

REPRÉSENTATIVITÉ DES MÉTHODES DE VIEILLISSEMENT DES GÉOTEXTILES EN POLYPROPYLENE : ÉTAT DE L'ART

REPRESENTATIVENESS OF POLYPROPYLENE GEOTEXTILES' AGEING METHODS : STATE OF ART

Laetitia VAN SCHOORS, Fabienne FARCAS
Ifsttar, Marne la vallée, France

RÉSUMÉ – Les géotextiles et produits apparentés en polypropylène présentent une forte sensibilité à l'oxydation, ce qui peut avoir pour conséquence, lors de vieillissements à long terme, une fragilisation des géotextiles en conditions de service. Pour évaluer la résistance oxydative de ces matériaux, dans le cadre de la révision de l'annexe B des normes de spécification, de nombreuses interrogations se sont posées quant à la représentativité des essais en autoclave et en étuve par rapport au vieillissement en conditions de service. Cet article, basé sur une étude bibliographique, présente différents éléments permettant de mieux comprendre à quoi sont liées ces interrogations. Ainsi, après une brève description des différentes étapes relatives à l'oxydation du polypropylène, les principaux points forts et les limites de ces deux types de vieillissement accélérés et des estimations de durée de vie qui en résultent sont exposés.

Mots-clés : polypropylène, oxydation, vieillissement, température, pression

ABSTRACT – Polypropylene geotextiles and geotextile-related products are highly sensitive to oxidation during long-term ageing, which can lead to the weakening of the geotextiles in application. To assess the oxidative resistance of these materials, as part of the revision of the Annex B of the specification standards, many questions arose about the representativeness of the autoclave and oven tests in comparison to the actual ageing in service conditions. This article, based on a literature review, presents different elements to better understand what these related questions are. So after a brief description of the different stages in the polypropylene oxidation, the main strengths and limitations of these two types of accelerated ageing and lifetime predictions resulting are exposed.

Keywords: polypropylene, oxidation, ageing, temperature, pressure.

1. Introduction

Les polypropylènes sont depuis plus de 40 ans largement utilisés pour la fabrication des géosynthétiques et notamment des géotextiles et géogrilles, du fait de leurs propriétés mécaniques adaptées à l'application, associées à une bonne résistance à la plupart des agents chimiques et biologiques. Cependant, ces polymères présentent une forte sensibilité à l'oxygène pouvant générer des dégradations chimiques ayant pour conséquence une fragilisation du matériau. Depuis quelques décennies, de nombreuses études ont été réalisées dans le but d'estimer la durabilité à long terme de ces matériaux soumis à un vieillissement thermo-oxydatif. Cependant, la représentativité des essais de vieillissement accéléré ainsi que les méthodes de prédiction de durée de vie les plus utilisées sont encore sujets à controverse.

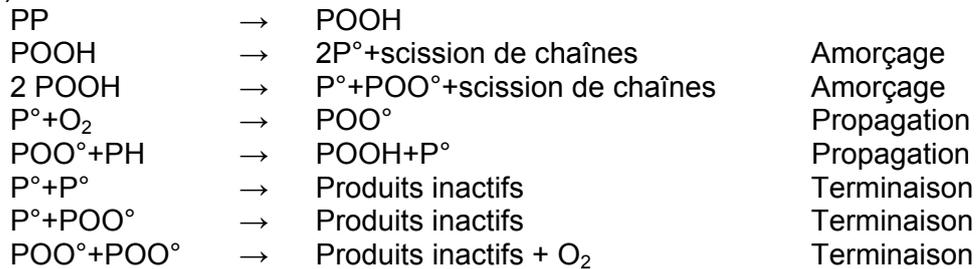
Cet article, basé sur une étude bibliographique, présente succinctement les différentes étapes d'oxydation du polypropylène et le principe des vieillissements en étuve et en autoclave, en précisant l'influence de la température et de la pression sur la dégradation de ces matériaux. Dans le même temps sera abordée la validité des méthodes de prédiction de durée de vie utilisées. Puis, une étude comparative mettant en évidence des prédictions de durées de vie fortement disparates suivant les méthodes de vieillissement accéléré utilisées est exposée.

2. Le vieillissement oxydatif des géosynthétiques en polypropylène

Les polymères à base de polypropylène sont fortement sensibles à l'oxygène. Les réactions d'oxydation sont des mécanismes réactionnels radicalaires qui génèrent des coupures de chaîne des macromolécules, ayant pour conséquence à long terme une chute des propriétés mécaniques du polymère (Fayolle, 2000). Depuis les années 1940, l'oxydation des substrats hydrocarbonés a largement

été étudiée (Bolland et Gee, 1946a,b). La dégradation oxydative du polypropylène a été abondamment décrite dans la littérature (Gijsman, 1993, 1998 ; Vaillant, 1994). Elle est le résultat de réactions radicalaires en chaîne comprenant des étapes d'initiation, de propagation et de terminaison. Certaines de ces réactions, notamment d'initiation, sont encore controversées (Gugumus, 1989).

Le mécanisme simplifié d'oxydation du polypropylène peut être résumé de la façon suivante (Audouin et al., 1995) :



Notons que les deux premières réactions de terminaison n'ont lieu que si l'oxygène n'est pas en excès.

Ces réactions entraînent des coupures de chaînes dans la phase amorphe où l'oxygène peut diffuser, ayant pour conséquence une chute des masses molaires moyennes des chaînes polymères. À partir d'une certaine masse critique, qui se traduit par une forte diminution des caractéristiques mécaniques, notamment l'allongement à la rupture, le polymère devient fragile. La masse critique (Mc) de fibres de polypropylène extrudé a été estimée à 130 kg/mol (Fayolle et al., 2008.).

