

# DURABILITÉ DE GÉOTEXTILES EN POLYPROPYLENE - COMPARAISON DE DIFFÉRENTS ESSAIS DE VIEILLISSEMENT ACCÉLÉRÉS

## LIFETIME OF POLYPROPYLENE GEOTEXTILES - A COMPARISON OF VARIOUS ACCELERATED AGEING TESTS

Emmanuel RICHAUD<sup>1</sup>, Bénédicte DELAMARE<sup>1</sup>, Fabienne FARCAS<sup>1</sup>, Loïc DIVET<sup>1</sup>,  
Jean Paul BENNETON<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Laboratoire Central des Ponts et Chaussées - Service Physico-Chimie des Matériaux - 58, Bd Lefebvre  
- 75015 PARIS - FRANCE

<sup>2</sup> Laboratoire Régional des Ponts et Chaussées de Lyon - Service Chimie, Etanchéité, Peintures - 25,  
Avenue François Mitterrand - 69674 BRON - FRANCE

**RESUME** - Ce travail porte sur la méthodologie des essais de vieillissement accéléré employés pour la thermo-oxydation de géotextiles en polypropylène. Trois types d'accélération (température, pression d'oxygène, et milieu aqueux) sont étudiés. La qualité du vieillissement est discutée en comparant l'efficacité des stabilisants en vieillissement accéléré avec celle attendue en vieillissement naturel: Un vieillissement à température élevée est moins représentatif qu'un vieillissement à température modérée, accéléré par une forte pression d'oxygène avec les fibres plongées dans un milieu aqueux alcalin. Ce travail suggère la difficulté de bâtir un essai prédictif représentatif, en raison du faible recul de terrain et du lien existant entre représentativité, accélération, et formulation des matériaux testés.

**Mots clés** : polypropylène, stabilisants, vieillissement accéléré

**ABSTRACT** - This work presents methodological aspects of accelerated ageing tests for polypropylene geotextiles thermal degradation. Three ways for accelerating kinetics are reviewed: increased temperature or oxygen pressure, or immersion of samples into aqueous media. The quality of simulation of ageing is discussed regarding the expected efficiency of stabilizers blend. It is concluded that high temperature ageing tests are less representative than those performed at more moderate temperature but accelerated by oxygen pressure and liquid media. This work suggests the difficulty to simulate the perfect exposure conditions, given the lack of site conditions data (corresponding to natural ageing), and the strong link existing between ageing acceleration and formulations under study.

**Keywords**: polypropylene, stabilizers, accelerated ageing

### 1. Introduction

Dans le domaine du Génie Civil, les géotextiles en Polypropylène (PP) sont utilisés pour des applications de soutènement, de protection de géomembranes sous les chaussées, dans les tunnels..., ouvrages pour lesquels le produit est inaccessible. La durée de vie exigée est de l'ordre de 100 ans (Bartoloméo 2003). Le choix de matériau supposés adaptés à de telles exigences nécessite donc de disposer d'un essai de vieillissement accéléré dont les conditions opératoires doivent permettre une accélération suffisante tout en garantissant une bonne représentativité. Traditionnellement, le vieillissement accéléré est réalisé en étuve ventilée à haute température (110°C). Un essai de résistance à l'oxydation des polyoléfines (NF EN ISO 13438) réalisé en milieu alcalin (pH=10), à une température de 80°C, sous une pression d'oxygène de 5,0 MPa, est également proposé.

Ce travail présente l'influence des différents facteurs d'accélération (température, pression d'oxygène, pH de la phase aqueuse) sur la thermo-oxydation de formulations de fibres de géotextiles en polypropylène. La compréhension du rôle de chaque paramètre est utilisée pour une discussion de la représentativité des essais de vieillissement disponibles et des différentes méthodologies de prédiction de la durée de vie.

## 2. Partie expérimentale

### 2.1. Matériaux étudiés

#### 2.1.1 Fibres à stabilisation de mise en forme (ou fibres stabilisées process)

Le PP a été fourni sous forme de fibres de 30  $\mu\text{m}$  de diamètre, dont les analyses UV effectuées sur un film réalisé à partir de fibres pressées à chaud a montré la présence d'une bande d'absorption dont le maximum se trouve à 280 nm, ce qui est caractéristique d'une stabilisation de process à base d'anti-oxydants phénoliques et de réducteurs d'hydroperoxydes (de type phosphites).

