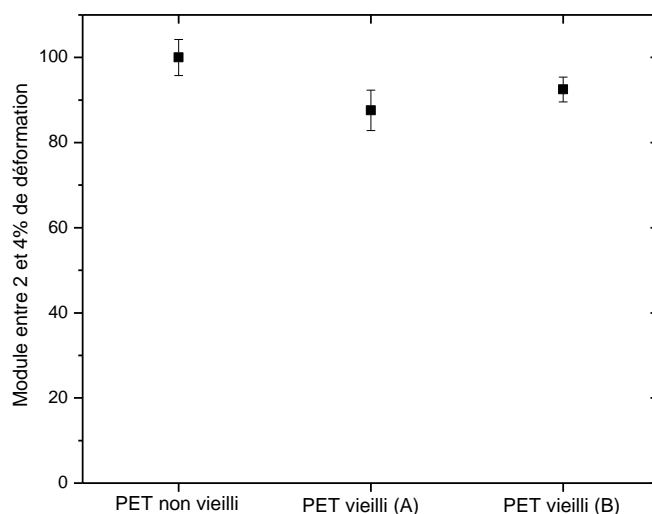


Figure 5. Evolution de la résistance mécanique résiduelle en fonction du temps de vieillissement de PET vieillis jusqu'à 2 ans en laboratoire à pH 11 (45, 55, 65 et 75°C) et en sol traité (pH moyen = 11.6, Température moyenne 10°C)

Il apparaît donc que ces vieillissements de courte durée entraînent une chute des propriétés mécaniques dans des proportions non négligeables. Ces évolutions sont sans doute liées au pH initial très alcalin de la solution, associé à une température du milieu comprise entre 21,2 et 23,2°C.

Les chutes de caractéristiques physico-chimiques et de propriétés mécaniques sont supérieures à celles observées dans la littérature lors de vieillissement en milieu alcalin à pH 12. Elias et al. ont par exemple estimé à 4%/an de la chute de résistance mécanique de PET haute ténacité vieillis à pH12, 20°C. Cependant, pour des pH plus élevés, la dégradation des fibres est beaucoup plus importante. Datye et Palan ont notamment mis en évidence lors d'un vieillissement de 40 minutes à 97°C des pertes de masse de l'ordre de 2,5% à pH 13,5 et nul à pH 12.

4. Conclusion

Dans cette étude, nous avons étudié l'influence d'un pH élevé de courte durée sur les caractéristiques macromoléculaires, la morphologie et les propriétés mécaniques de fibres PET Haute ténacité de géotextiles de renforcement.

Les échantillons ont été recouverts de béton concassé, puis :

- recouverts d'eau pendant 6 semaines pour l'échantillon A,
- soumis à un cycle de 2 semaines d'immersion, 2 semaines de séchage et 2 semaines d'immersion pour l'échantillon B.

Quel que soit le vieillissement, cette étude a permis de montrer que même des vieillissements de courte durée en milieu fortement alcalin ont des conséquences non négligeables sur les propriétés mécaniques des fibres de polyester.

Plus précisément, les analyses ont révélé des chutes de caractéristiques mécaniques et de masses moléculaires moyennes plus importantes pour l'échantillon A que pour l'échantillon B. Cette différence est liée à la présence d'eau pendant les six semaines de vieillissement pour l'échantillon A, responsable de l'hydrolyse notamment au cœur des fibres.

Une légère évolution du diamètre des fibres, liée à une hydrolyse surfacique, a également été mise en évidence, diminution légèrement plus importante pour l'échantillon B que pour l'échantillon A. Après 15 jours de vieillissement, le pH de la solution est supérieur à 12. Il est possible que les ions alcalins du ciment (KOH, NaOH) soient passés en solution (entre t0 et t+2 semaines) et que le milieu ait atteint un pH de 13,5 durant cette période. Il aurait été intéressant de suivre le pH quotidiennement pour valider cette interprétation.

Cette étude a tout de même permis de montrer que le vieillissement de ces fibres polyester en milieu fortement alcalin engendre des chutes de propriétés et doit être considéré par la profession, même pour des applications de courte durée.

5. Références

- Bellenger V., Ganem M., Mortaigne B., Verdu J. (1995). Lifetime prediction in the hydrolytic ageing of polyesters. *Polymer Degradation and Stability* 49 (1), 91-97.
- Burgoyne C.J., Merii A.L. (2007). On the hydrolytic stability of polyester yarns. *Journal of materials science* 42, 2867-2878.
- Collins M.J., Zeronian H.S., Semmelmeier M. (1991). Use of aqueous alkaline hydrolysis to reveal the fine structure of poly(ethylene terephthalate) fibres. *Journal of Applied Polymer Science* 42(8), 2149-2162.
- Datye K.V., Palan B.H. (1989). Effect of alkali on filaments of poly(ethylene terephthalate) and its copolyesters. *Journal of Applied Polymer Science* 38(8), 1447-1468.
- Doll W.W., Goodrum R., Sprague C.J. (1995). Alkaline Hydrolysis Testing of polyester To-Date. *Geosynthetics'95*, 975-988.
- East G.C., Rahman M. (1999). Effect of applied stress on the alkaline hydrolysis of geotextile poly(ethylene terephthalate). Part 1: Room temperature. *Polymer* 40(9), 2281-2288.
- Elias V., Salman A., Goulias D. (1998). Effect of pH, resin properties and manufacturing process on laboratory degradation of polyester geosynthetics. *Geosynthetics International*,5(5): 459-490
- Halse Y., Koerner R.M., Lord Jr A.E. (1987a). Effect of high levels of alkalinity on geotextiles. part 2: NaOH solution. *Geotextiles and Geomembranes* 6(4): 295-305.
- Halse Y., Koerner R.M., Lord Jr A.E. (1987b). Effect of high levels of alkalinity on geotextiles. part 1: Ca(OH)₂ solutions. *Geotextiles and Geomembranes* 5 (4): 261-282.
- Haghighat Kish M., Nouri M. (1999). Effects of sodium hydroxide and calcium hydroxide on polyester fabrics. *Journal of Applied Polymer Science*,72(5) : 631-637.
- Launay A., Thominet F., Verdu J. (1994). Hydrolysis of poly(ethylene terephthalate): a kinetic study. *Polymer Degradation and Stability* 46(3), 319-324
- Launay A., Thominet F., Verdu J. (1999). Hydrolysis of poly(ethylene terephthalate). A steric exclusion chromatography study. *Polymer Degradation and Stability* 63(3), 385-389.
- Netravali A.N., Krstic R., Crouse J.L., Richmond L.E. (1993). Chemical stability of polyester fibers and geotextiles without and under stress. *ASTM Special Technical Publication* 1190, 207-217.
- Pawlak A., Pluta M., Morawiec J., Galeski, Pracella M. (2000) Characterization of scrap poly(ethylene terephthalate). *European Polymer Journal* 36(9), 1875-1884
- Vouyovitch Van Schoors L., Lavaud S., Duragrín D., Barberis N. (2009). Durabilité des géotextiles polyester en milieu modérément alcalin. *Rencontre géosynthétiques* 201-207.
- Vouyovitch Van Schoors L., Nour I., Moscardelli S., Barberis N., Lozach D., Khay M. (2013). Comparaison des propriétés des fibres d'un géotextile polyester vieilli en laboratoire et dans des sols traités. *Rencontre géosynthétiques* 437-444.