Pour limiter et retarder ces mécanismes d'oxydation responsables de la chute des caractéristiques mécaniques, des mélanges de stabilisants sont ajoutés au polymère. Les quatre familles principales utilisées sont les phosphites, les sulfures, les composés phénoliques et les amines encombrées (HALS). Les deux premières familles, souvent appelées antioxydants secondaires, agissent comme des réducteurs d'hydroperoxydes (POOH) alors transformés en espèces inactives (Drake et al., 1993 ; Neri et al., 1995). Les composés phénoliques, appelés antioxydants primaires, désactivent les espèces radicalaires (Psopisil, 1993a,b). Enfin les HALS semblent être à la fois des antioxydants primaires et secondaires (Gijsman et Gitton, 1999 ; Hsuan et al., 2008). Tous ces stabilisants peuvent interagir les uns avec les autres, ce qui conduit à des effets synergiques (Verdu, 2003). De plus, leur efficacité varie en fonction de la température comme énoncé par Hsuan et Koerner (1998). Au cours du temps, ces stabilisants sont consommés par des réactions chimiques et, en fonction du milieu dans lequel le géotextile se trouve, ils peuvent s'évaporer ou être extraits du matériau jusqu'à atteindre une concentration critique à partir de laquelle le polymère va commencer à s'oxyder. Notons toutefois que les HALS présentent la particularité d'avoir un haut poids moléculaire, ce qui limite fortement leur évaporation et leur extraction de la matrice polymère.

Dans le domaine de la géotechnique, les géotextiles doivent être capables de remplir leur fonction pendant plus d'un siècle. Pour s'assurer de leur bonne tenue dans le temps, différents types de vieillissements accélérés en laboratoire ont été développés dans le but d'augmenter la cinétique de dégradation en modifiant le moins possible les mécanismes impliqués lors du vieillissement en conditions réelles d'application.

De nombreux auteurs ont essayé d'estimer la durée de vie des géotextiles en utilisant la plupart du temps des méthodes empiriques basées sur la loi d'Arrhenius. Hsuan et al. (1998) ont représenté le vieillissement oxydatif des géosynthétiques suivant trois étapes impliquées dans les dégradations des oléfines (Figure 1) :

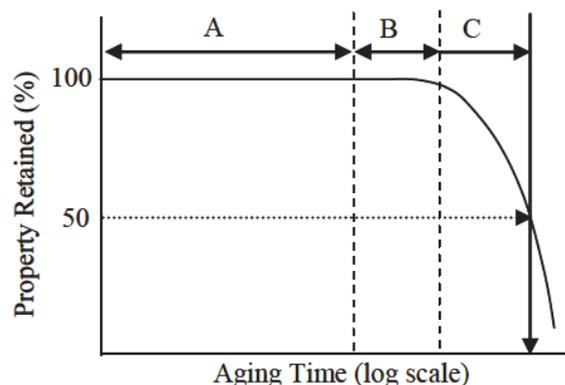


Figure 1. Représentation des trois étapes de l'oxydation des géosynthétiques en polyoléfine

(Hsuan et Koerner, 1998)

La première étape (A) est attribuée à la perte des antioxydants par consommation lors de réactions chimiques et par pertes physiques par extraction, évaporation ou migration (Needham et al., 2006). Pour une même condition d'exposition, cette étape est fortement dépendante du type et de la quantité des antioxydants utilisés (Hsuan et al., 1998 ; Sangam et Rowe, 2002). La seconde étape (B) correspond à la période d'induction à l'oxydation du polymère. Enfin, la troisième étape (C) correspond à la chute des propriétés mécaniques et permet de déterminer le temps nécessaire pour atteindre 50% de perte de la propriété considérée. La durée de vie des polyoléfines déterminée selon ce modèle correspond à la somme des durées de ces trois étapes. Mueller et al. (2003) ont mis en évidence que la géométrie des matériaux étudiés avait une forte influence sur la durée de chacune des étapes. Ainsi, pour des fibres de géotextile qui présentent une structure orientée et un rapport volume sur surface faible, l'étape A est beaucoup plus courte que pour les géomembranes. Ils attribuent cette différence notamment au fait que la perte des antioxydants est d'autant plus rapide que le rapport du volume sur la surface est faible. En revanche, ces mêmes auteurs ont observé que l'étape B est plus longue que l'étape A pour plusieurs géotextiles en polypropylène, contrairement à ce qui est observé pour les géomembranes. Ceci serait lié à l'orientation des chaînes macromoléculaires qui limiterait les réactions d'oxydation du fait de la faible mobilité des macromolécules, de l'oxygène et des produits de réactions. Ce phénomène déjà mis en évidence dans d'autres études (Popov et al., 1991) est appelé la « stabilisation structurale » (Emanuel et Buchachenko, 1987). Enfin la durée de l'étape C serait également fortement liée à l'orientation des chaînes macromoléculaires qui limite les phénomènes de dégradation.

L'estimation de la durée de vie des polyoléfines passe par la réalisation de vieillissements en laboratoire permettant d'accélérer les cinétiques des mécanismes impliqués dans les étapes A, B et C. Pour cela, de nombreux vieillissements ont été réalisés en faisant varier un ou plusieurs paramètres environnementaux que sont la température, la pression d'oxygène, dans l'air ou en solution. Des études (Richaud et al., 2008 ; Mueller et al., 2003 ; Li et al., 2004) basées sur ces vieillissements ont permis de mettre en évidence des différences notables d'évolution des caractéristiques physico-chimiques ou mécaniques en fonction des matériaux étudiés, des conditions de vieillissement accéléré choisies ainsi que des méthodes d'extrapolation utilisées.