#### 2.1.2 Fibres sur-stabilisées avec des HALS (Hindered Amine Light Stabilizers)

Deux formulations contenant 0,75% et 3% de HALS (nommées "fibres 0,75%" et "fibres 3%" par la suite) ont été étudiées. Les analyses InfraRouge effectuées sur des films réalisés à partir de fibres pressées à chaud ont montré une bande d'absorption dont le maximum se trouve à  $1550\text{ cm}^{-1}$ , ce qui est caractéristique d'un HALS oligomère tel que le Chimassorb 944 ou 2020 ajouté à la stabilisation de process initiale.

### 2.2. Essais de vieillissement

#### 2.2.1 Vieillissement sous pression d'oxygène élevée

Les échantillons ont été exposés sous 5,0 MPa d'oxygène à 80°C dans trois types de milieux:

- Milieu sec: seulement de l'oxygène.
- Milieu aqueux neutre pH=6 ou alcalin tamponné à pH=10 (NF EN ISO 13438)

L'équilibre thermique des autoclaves a été atteint en plaçant les autoclaves dans des bains thermostatés 24 h avant le début des essais.

#### 2.2.2. Vieillissement sous pression atmosphérique

Les échantillons ont été exposés en étuves à 80°C et 130°C.

### 2.3. Caractérisation des échantillons

#### 2.3.1 Détection de l'oxydation par DSC (Differential Scanning Calorimetry) modulée sous azote

La DSC modulée (appareil TA Q100) a été employée pour la détection des hydroperoxydes (POOH). Les expériences se sont déroulées en chauffant des échantillons de 5 mg placés dans des coupelles en aluminium. Les conditions de modulation (période de modulation : 50 s, amplitude :  $0,318^\circ\text{C}$ , rampe de température :  $3,0^\circ\text{C min}^{-1}$ ) permettent de découpler le flux de chaleur en deux composantes: la fusion du PP ( $T_f \sim 165^\circ\text{C}$ ) et la thermolyse des POOH sous forme d'un exotherme compris entre  $100^\circ\text{C}$  et  $200^\circ\text{C}$ , dont l'enthalpie est proportionnelle à la concentration en hydroperoxydes.

#### 2.3.2 Caractérisation des additifs par DSC sous oxygène

La présence d'additifs a été caractérisée par la mesure de la température d'induction de l'oxydation (notée  $T_{ox}$ ), qui correspond à la température de début de dégradation pour un échantillon chauffé en continu à partir de la température ambiante (Figure 1).

#### 2.3.3 Caractérisation de la morphologie par Microscopie Electronique à Balayage

Les échantillons ont été métallisés à l'or avant d'être observés sous plusieurs grossissements, afin d'étudier les mécanismes de fragilisation. L'appareil employé est un Philips XL30, avec une tension d'accélération des électrons de 10 kV.

#### 2.3.4 Caractérisation des propriétés mécaniques à la rupture

L'allongement à la rupture a été mesuré sur une presse de traction Zwick, munie d'un capteur de forces de 5 N, à la vitesse d'allongement de  $50\text{ mm.min}^{-1}$ . Les fibres ont été collées sur des morceaux de clinquant au moyen d'une colle époxy-amine. La longueur initiale des fibres, de l'ordre de 50 mm, a été mesurée avant chaque analyse. Chaque point correspond à la moyenne de 5 mesures.

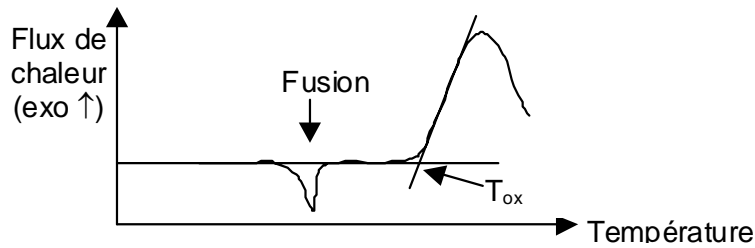


Figure 1. Détermination de la Température de Dégradation sous Oxygène (Tox).

