

# ÉTUDE DE LA DURABILITÉ DE LA GÉOMEMBRANE EN EPDM INSTALLÉE DANS LA RETENUE D'EAU « EL BOQUERON »

## STUDY OF THE DURABILITY OF THE EPDM GEOMEMBRANE AT THE “EL BOQUERÓN” RESERVOIR

A. M. NOVAL<sup>1</sup>, M. BLANCO<sup>1</sup>, F. FARCAS<sup>2</sup>, N. TOUZE-FOLTZ<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Laboratorio Central de Estructuras y Materiales, CEDEX, Madrid, Espagne

<sup>2</sup> Ifsttar, Marne la Vallée, France

<sup>3</sup> Irstea, Antony, France

**RÉSUMÉ** – L'objectif de cette étude est d'évaluer la durabilité d'une géomembrane (GMB) en EPDM installée dans la retenue d'eau d'El Boquerón (îles Canaries, Espagne). Des échantillons prélevés sur la pente exposée au nord du bassin pendant 21 ans ont été analysés selon différents critères. L'évolution des propriétés suivantes est présentée : épaisseur, traction, résistance au poinçonnement dynamique et statique, dureté Shore-A, pliability, résistance de la soudure. L'étanchéité de la géomembrane a été évaluée par la mesure de flux. L'état de la surface de la géomembrane a été observé par microscopie électronique à balayage. Les composés extraits au dichlorométhane de la GMB à différents âges ont été analysés. Des huiles paraffiniques de l'EPDM ont été identifiées par Infrarouge à Transformée de Fourier en mode réflexion totale atténuée (IRTF-ATR) et l'évolution de leurs produits d'oxydation a été étudiée. Après cette longue durée d'exposition de la géomembrane en EPDM au climat subtropical des Iles Canaries, les résultats des essais montrent un état satisfaisant des propriétés de la géomembrane qui maintient ses performances hydrauliques.

Mots-clés : géomembrane, étanchéité, EPDM, durabilité, retenue d'eau

**ABSTRACT** – The aim of this study is to evaluate the durability of the EPDM geomembrane installed in the reservoir of El Boquerón (Canary Islands, Spain). Samples from north slope were taken over 20 years and analyzed by different techniques. Data on the evolution of the following properties are presented: thickness, tensile properties, dynamic and static puncture resistance, Shore-A hardness, foldability at low temperature and seam strength. Water tightness of the geomembrane was evaluated by flow measurement. Scanning electron microscopy was used in order to observe the superficial deterioration of the geomembrane. Extractions of some additives from samples at different ages were made and analyzed. Paraffinic oils from the EPDM were identified by Fourier Transform Infrared Spectroscopy in attenuated mode (FTIR-ATR) and the evolution of their oxidation was studied. The tests results indicate satisfactory performances of this long-term exposed EPDM geomembrane in the subtropical climate of the Canary Islands.

Keywords: geomembrane, waterproofing, EPDM, durability, water reservoir

### 1. Introduction

Les barrières géosynthétiques polymériques (GBR-P) ou géomembranes (GMB) à base de caoutchouc butyle (IIR) ont été les premières utilisées dans l'imperméabilisation à des fins hydrauliques en 1969, dans le barrage de Kualapuu (Hawaii) (ICOLD, 1991).

En Espagne, les matériaux élastomères ont été les premiers utilisés pour l'imperméabilisation des bassins dans les années 1970, comme dans le cas de l'Azud de Matavacas, un barrage de faible dimension à Huelva, imperméabilisé en 1974 (de Cea et al., 2003).

Au fil du temps, cet élastomère a cédé la place à d'autres GMB polymériques, comme l'éthylène-propylène-diène terpolymère (EPDM), en raison de ses meilleures propriétés, comme la résistance à l'ozone. La GMB en EPDM a été utilisée plusieurs fois pour l'imperméabilisation de bassins en Espagne (Blanco et al., 2008a, 2012a, 2013), de la même manière que les GMB en polychlorure de vinyle (PVC) et en polyéthylène haute densité (PEHD).

La durabilité des GMB en PVC et en PEHD a été largement étudiée (Baldauf et al., 2012 ; Blanco et al., 2012a,b ; Carreira et Tanghe, 2008 ; Girard et al., 2002 ; Newman et al., 2002).

Les GMB en EPDM sont quant à elles d'utilisation récente dans les applications hydrauliques. La plupart des études de ce matériau sont basées sur des essais de vieillissement artificiel de laboratoire (De Paoli, 1988 ; Ning et al., 2014 ; Rezende et al., 1990 ; Paroli et al., 1991) ainsi que sur l'utilisation

d'EPDM pour d'autres applications, tout spécialement dans l'industrie automobile (Delor-Jestin et al., 2000 ; Pistor et al., 2010).