Nous allons maintenant présenter les méthodes de vieillissement existantes en étuve et en autoclave, en précisant l'influence de la température et de la pression sur la dégradation des polypropylènes ainsi que les modèles de prédiction de durée de vie utilisés pour estimer la durabilité de ces polymères soumis à ces vieillissements

3. Les méthodes de vieillissement utilisées pour estimer la durée de vie des géotextiles et produits apparentés en polypropylène

3.1. Vieillissement thermique en étuves

La méthode de vieillissement thermique en étuve (figure 2) a été et reste largement utilisée pour estimer la durée de vie des polyoléfines, notamment du fait de la simplicité de sa mise en œuvre.



Figure 2. Étuve de vieillissement thermique

La méthode de prédiction de la durée de vie la plus employée encore actuellement est basée sur l'hypothèse que les durées de vie t_F obéissent à la loi d'Arrhénius (1) :

$$t_F = t_{F0} \exp (E_a/RT) \quad (1)$$

avec, t_{F0} : facteur pré-exponentiel, E_a : énergie d'activation (J/mol), R : constante des gaz parfaits (8,314 J/mol/K), T : température (K).

Elle est fondée sur la réalisation d'essais de vieillissements à différentes températures supérieures à la température de service. Une propriété P du matériau et un critère de fin de vie arbitraire P_F sont choisis. Concernant les études relatives aux géotextiles, très souvent, P est la résistance mécanique et le critère de fin de vie employé dans les normes relatives à la durabilité des géotextiles correspond à 50% de la valeur initiale de cette caractéristique. La figure 3 est une représentation schématique du principe de prédiction de la vitesse d'évolution d'une caractéristique suivant la loi d'Arrhenius.

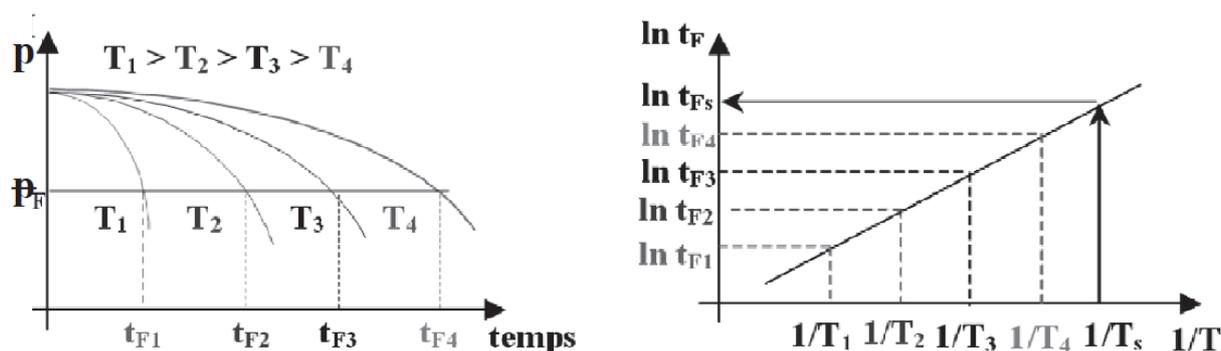


Figure 3 : Représentation du principe d'extrapolation basée sur le modèle d'Arrhenius (Richaud, 2006)

Un certain nombre de paramètres doivent être pris en compte quant à la représentativité de ces essais par rapport au vieillissement sur site. Les paramètres les plus influents pour ce type de vieillissements sont la température, le milieu ainsi que la méthode de prédiction de durée de vie utilisée.

3.1.1. Représentativité liée à la température

Les températures de vieillissement doivent être suffisamment élevées pour limiter la durée des essais. Toutefois les températures ne doivent pas être augmentées de façon excessive, afin de modifier le moins possible les mécanismes de dégradation. En effet, comme montré dans différentes études, les températures de vieillissement ne doivent pas entraîner de changements microstructuraux pouvant avoir une forte influence sur les énergies d'activation des mécanismes mis en jeu lors de l'oxydation. Ainsi, dans le cadre de la normalisation, les vieillissements sont réalisés en dessous de la température de fusion du polymère. Toutefois, certains auteurs (Gijman et al., 1993 ; Tamblyn et Newland, 1965 ; Richters, 1970 ; Achimsky et al., 1997 ; Celina et al., 2005) ont montré que ces températures étaient encore trop élevées. Achimsky et al. (1997) ont déterminé pour un polypropylène non stabilisé que l'étape d'induction à l'oxydation présentait une augmentation de l'énergie d'activation de 33% à partir de 80°C. Cette discontinuité serait liée à des modes de décomposition des hydroperoxydes différents de part et d'autre de cette température. Salman et al. (1998) ont mis en évidence dans cette gamme de température des changements de microstructure de films de polypropylène. Une des problématiques actuelles est qu'à ces températures les essais de vieillissement restent souvent très longs pour atteindre le critère de fin de vie (50% de la résistance mécanique initiale). Une des solutions évoquée par Hsuan et al. (1998) serait de modifier la valeur de ce critère pour qu'il soit compris entre 75 et 90% de la résistance mécanique initiale.

Lorsque la température est élevée, la vitesse de diffusion de l'oxygène dans le polymère est plus lente que la vitesse d'oxydation du polymère en surface. Ainsi des dégradations plus rapides sont observées à la surface qu'au cœur du polymère. D'après Schroeder et al. (2001), ce phénomène aurait un effet protecteur sur le cœur des matériaux d'autant plus marqué que l'épaisseur du matériau est importante. Celina et al. (2005, 2013) soulignent également le caractère hétérogène de la dégradation oxydative des polyoléfinés à haute température, lié à la diffusion limitée de l'oxygène. Ces auteurs ont même estimé, pour des polyoléfinés réticulés, des domaines de températures à partir desquelles les dégradations devenaient hétérogènes en fonction de l'épaisseur des matériaux.