### 3. Résultats et discussion

#### 3.1. Influence de la température sur la cinétique d'oxydation du PP

Un essai accéléré représentatif doit rendre compte de la stabilité relative des matériaux. Un vieillissement à 130°C en étuve, amène à la conclusion que ce sont les formulations les plus riches en HALS qui ont les durées de vie les plus courtes (Figure 2a). Par contre, pour un vieillissement à 80°C, température plus proche des conditions d'utilisation, l'ajout de HALS augmente la durée de vie (Figure 2b). Cette température d'essai modérée permet d'observer le rôle thermo-stabilisant à basse température des HALS (Hsuan et al., 1998).

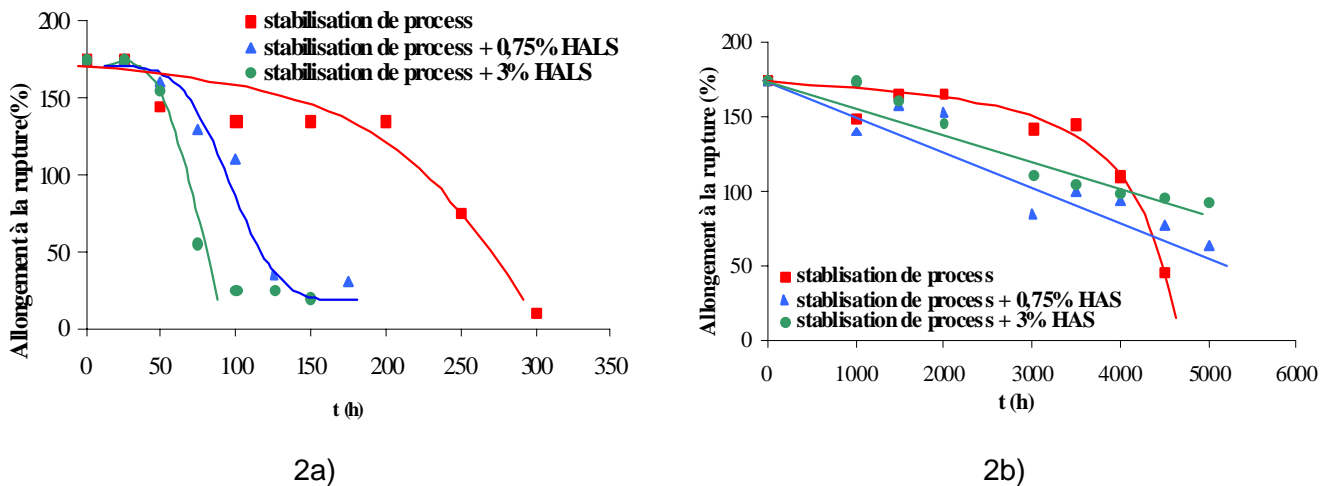


Figure 2. Comparaison de l'efficacité de trois formulations exposées à 130°C (2a) et 80°C (2b).

Ces résultats mettent en évidence les contradictions du vieillissement accéléré: comment accélérer un mécanisme sans modifier les proportions des différentes réactions mises en jeu? A haute température, l'accélération est forte (les durées de vies sont inférieures à 250 h), ce qui est intéressant en terme de coût, mais le vieillissement n'est pas représentatif. D'autres types d'accélération doivent donc être proposés.

#### 3.2 Influence de la pression d'oxygène sur la cinétique d'oxydation du PP

Récemment, il a été montré que la pression d'oxygène accélère significativement l'oxydation du PP pur à température modérée (Richaud et al., 2006). En sera-t-il de même pour la dégradation de PP stabilisé? A 80°C sous pression atmosphérique, l'ajout de HALS augmente la durée de vie du matériau (Figure 2b). Cependant, le temps nécessaire aux essais est long (de l'ordre de 5000 h). Exposés sous 5,0 MPa d'O<sub>2</sub>, les échantillons ont le comportement donné à la Figure 3 (Chaque essai a été effectué deux fois).. La dispersion des résultats des fibres à 3% de HALS est liée au fait que la limite de solubilité a probablement été atteinte, et que les échantillons peuvent être hétérogènes. Le rôle accélérateur de la pression d'oxygène sur la cinétique d'oxydation du PP est confirmé: par exemple, la durée de vie des fibres stabilisées process est de l'ordre de 4000 h sous pression atmosphérique alors qu'elle n'est que de 500 h sous 5,0 MPa d'O<sub>2</sub>. Par conséquent, un test de vieillissement accéléré sous haute pression d'oxygène permet une forte accélération sous une température modérée, ainsi que le classement des

formulations dans un ordre plus représentatif du vieillissement naturel. Par exemple, les fibres contenant 0,75% de HALS présentent une meilleure résistance que celles contenant la stabilisation de process.