Le « Centro de Estudios y Experimentación de Obras Públicas », l'Institut Français des Sciences et Technologies des Transports, de l'Aménagement et des Réseaux (Ifsttar) et l'Institut National de Recherche en Sciences et Technologies pour l'Environnement et l'Agriculture (Irstea) ont collaboré autour d'une recherche sur une GMB en EPDM installée dans le bassin d'El Boquerón. L'étude a principalement porté sur l'évolution des caractéristiques de la GMB au cours du temps.

Une GMB en EPDM est constituée de trois monomères : éthylène, propylène et diène. La structure de la chaîne principale est faite d'éthylène (50%–70%) et de propylène (30%–50%), qui constituent une chaîne hydrocarbonée saturée. Celle-ci confère au matériau une excellente résistance à la température, à l'ozone, à l'oxydation donc au vieillissement. Pourtant, si ces chaînes ne sont pas liées ou vulcanisées, elles peuvent se déplacer de manière indépendante. La vulcanisation se fait grâce à un diène qui est ajouté pendant la polymérisation. Ainsi on obtient des sites réactifs pour la vulcanisation permettant de maintenir la chaîne principale d'éthylène-propylène saturée.

Le diène le plus utilisé est le 5-éthylidène-2-norbornène (ENB), avec des concentrations comprises entre 2% et 10%. La réactivité de l'ENB est très intéressante pour la vulcanisation par le soufre. Le diène ENB est sensible à l'oxydation. Il est généralement admis que les réactions de thermo- et de photo-oxydation ont tout d'abord lieu avec l'ENB ; elles attaquent ensuite la chaîne principale d'éthylène-propylène (Delor-Jestin et al., 2000).

L'oxydation est le mécanisme de dégradation des GMB en EPDM le plus probable. La vitesse du mécanisme d'oxydation dépend de la quantité de doubles liaisons carbone-carbone, du nombre de carbones tertiaires et d'impuretés présents dans le polymère (De Paoli, 1988). De plus, le mécanisme de rupture de doubles liaisons permet une deuxième réaction de vulcanisation *in situ*. Cette deuxième vulcanisation est à l'origine d'une diminution de la mobilité moléculaire et d'une augmentation de la masse moléculaire du polymère (Kumar et al., 2004).

Pour déterminer la durabilité des GMB en EPDM utilisées pour des applications hydrauliques, cet article évalue sur une durée de 21 ans l'évolution des caractéristiques d'une GMB en EPDM (résine et additifs) installée dans le bassin de El Boquerón (Tenerife, Espagne).

## 2. Le bassin et la géomembrane

Le bassin de « El Boquerón » (figure 1) est situé dans le « Valle de Guerra », dans la partie nord de l'île de Tenerife (Espagne). Les caractéristiques techniques du bassin sont résumées dans le tableau 1. Ce bassin a été construit et imperméabilisé en 1992 avec une GMB de 1,50 mm d'épaisseur.

La composition initiale de la GMB en EPDM n'est pas connue mais une GMB en EPDM est classiquement formulée avec 25 à 30% en masse de caoutchouc synthétique (éthylène, propylène et un diène), 20 à 40% d'huiles et de charges, 20 à 40% de noir de carbone et 1% à 5% d'autres additifs comme des antioxydants et/ou stabilisants (Koerner et al., 2005).



Figure 1. Vue aérienne du bassin d'El Boquerón.

## 3. Méthodologie

Tout d'abord, les caractéristiques initiales de la GMB en EPDM ont été déterminées afin d'obtenir les valeurs initiales de référence. Ensuite l'évolution des caractéristiques de la GMB a été évaluée à l'aide de prélèvements d'échantillons des parties nord et sud du bassin durant 21 ans. Dans cet article, seules les caractéristiques de la partie nord seront décrites.

Tableau 1. Caractéristiques du bassin d'El Boquerón

Localisation	La Laguna, Tenerife (Îles Canaries, Espagne)
Capacité (m <sup>3</sup> )	51 747
Hauteur (m)	11,0
Périmètre (m)	376,7
Périmètre de couronnement (m)	340,7
Type de GMB	EPDM
Épaisseur (mm)	1,50
Surface de GMB utilisée (m <sup>2</sup> )	8991

Les caractéristiques mécaniques d'une GMB sont toujours reliées à ses caractéristiques physico-chimiques. En effet les évolutions qui ont lieu au niveau moléculaire influencent en partie les évolutions au niveau macromoléculaire. C'est la raison pour laquelle, le polymère et les additifs de la GMB en EPDM ont été examinés.