Les vieillissements à trop haute température peuvent également avoir un effet sur les phénomènes de thermostabilisation. En effet, il a été montré qu'à 130°C la température limite l'action des HALS pouvant entraîner une sous-estimation importante de la durée de vie (Richaud et al., 2008b).

3.1.2. Représentativité liée au milieu

Lors de vieillissement en étuve, l'évaporation et la consommation chimique des antioxydants sont les seuls phénomènes responsables de la perte des antioxydants. Ainsi, les phénomènes d'extraction pouvant se produire en milieu aqueux ne sont pas pris en compte. Dans le cas de géomembranes en PEHD, par mesure du temps d'induction à l'oxydation, Sangam et Rowe (2002) ont déterminé que les pertes d'antioxydants étaient de 1,6 à 2,4 fois plus rapides dans l'eau que dans l'air. Richaud et al. (2008) ont également observé, dans de cas de fibres de polypropylène stabilisé, une accélération du vieillissement en milieu aqueux par rapport à un milieu sec, liée d'après les auteurs à une perte physique des antioxydants. Cette extraction serait facilitée par une hydrolyse des antioxydants lorsque le matériau est immergé dans un milieu aqueux acide ou basique (Farcas et al., 2012).

D'après Mueller et al. (2003), le milieu aurait également un effet sur la durée de la période d'induction à l'oxydation. Ces auteurs ont mis en évidence des périodes d'induction à l'oxydation plus longues dans l'eau que dans l'air lors de vieillissements de géotextiles en polypropylène à 80°C. Ceci serait lié à la plus faible solubilité de l'oxygène dans l'eau (Tromans, 1998) par rapport à sa concentration dans l'air, ce qui limiterait fortement la réaction d'oxydation.

Enfin, comme mentionné par de nombreux auteurs, en étuve, le matériau est soumis à la pression atmosphérique, c'est-à-dire à une pression partielle d'oxygène de l'ordre de 0,21 bar. Or pour les géotextiles enterrés dans les sols, les pressions partielles d'oxygène sont plus faibles (0,05 et 0,15 bar) (Hsuan et al., 1998). La pression de 0,21 bar est donc un paramètre qui rend le vieillissement plus sévère qu'en conditions réelles d'utilisation.

3.1.3. Représentativité lié à la méthode d'extrapolation

La validité du modèle arrhéniën repose sur les conditions suivantes (Audouin et al., 2007) :

- la dégradation doit être régie par un mécanisme de dégradation élémentaire ; or dans les cas des polyoléfines et plus particulièrement du polypropylène, la dégradation est décrite par un ensemble de réactions chimiques chacune régie par la loi d'Arrhénius. Richaud (2006) souligne que chacune de ces réactions a une énergie d'activation propre, et que la somme des termes exponentiels n'obéit pas à la loi d'Arrhénius ;
- entre les températures de vieillissement en laboratoire et la température de service, il ne doit pas y avoir de transition (T_g ou T_i) pour éviter tout risque de modification du régime cinétique. Aujourd'hui, l'ensemble de la communauté scientifique s'accorde sur le fait que les vieillissements doivent être réalisés en dessous de la température de fusion du polymère ;
- l'intervalle de température entre la température de vieillissement accéléré la plus faible et la température d'utilisation doit être de l'ordre de 25°C pour minimiser les sur- ou sous-estimations de la durée de vie du matériau lié à une non linéarité de la fonction $\ln(t_f) = f(1/T)$. Cette contrainte nécessiterait des temps de vieillissement très longs, qui sont difficilement compatibles avec les besoins industriels.

Intéressons-nous à présent au vieillissement oxydatif en autoclave

3.2. Vieillissement sous pression d'oxygène en autoclave

Il y a une quinzaine d'années, pour estimer la durabilité des polyoléfines à des températures modérées sans toutefois augmenter la durée des essais, des tests de vieillissement ont été développés en augmentant la pression d'oxygène.

Schroeder et al. (2000) ont mis au point un essai de vieillissement en autoclave, où les échantillons sont immergés dans une solution aqueuse d'hydrogénocarbonate de sodium (NaHCO_3) à pH10 sous une pression d'oxygène de 5 MPa à une température de 80°C (figure 4).

Cet essai permet d'accélérer l'extraction des stabilisants et la vitesse d'oxydation. Li et Hsuan (2005) ont également développé un essai basé sur l'augmentation de la pression d'oxygène en milieu sec. De nombreuses études (Li et Hsuan, 2005) ; Schroeder et al., 2000, 2001, 2008 ; Richaud et al., 2006 ; Vink et Fontijn, 2000) ont en effet montré que l'augmentation de la pression d'oxygène permettait d'accélérer notablement la dégradation des polypropylènes, que ce soit lié à la vitesse de perte des antioxydants, à la période d'induction à l'oxydation ou à la vitesse des réactions d'oxydation du polypropylène. A titre d'exemple Li et Hsuan (2005) ont étudié les temps d'induction à l'oxydation Haute pression (HP-OIT) de

bandes de fils de polypropylène vieillis à différentes pressions et à différentes températures en milieu sec afin de mettre en évidence l'influence de ces deux paramètres sur la perte des antioxydants. Ils ont déterminé des chutes de HP-OIT d'autant plus importantes que la pression partielle d'oxygène est élevée à une température donnée. Ainsi, par exemple à 65°C après six mois d'incubation, sous une pression de 0,1 MPa d'air (pression partielle d'oxygène de 0,02 MPa) et à 2,8 MPa d'oxygène, ils ont mesuré respectivement des chutes de HP-OIT de l'ordre de 20% et 70%. Comme mentionné par ces mêmes auteurs, la perte des antioxydants n'est pas gouvernée par la pression d'air mais par la pression partielle d'oxygène.