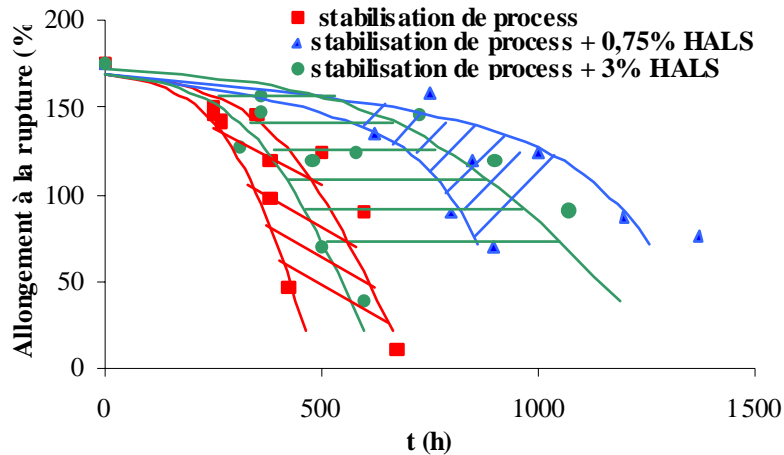


Figure 3. Comparaison de l'efficacité de trois formulations exposées et 80°C sous 5,0 MPa d'oxygène.

Cependant, un ajout trop important de HALS augmente la durée de vie sous pression atmosphérique, mais la diminue sous pression d'oxygène élevée (phénomène qui n'est probablement pas observé en vieillissement naturel). Ceci suggère l'existence d'une concentration critique sous 5,0 MPa d'O<sub>2</sub>, à partir de laquelle l'ajout de HALS est inefficace, voire nocif, et que l'on peut chercher à interpréter en analysant les réactions de stabilisation. Le mécanisme des HALS peut être résumé à la Figure 4 (Denisov, 2000):

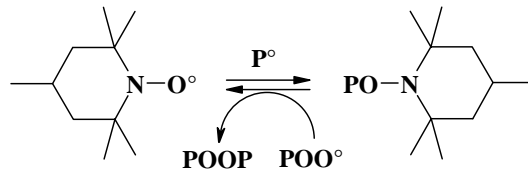


Figure 4. Mécanisme de stabilisation des HALS

Sous 5,0 MPa, les radicaux POO° sont en large excès en comparaison aux P° et vont donc jouer un rôle clé dans les réactions de terminaison (Richaud et al., 2006). En supposant la concentration en P° uniquement liée à la pression d'oxygène imposée, ceux-ci seront donc d'autant plus en défaut que les NO° (donc les HALS) seront concentrés. Les NO° excédentaires, qui n'ont pas réagi avec les P°, s'accumuleront donc en plus grande quantité dans la matrice stabilisée à 3% de HALS que dans celle stabilisée à 0,75%, mais sans action stabilisatrice supplémentaire. Ceci peut expliquer que la formulation à 3% n'ait pas une meilleure résistance que celle à 0,75%.

Les résultats expérimentaux suggèrent même que les fibres stabilisées à 3% soient un peu moins résistantes que celles stabilisées à 0,75%. Une seconde explication peut compléter la précédente: chaque formulation contenant des stabilisants phénoliques, on peut supposer qu'une réaction d'antagonisme entre HALS et phénols sera amplifiée pour des fibres lourdement stabilisées en HALS.

Cet antagonisme, proche de celui proposé pour la réaction entre un oxyde d'azote NO<sub>x</sub> et un radical phénoxy (Pospíšil, 1993), est représenté à la Figure 6. Il correspond au cas où les radicaux phénoxy, générés par l'intervention des phénols, ou par réaction directe du dioxygène sur le phénol (Figure 5) et les radicaux nitroxy NO° réagissent ensemble pour donner une forme inactive non stabilisante, au lieu de capter d'autres radicaux et d'inhiber les réactions d'oxydation de la matrice.