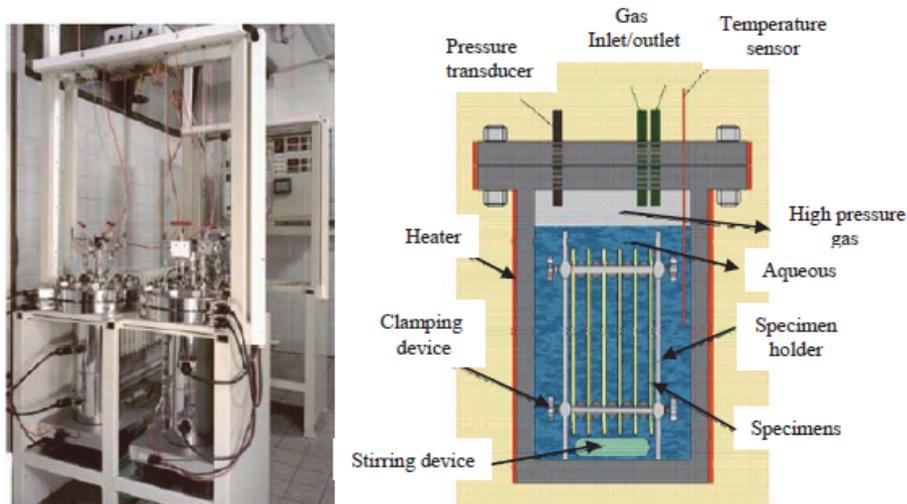


Figure 4. Photographie et représentation schématique d'autoclaves (Hsuan et al., 2008)

Schröder et al. (2008) ont déterminé, sur la base d'essais de vieillissement en autoclave réalisés sur du PEHD à différentes pressions et à différentes températures, des lois empiriques basées sur l'équation d'Arrhenius en ajoutant un paramètre, la pression d'oxygène. Trois modèles ont été proposés :

$$\text{Modèle 1 : } 1/t_F = A \times \exp((B+Cp)/T) \quad (2)$$

$$\text{Modèle 2° : } 1/t_F = A \times \exp(B/T) \times p/(1+Dp) \quad (3)$$

$$\text{Modèle 3 : } 1/t_F = A \times \exp((B+Cp)/T) \times p/(1+Dp) \quad (4)$$

avec : p : la constante d'oxygène (MPa), T la température (K), A , B , C et D des constantes. A : facteur pré-exponentiel, E_a , énergie d'activation (J/mol), R : la constante des gaz parfaits (J/mol/K) et B :

$$B = E_a/R \quad (5)$$

Le modèle 1 semble pour l'instant d'après les auteurs le plus plausible pour évaluer la durée de vie de géotextiles.

Comme pour le vieillissement en étuve, un certain nombre de paramètres doivent être pris en compte quand à la représentativité de ces essais par rapport au vieillissement sur site. Pour ce vieillissement, les paramètres les plus influents sont la pression d'oxygène, le milieu et la méthode d'extrapolation utilisée.

3.2.1 Représentativité liée à la pression

Certains auteurs ont observé une diminution de l'efficacité des antioxydants avec l'augmentation de la pression d'oxygène du fait de réactions directes entre l'oxygène et des antioxydants phénoliques (Richaud et al., 2008a).

Concernant la valeur de la pression, il a été estimé pour des polypropylènes non stabilisés que la vitesse d'oxydation augmente jusqu'à une pression critique d'environ 2MPa à 80°C. Ainsi sous cette pression comme à pression atmosphérique, l'oxydation du polypropylène se fait en défaut d'oxygène, modifiant ainsi les mécanismes de terminaison de l'oxydation de ce polymère qui se produisent sous 5 MPa. Notons que, pour le polyéthylène, la pression critique est inférieure à la pression atmosphérique, ainsi l'augmentation de la pression d'oxygène n'aurait pas d'influence significative sur la cinétique des réactions d'oxydation de ce polymère.

3.2.2. Représentativité liée au milieu

Contrairement au vieillissement en étuve, les essais en autoclave développés par Schroeder et al. (2000, 2001) ne permettent pas de mettre en évidence les phénomènes de perte de stabilisant par

évaporation du fait que ces essais sont réalisés en milieu aqueux. Richaud et al. (2008b) ont étudié l'effet d'un milieu aqueux neutre et alcalin sous 5 MPa d'oxygène à 80°C sur la dégradation de fibres de géotextiles en polypropylène. D'après ces auteurs, dans ces conditions, pour une même quantité d'oxygène solubilisé dans le matériau, les milieux aqueux ne modifieraient pas les mécanismes d'oxydation du polymère mais accéléreraient la dégradation du fait d'une perte physique des stabilisants plus rapide. L'extraction des stabilisants serait d'autant plus rapide que le milieu serait alcalin.

Ces mêmes auteurs ont également mis en évidence une dégradation hétérogène de fibres en polypropylène vieilles à 80°C sous 5 MPa dans l'eau (pH=6). Cette dégradation se caractérise par des fissures transversales surfaciques pouvant s'expliquer par une oxydation hétérogène (Colin et Verdu, 2005). Ces fissures peuvent être la conséquence d'une oxydation surfacique liée à l'extraction rapide des antioxydants de surface, associée à une diffusion des antioxydants au cœur de la fibre trop lente pour compenser les pertes en surface. Elles ne sont pas observées lors des vieillissements dans les mêmes conditions mais en milieu sec ; ceci serait lié à une oxydation homogène des fibres.