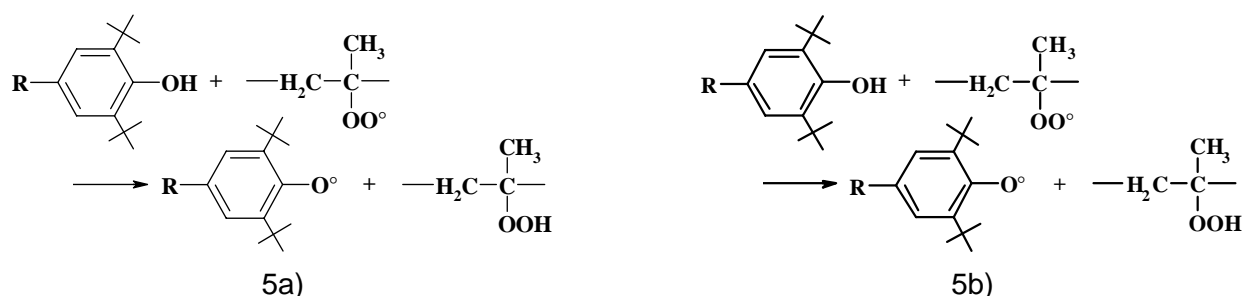


Figure 5. Génération des phénoxy par le mécanisme de stabilisation des phénols (2a) ou par action du dioxygène sur le phénol (2b)

Ni les radicaux  $\text{NO}^\bullet$ , ni les radicaux phénoxy n'ont alors d'action stabilisatrice, ce cas défavorable expliquant la plus faible durée de vie des fibres stabilisées avec 3% de HALS.

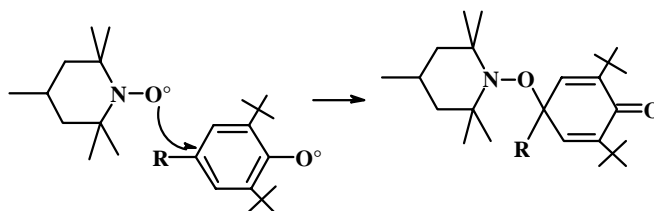
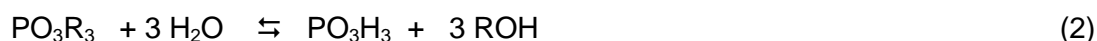


Figure 6. Réaction d'antagonisme entre un radical nitroxyl  $\text{NO}^\bullet$  (dérivé de HALS) et un radical phénoxy (dérivé d'un anti-oxydant phénolique, voir Figure 5).

### 3.3 Influence d'un milieu aqueux et de son pH sur la cinétique d'oxydation du PP

L'évolution de Tox pour des échantillons exposés en milieu sec, aqueux avec un pH égal à 6 ou 10 est donnée en Figure 7. Tox est égale à 212°C pour les fibres à stabilisation de mise en oeuvre non vieilles et à 185°C pour du PP pur non oxydé. Le domaine compris entre 212°C et 185°C correspond à la phase de consommation des stabilisants, par réactions chimiques, et par perte physique (évaporation en milieu sec, et extraction en milieu aqueux). La consommation des stabilisants est plus rapide en milieu aqueux, démontrant que l'eau accélère la dégradation par perte physique des stabilisants.

Le rôle accélérateur du pH alcalin peut s'expliquer par la modification des phénols AH dissous dans le PP en phénolates (1) et d'hydrolyse des phosphites  $\text{PO}_3\text{R}_3$  (2).



Ces équilibres sont probablement décalés vers la droite en présence de  $\text{HO}^-$ , ce qui explique le rôle accélérateur du pH alcalin (voir Figure 7a).

Le domaine où Tox est inférieure à 185°C décrit l'oxydation d'un PP extrait de ses stabilisants. Dans l'incertitude des techniques expérimentales employées, les cinétiques de chute de Tox semblent identiques en milieu sec ou aqueux. La mesure de l'enthalpie de décomposition des POOH (produits clés de l'oxydation) par DSC Modulée montre que quelles que soient les conditions de vieillissement, les courbes d'évolution de la concentration de POOH sont identiques. Seul un décalage dans le temps, s'expliquant par un départ plus rapide des stabilisants en phase aqueuse, les distingue. La présence d'un milieu aqueux ne modifie donc pas le mécanisme d'oxydation, pour des conditions de température et de concentration d' $\text{O}_2$  données (en considérant que la même quantité d' $\text{O}_2$  est solubilisée dans PP, que celui ci soit inséré en milieu sec ou aqueux). Ceci montre que la présence d'une phase aqueuse accélère la dégradation par perte physique des stabilisants, sans changer le mécanisme chimique d'oxydation de la matrice.

Les HALS, de plus grande masse molaire (environ 5000  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) que les phénols, migrent moins facilement et sont moins facilement extraits. Cette extraction préférentielle des phénols va-t-elle modifier l'antagonisme observé en milieu sec pour les fibres stabilisées avec des HALS? Les résultats donnés à la Figure 8 montrent que les fibres 0,75% et 3% ont une meilleure résistance que les fibres à

stabilisation de mise en oeuvre. En effet, en raison du rinçage rapide des phénols, l'antagonisme HALS-phénols observé en milieu sec est moins marqué.

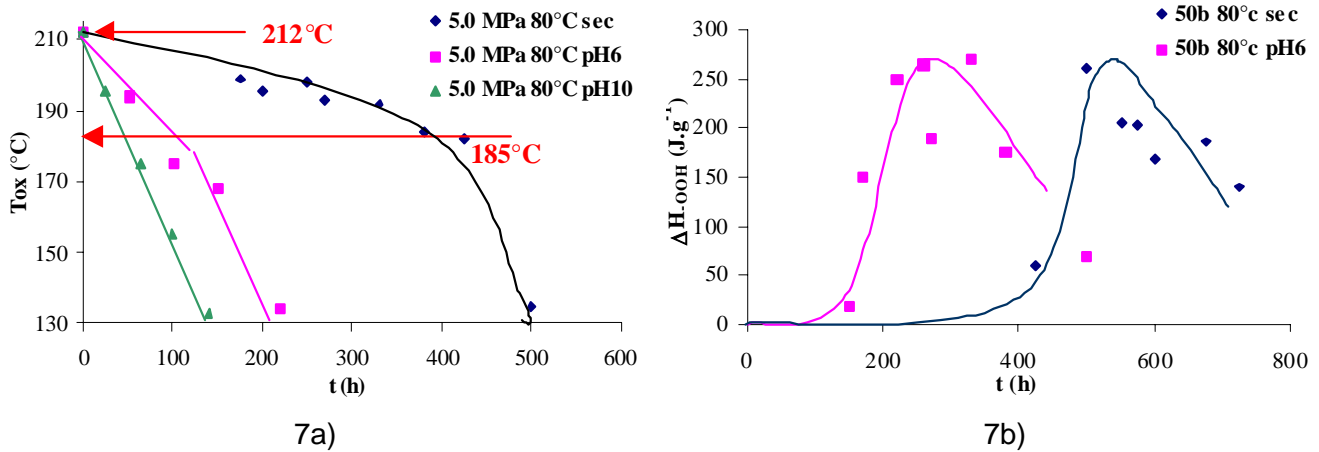


Figure 7. Evolution de Tox en fonction du temps (7a) et apparition des POOH (7b) pour des fibres à stabilisation de mise en oeuvre exposées sous 5.0 MPa O<sub>2</sub> à 80°C en milieu sec, aqueux pH6 ou pH10.

L'accélération du vieillissement par la présence d'un milieu liquide est particulièrement importante pour les fibres à stabilisation de mise en oeuvre car celles-ci ne contiennent qu'une stabilisation migrante et facilement extractible (la durée de vie est quatre fois plus courte qu'en milieu sec sous la même pression d'oxygène). La diminution des durées de vies des fibres co-stabilisées avec des HALS est moins importante car la combinaison d'une stabilisation migrante et non migrante les rend moins sensibles au contact d'une phase aqueuse.