3.2.3. Représentativité lié à la méthode d'extrapolation :

Comme dans le cas des vieillissements thermiques en étuve, la validité du modèle arrhénien peut-être sujette à polémique, notamment concernant le fait que la dégradation soit régie par un mécanisme de dégradation élémentaire. Une des grandes interrogations actuelles repose sur la validité des modèles d'extrapolation proposés par Schroeder et al. (2008) qui ont été définis de manière purement empirique et qui, du fait de leur caractère relativement récent, méritent d'être vérifiés avec un nombre d'essais conséquent.

D'autres facteurs pourraient être pris en compte pour déterminer la résistance à l'oxydation des géotextiles et produits apparentés. À titre d'exemple, comme mentionné notamment par Greenwood et al. (2013), l'effet des métaux de transition comme le fer et ses oxydes omniprésents dans les sols devrait être étudié.

À notre connaissance, il existe aujourd'hui peu d'études comparatives sur l'estimation de la durée de vie de géotextiles en polypropylène basée sur ces différents vieillissements. Dans la suite de cet article, on présente une étude réalisée sur des géogrilles en polypropylène soumises à des vieillissements en étuve, en autoclave en milieu sec et aqueux à différentes températures et différentes pressions.

4. Exemple d'une étude comparative

Greenwood et Curson (2012) ont estimé en se basant sur les modèles arrhéniens exposés dans le paragraphe précédent, les temps nécessaires pour que des géogrilles en polypropylène perdent 50% de leur résistance à la traction après différents vieillissements accélérés. Les principaux résultats de cette étude sont répertoriés dans le tableau 1.

Tableau 1. Principaux Résultats issus de l'étude de Greenwood et Curson (2012)

Type de vieillissement	Milieu	Température (°C)	Pression d'oxygène (bar)	Temps pour atteindre 50% de la résistance initiale (jours)	E _a (kJ/mol)	Durée de vie estimée T= 20°C, PO ₂ = 0,21 bar.
En étuve (avec changement d'air)	sec	115	0,21	150	100	6700 ans
		105	0,21	331		
		95	0,21	/		
Four à convection forcée	sec	130	0,21	60	87	2700 ans
		120	0,21	103		
Autoclave	NaHCO ₃ pH 10	80 (avec agitation)	51	13	97	70 ans
		80	51	13		
		60	21	21		
		80	51	51		
Autoclave	sec	80	51	6	99	65 ans
		80	21	13,5		
		60	51	42		

Les durées de vie ont été déterminées pour les vieillissements en étuve par le modèle arrhénien classique et pour les deux types de vieillissement en autoclave en utilisant le modèle 1 proposé par Schröder et al (2008).

Greenwood et Curson (2012) ont mis en évidence pour cette géogrille en polypropylène des différences de durée de vie très importantes selon la méthode de vieillissement utilisée.

Comme l'ont notifié les auteurs, il apparaît que, pour ce matériau :

- le milieu (sec ou aqueux à pH10 contenant du NaHCO_3) dans lequel sont réalisés les vieillissements en autoclave n'a pas ou peu d'influence sur sa durée de vie estimée ;
- concernant le vieillissement en étuve, les énergies d'activation et de ce fait les durées de vie déterminées sont très différentes selon la température de vieillissement utilisée. Cette étude confirme que les températures de vieillissement peuvent modifier notablement les mécanismes de dégradation ;
- les durées de vie estimées en étuve et en autoclave sont très différentes, malgré des énergies d'activation relativement proches. Greenwood et Curson (2012) expliquent cette différence en se basant sur les travaux de Vink et Fontijn (2000) qui ont mis en évidence la non linéarité et la variabilité de la pression d'oxygène en fonction de la vitesse d'oxydation du matériau. Ce phénomène pourrait notamment s'expliquer par l'existence d'une pression limite au dessus de laquelle la pression d'oxygène n'a pas d'influence sur la cinétique du processus chimique.

5. Évolution des essais normatifs

Sur la base des différentes études publiées, il apparaît clairement que chacune des méthodes utilisées présente des points forts et des points faibles, mais qu'aucune d'entre elles ne permet de prédire la durée de vie réelle des matériaux pour des échelles de temps pouvant atteindre un siècle. Il a ainsi été décidé au sein du groupe « durabilité » du CEN/TC 189 que la détermination de la résistance à l'oxydation des géotextiles et produits apparentés en polyéthylène et polypropylène doit désormais être réalisée en Europe suivant la procédure A de la norme EN ISO 13438 avec les modifications suivantes :

- immersion dans l'eau (Grade 2 - ISO 3696) à 80°C pendant 28 jours.
- vieillissement thermique en étuve à 100°C pendant 28, 56 et 112 jours pour simuler respectivement des temps de service de 25, 50 et 100 ans.

À l'issue de ces tests, les matériaux doivent avoir une résistance mécanique résiduelle supérieure à 50%.

Pour essayer de définir la méthode la plus fiable de vieillissement de ces géosynthétiques, un groupe de travail incluant des laboratoires et des industriels a été constitué. Il s'agira de comparer sur différents matériaux les effets des paramètres relatifs aux essais de vieillissement réalisés en étuve et en autoclave.

6. Conclusion

L'ensemble de cet article souligne la complexité de disposer de méthodes fiables pour déterminer la durée de vie des géotextiles et produits apparentés en polypropylène et plus généralement les polyoléfinés dans des applications où les durées de vie demandées sont de plus de 100 ans. Comme exposé dans cet article, la représentativité des vieillissements aussi bien thermiques et qu'en autoclave peut être mise en cause. Les principaux paramètres incriminés sont la température, le milieu, le modèle de prédiction de durée de vie pour les vieillissements en étuve, et la pression, le milieu et le modèle de prédiction et d'extrapolation pour les vieillissements en autoclave. Les conséquences sur les prédictions de durée de vie peuvent être très importantes comme exposées dans l'étude comparative. De ce fait aujourd'hui, des études comparatives vont être réalisées à l'échelle européenne pour confirmer d'une part ces différences et d'autre part essayer de mettre au point une méthode la plus fiable possible avec des temps de vieillissement acceptables. La détermination de cette méthode passera forcément par un consensus entre les différents acteurs du monde des géosynthétiques.

Notons que, pour prédire la durée de vie, d'autres modèles que celui d'Arrhenius ont été développés (Verdu et al. (2007), Celina et al. (2013)). Toutefois la complexité des géotextiles en polypropylène et des milieux dans lesquels ils sont utilisés nécessite la prise en compte de paramètres supplémentaires.

7. Références bibliographiques

- Achimsky L., Audouin L., Verdu J., Rychly J., Matisova-Rychla L. (1997). On a transition at 80°C in polypropylene oxidation kinetics, *Polymer Degradation and Stability* 58, pp. 283-289.
- Audouin L., Colin X., Fayolle B., Verdu J. (2007). Sur l'utilisation de la loi d'Arrhenius dans le domaine du vieillissement des polymères, *Journal Article Matériaux & Techniques* 95(3), pp. 167-177.
- Audouin L., Gueuguen V., Tcharkhtchi A., Verdu J. (1995). Closed loop mechanistic schemes for hydrocarbon polymer oxidation, *Journal of Polymer Science-Part A: Polymer chemistry* 33, pp. 921-927.
- Bolland J.L., Gee G. (1946). Kinetic studies in the chemistry of rubber and related materials. II. The kinetics of oxidation of unconjugated olefins, *Trans Faraday Society* 42, pp. 236-243.
- Bolland J.L., Gee G. (1946). Kinetic studies in the chemistry of rubber and related materials. III. Thermochemistry and mechanisms of olefins oxidation, *Trans Faraday Society* 42, pp. 244-252.
- Celina M.C. (2013). Review of polymer oxidation and its relationship with materials performance and lifetime prediction, *Polymer Degradation and Stability* 98 (12), pp. 2419–2429.
- Celina M.C., Gillen K.T., Assink R.A. (2005). Accelerated aging and lifetime prediction: Review of non-Arrhenius behaviour due to two competing processes, *Polymer Degradation and Stability* 90 (3), pp. 395–404
- Colin X., Verdu J. (2005). Strategy for Studying Thermal Oxidation of Organic Matrix Composites. *Composites Science and Technology*, 65 (3-4), pp. 411-419.
- Drake W.O., Pauquet J.R., Zingg J., Zweifel H. (1993). Stabilization of polymeric materials state-of-the-art, scope and limitations, *Polymer Preprints*, 34 (2), pp. 174-175.
- Emanuel N.M., Buchachenko A.L. (1987). Chemical physics of polymer degradation and stabilization. *New Concepts in Polymer Science (Book 1)*, CRC Press, 336 pages.
- Farcas F., Fayolle B., Richaud E., Azzouz M. (2012). Phenolic stabilisers extraction constants of polypropylene geotextiles determination in alkali medium, *EuroGeo5, Valencia, technical session 02 "Hydraulic structures"*.
- Fayolle B., Audouin L., Verdu J. (2000). Oxidation induced embrittlement in polypropylene - a tensile testing study. *Polymer Degradation and Stability* 70, pp. 333-340.
- Fayolle B., Richaud E.; Verdu J.; Farcas F. (2008). Embrittlement of polypropylene fibre during thermal oxidation, *Journal of Materials Science* 43 (3), pp. 1026-1032.
- Gijsman P., Gitton M. (1999). Hindered Amine stabilisers as long-term heat stabilisers for polypropylene, *Polymer Degradation and Stability* 66 (3), pp. 365-371.
- Gijsman P., Hennekens J., Vincent J. (1993). The influence of temperature and catalyst residues on the degradation of unstabilized polypropylene, *Polymer Degradation and Stability* 39 (3), pp. 271-277.
- Gijsman P., Kroon M., Van Oorschot M. (1996). The role of peroxides in the thermooxidative degradation of polypropylene. *Polymer Degradation and Stability* 51, pp. 3-13
- Greenwood J.H., Curson A. (2012). Life prediction of the oxidation of geogrids by three different methods, *Geotextiles and geomembranes* 34, pp. 93-99.
- Greenwood J.H., Schroeder H.F., Voskamp W. (2013). Durability of geosynthetics, Chapter 3: Degradation mechanisms and reduction factors, Chemical degradation and oxidation, *CUR Building and Infrastructure*, pp. 111-149.
- Gugumus F. (1989). Advances in the stabilization of polyolefins. *Polymer Degradation and Stability* 24 (4), 1989, pp. 289-301.
- Hsuan Y.G., Koerner R.M. (1998). Antioxidant depletion lifetime in high density polyethylene geomembranes. *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*, 124 (6), pp. 532-541.
- Hsuan Y.G. (2002). Approach to the study of durability of reinforcement and yarns in geosynthetics clay liners, *Geotextiles and Geomembranes*, 20, pp. 63-76.
- Hsuan Y.G., Schroeder H.F., Rowe K., Müller W., Greenwood J., Cazzuffi D., Koerner R.M. (2008). Long-term performance and lifetime prediction of geosynthetics. *Proceedings Eurogeo4, Edinburg, Keynote paper*, 40 pages.
- Li M., Hsuan Y. G. (2004). Temperature and pressure effects on the degradation of polypropylene tape yarns - Depletion of antioxidants. *Geotextiles and Geomembranes*, 22 (6), pp. 511-530.
- Mueller W., Buettgenbach B., Jakob I., Mann H. (2003). Comparison of the oxidative resistance of various polyolefin geotextiles. *Geotextiles and Geomembranes* 21 (5), pp. 289-315.
- Needham A.D., Smith J.W.N., Gallagher, E.M.G. (2006). The service life of polyethylene geomembrane barriers. *Engineering Geology*, 85, pp. 82-90.