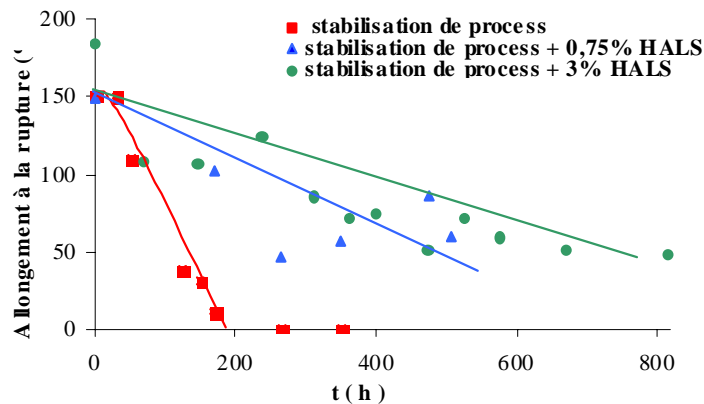
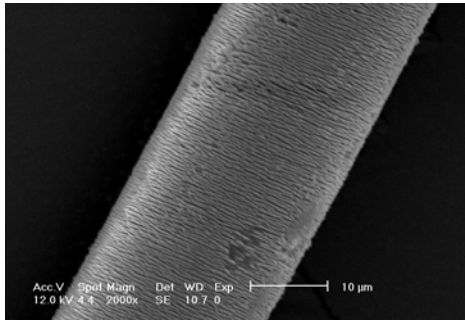
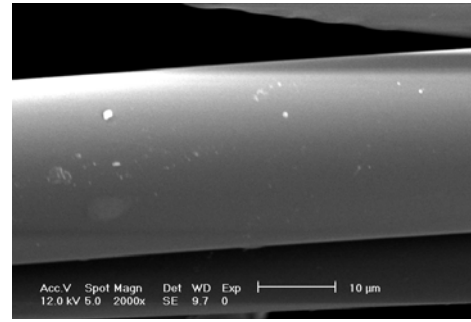


Figure 8. Comparaison de l'efficacité de trois formulations exposées et 80°C sous 5.0 MPa d'oxygène en milieu aqueux pH10.

En conclusion, une oxydation sous pression d'oxygène élevée dans un milieu aqueux alcalin permet de classer les formulations étudiées dans un ordre conforme aux performances attendues. Un autre aspect lié à la phase aqueuse est l'apparition de dégradations hétérogènes (liées à la disparition des stabilisants plus rapide en surface qu'à cœur), avec l'apparition de fissures surfaciques (Figure 9b), alors qu'en milieu sec, les fissures sectionnent intégralement le matériau. Cette fissuration hétérogène est susceptible de modifier les mécanismes de fragilisation des matériaux. Ses conséquences doivent encore être évaluées, de même que sa représentativité du vieillissement naturel.



9a)



9b)

Figure 9: Morphologie des fibres vieilles en milieu liquide pH6 (9a) et atmosphère sèche (9b) sous pression d'oxygène élevée (grossissement 2000).

### 3.4 Méthodes de prédiction de la durée de vie

#### 3.4.1 Méthode à facteur d'accélération

Le principe est de réaliser un essai de vieillissement à haute température, de mesurer la durée de vie ( $t_{acc}$ ). La durée de vie en vieillissement naturel ( $t_{nat}$ ) est alors estimée par la formule:  $t_{nat} = FA \times t_{acc}$ , FA étant le facteur d'accélération. Ceci implique que l'essai en question rende compte des performances relatives en vieillissement naturel des différentes stabilisations possibles. Ce travail a montré que les essais accélérés par une température élevée produisent une accélération importante mais peu représentative, alors qu'une oxydation en milieu alcalin sous pression d'oxygène élevée permet une accélération convenable, et conduit à un classement relatif des formulations conforme à celui attendu en conditions de service. Cependant, ce résultat est la conséquence de deux distorsions qui se compensent: une due à la modification des réactions de stabilisations par la pression d'oxygène, et l'autre causée par une extraction préférentielle de certains stabilisants. Il faut encore confirmer la meilleure représentativité de l'essai sous pression en étudiant le comportement d'autres combinaisons possibles de stabilisants, de même que la représentativité de la fissuration hétérogène observée. Enfin, le facteur d'accélération permettant le calcul de la durée de vie en vieillissement naturel à partir d'essais de vieillissement accéléré, et, plus généralement, les comparaisons vieillissement naturel-acceléré, sont encore trop peu nombreuses pour permettre des prévisions de durée de vie suffisamment fiables.

#### 3.4.2 Méthode par extrapolation arrhenienne

L'approche classique de la prédiction de la durée de vie en vieillissement thermique est fondée sur l'exploitation d'essais de vieillissement accélérés réalisés à une température supérieure à celle d'utilisation. Cette approche est basée sur l'hypothèse que les durées de vies ( $t_F$ ) obéissent à la loi d'Arrhenius:

$$t_F(T) = t_{F0} \cdot \exp E/RT \quad (3)$$

où:

- $t_{F0}$  est un facteur de fréquence (s)
- E est l'énergie d'activation (en  $J \cdot mol^{-1}$ )
- R est la constante des gaz parfaits
- T est la température (en K)

Les essais de vieillissement accélérés visent alors à déterminer les paramètres a et E, afin de réaliser l'extrapolation. Cette méthode est fréquemment préconisée pour les géotextiles [ISO 20432]. L'extrapolation arrhenienne peut donner des résultats satisfaisants pour des températures proches de celles des essais accélérés, mais elle ne peut être justifiée expérimentalement en raison du manque de données correspondant aux températures moyennes de service (typiquement inférieures à 30°C). Ensuite, il a été observé une rupture de pente dans le diagramme " $\ln t_F = f(1/T)$ " ( $t_F$  étant la durée de vie) [Achimsky 1997], risquant d'induire une surestimation des durées de vie à basse température. Enfin, un argument théorique peut être opposé: le vieillissement du PP contenant une stabilisation phénols-phosphites peut être modélisé sous la forme de 10 réactions (Verdu 2001), ayant chacune leur propre dépendance vis à vis de la température (donnée par l'énergie d'activation). L'emploi du modèle

arrhenien signifie donc que la superposition de 10 fonctions exponentielles ( $a_1 \cdot \exp b_1/T + a_2 \cdot \exp b_2/T + \dots$ ) pourrait être représenté par une seule fonction globale ( $a \cdot \exp b/T$ ) ?

#### 4. Conclusions

Ce travail propose une comparaison des différents essais accélérés permettant d'évaluer la résistance à l'oxydation des géotextiles. Il souligne les limites et les avantages des essais en étuve et sous pression d'oxygène élevée, et mentionne également la difficulté de bâtir un essai de vieillissement accéléré représentatif du vieillissement naturel permettant de classer les matériaux par résistance à l'oxydation. Le choix des conditions expérimentales dépend de la simulation, par exemple, de l'équilibre entre l'oxydation de la matrice et l'extraction des additifs par la phase aqueuse, au travers de paramètres physico-chimiques comme les constantes de réaction, les coefficients de diffusion et de partage eau/PP des additifs. Ce choix dépend donc fortement des formulations testées. L'ajustement des conditions d'essai devrait également se baser sur des retours de terrain, trop rares à l'heure actuelle. Enfin, prédire la durée de vie n'est possible qu'en réalisant soit une extrapolation arrhenienne, qui semble peu adaptée au vieillissement thermo-oxydant, soit en employant un facteur d'accélération, ce qui nécessiterait d'effectuer de nombreuses et longues campagnes d'essais. Aussi, une approche prédictive telle que la modélisation cinétique de la thermo-oxydation [Verdu 2003] offre une alternative intéressante.

#### 5. Références bibliographiques

- Achimsky L., Audouin L., Verdu J., Rychly J. and Matisova-Rychla L. (1997) On a transition at 80°C in polypropylene oxidation kinetics. *Polymer Degradation and Stability*, no. 58(3), 283-289.
- Bartolomé P. (2003) Vers une prévision de la durée de vie des polymères géosynthétiques - Principes de base - Etat de l'art. *Bulletin des Laboratoires des Ponts et Chaussées*, no. 243, 47-69.
- Denisov E. (2000) Polymer Oxidation and Anti-oxidant action. *Handbook of Polymer Degradation and Stability Second Edition - Edition Marcel Dekker, New York*.
- Hsuan Y.G. and Koerner R.M. (1998) Antioxidant Depletion Lifetime in High Density Polyethylene Geomembrane. *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*, no. 124(6), 532-541.
- ISO 20432 (2005) Guide to the derivation of reduction factors for soils reinforcement materials.
- NF EN ISO 13438 (2002) Geotextiles and geotextile-related products : Screening test method for determining the resistance to oxidation at elevated oxygen pressure.
- Pospíšil J. (1993) Chemical and photochemical behaviour of phenolic antioxidants in polymer stabilization: A state of the art report, part II. *Polymer Degradation and Stability*, no. 39(1), 103-105.
- Richaud E., Farcas F., Bartolomé P., Fayolle B., Audouin L., Verdu J. (2006) Effect of oxygen pressure on the oxidation kinetics of unstabilized polypropylene. *Polymer Degradation and Stability*, no. 91(2), 398-405.
- Verdu J., Rychly J. and Audouin L. (2003) Synergism between polymer antioxidants - kinetic modeling. *Polymer Degradation and Stability*, no. 79(3), 503-509.