- Neri C., Costanzi S., Riva R.M., Farris R., Colombo R. (1995). Mechanism of action of phosphites in polyolefin stabilization. *Polymer Degradation and Stability* 49, 1, pp. 65-69.
- NF EN ISO 13438 (2005). Géotextiles et Produits apparentés – Méthode de détermination de la résistance à l'oxydation.
- NF EN ISO 3696 (1995). Eau pour laboratoire à usage analytique - Spécification et méthodes d'essai.
- Popov A.A., Rapoport N.I.A., Zaikov G.E. (1991). Oxidation of stressed polymers. *Gorden and Breach Science Publishers, New York, 335 pages*.
- Pospíšil J. (1993). Chemical and photochemical behaviour of phenolic antioxidants in polymer stabilization: A state of the art report, part I., *Polymer Degradation and Stability* 40 (2), pp. 217-232.
- 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* 39 (1), pp. 103-115.
- Richaud E. (2006). Durabilité des géotextiles en polypropylène, Thèse, Paris, 176 pages
- Richaud E., Farcas F., Bartoloméo P., Fayolle B., Audouin L., Verdu J. (2006). Effect of oxygen pressure on the oxidation kinetics of unstabilised polypropylene. *Polymer Degradation and Stability* 91 (2), pp. 398-405.
- Richaud E., Farcas F., Fayolle B., Audouin L., Verdu J. (2008a). Accelerated ageing of polypropylene stabilized by phenolic antioxidants under high oxygen pressure. *Journal of Applied Polymer Science* 110 (6), pp. 3313-3321.
- Richaud E., Farcas F., Divet L., Benneton J-P.(2008b). Accelerated ageing of polypropylene geotextiles, the effect of temperature, oxygen pressure and aqueous media on fibers - Methodological aspects. *Geotextiles and Geomembranes* 26 (1), pp. 71-81.
- Richaud E, Fayolle B, Verdu J. (2011). Polypropylene stabilization by hindered phenols - Kinetic aspects. *Polymer Degradation and Stability* 96 (1), pp. 1-11.
- Richters P. (1970) Initiation process in the oxidation of polypropylene. *Macromolecules* 3 (2), pp. 262-264.
- Salman, A., Elias, V., DiMillio, A. (1998). The effect of oxygen pressure, temperature and manufacturing processes on laboratory degradation of polypropylene geosynthetics. *Conference Proceedings of the Sixth International Conference on Geosynthetics, Atlanta, USA, pp. 683-690*.
- Sangam H.P., Rowe R.K. (2002). Effects of exposure conditions on the depletion of antioxidants from HDPE geomembranes. *Canadian Geotechnical Journal, National Research Council Canada* 39 (6), pp. 1221-1230.
- Schroeder H.F., Bahr H., Herrmann P., Kneip G., Lorenz E., Schmuecking I. (2000). Durability of polyolefin geosynthetics under elevated oxygen pressure in aqueous liquids. *Eurogeo 2, Bologne, pp. 459-464*.
- Schroeder H.F., Zeynalov E., Ladeur B., Bahr H., Herrmann P., Kneip G., Lorenz E., Schmücking I. (2001). A new Method for Testing the Oxidative Durability of Geotextiles and Geosynthetics made from Polyolefins. *11th International Techtexil Symposium for Technical Textiles, Nonwovens and Textile-Reinforced Materials, Frankfurt, CD-ROM*.
- Schröder H.F., Munz M., Böhning M. (2008). A new method for testing and evaluating the long-time resistance to oxidation of polyolefinic products. *Polymers & Polymer Composites* 16 (1), pp. 71-79.
- Tamblyn J.W., Newland G.C. (1965). Induction period in the aging of polypropylene. *Journal of Applied Polymer Science* 9 (6), pp. 2251-2260.
- Tromans D. (1998). Temperature and pressure dependant solubility of oxygen in water: a thermodynamic analysis. *Hydrometallurgy* 48, pp. 327-342.
- Vaillant D., Lacoste J., Dauphin G. (1994). The oxidation mechanism of polypropylene: contribution of ¹³C-NMR spectroscopy. *Polymer Degradation and Stability* 45, pp. 355-360.
- Verdu, J., Colin, X., Fayolle, B., Audouin, L. (2007). Methodology of lifetime prediction in polymer ageing. *Journal of Testing and Evaluation* 35 (3), pp. 289-296.
- Verdu J., Rychly J., Audouin L. (2003). Synergism between polymer antioxidants—kinetic modeling. *Polymer Degradation and Stability* 79 (3), pp. 503-509.
- Vink P., Fontijn H.F.N. (2000). Testing the resistance to oxidation of polypropylene geotextiles at enhanced oxygen pressures. *Journal of Geotextiles and Geomembranes* 18, pp. 333-343.