### 3.1. Caractéristiques macroscopiques/mécaniques

Les caractéristiques macroscopiques de la GMB en EPDM du bassin d'El Boquerón ont été déterminées selon la norme générale des GMB qui traitent des « Caractéristiques requises pour l'utilisation dans la construction des réservoirs et des barrages » EN13361 (AENOR, 2005). Les normes utilisées pour la caractérisation mécanique de la GMB de l'étude sont reportées dans le tableau 2.

### 3.2. Mesure de flux

Les mesures de flux GMB ont été réalisées suivant la norme EN 14150 (AFNOR, 2006). L'appareillage de mesure est constitué d'une cellule en deux parties, de contrôleurs pression-volume dont l'objectif est d'appliquer la pression désirée sur chacune des faces de la GMB et de mesurer les variations de volume dans chacune des chambres de la cellule et d'un ordinateur pour l'enregistrement des données.

L'éprouvette de GMB est enserrée entre les deux parties de la cellule cylindrique. Dans les deux parties de la cellule générées par l'installation de la GMB, les deux chambres de 0,2 m de diamètre permettent d'appliquer une différence de pression entre les deux faces de la GMB.

À l'aval de la GMB, un disque en inox fritté permet de prévenir toute déformation de la GMB liée à la différence de pression appliquée entre les deux faces, supérieure à l'amont. Les deux chambres de la cellule sont équipées de purges afin d'évacuer l'air de la cellule avant le démarrage de l'essai (Lambert et Touze-Foltz, 2000).

La norme EN 14150 indique d'appliquer dans la phase de mesure du flux des pressions égales à 150 et 50 kPa respectivement à l'amont et à l'aval de la GMB. Le résultat est exprimé en termes de flux d'eau traversant la GMB.

### 3.3. Microscopie électronique à balayage

La structure microscopique de la GMB a été déterminée en utilisant la microscopie électronique à balayage avec un grossissement de 90 en suivant la méthodologie décrite par Soriano et al. (2010). Les microphotographies ont été réalisées avec un microscope ZEISS SEM (modèle EVO 50) équipé avec un spectromètre de rayons X Oxford Instruments dispersive (modèle INCA Pentafet X3).

Les matériaux polymères n'étant pas des conducteurs électriques, afin d'être observés, ils ont été métallisés par la technique de pulvérisation cathodique ou « sputtering » avec une couverture de 100 à 200 µm d'or-palladium. Cette technique a été réalisée avec un équipement Emitech metalizer (modèle K550).

### 3.4. Extractions des additifs de la GMB d'EPDM

La quantification et l'identification des additifs de la GMB du bassin de El Boquerón ont été réalisées après extraction dans un solvant. Seules les éprouvettes de 15, 18, 20 et 21 ans d'exposition au nord du bassin ont été analysées. Des éprouvettes de 5 g de GMB découpées en fragments d'environ 0,5 x 0,5 cm<sup>2</sup> ont été immergées pendant 48 heures dans du dichlorométhane (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) à reflux (39,8°C).

Les teneurs en additifs ont été déterminées en mesurant la perte de masse des GMB après 48 heures d'immersion en appliquant l'équation 1 :

$$C_A (\%) = \frac{m_i - m_f}{m_i} (100\%) \quad (1)$$

avec :

- $C_A$  - teneur d'additifs (adimensionnel) ;
- $m_i$  - masse initiale de l'éprouvette d'EPDM (kg) ;
- $m_f$  - masse finale de l'éprouvette d'EPDM (kg).

### 3.5. Spectroscopie Ultra-Violet (UV)

La spectrométrie UV a été utilisée afin de déterminer la présence de groupes chromophores dans les solutions d'extraction. Les chromophores (groupements responsables de l'absorption UV des molécules) sont présents dans certains antioxydants, additifs et/ou impuretés.

Les spectres UV ont été réalisés sur les solutions d'extraction au dichlorométhane après une dilution au 10<sup>ème</sup> dans des cuves en quartz de 10 mm d'épaisseur à l'aide d'un spectromètre Perkin Elmer Lambda 5 muni d'une sphère d'intégration et enregistrés en mode transmission. Tous les spectres ont été enregistrés entre 190 et 400 nm avec une largeur de bande de 2nm et une vitesse de scan de 400 nm/min.

### 3.6. Spectroscopie IRTF en mode Réflexion Totale Atténuée (IRTF-ATR)

La spectroscopie IRTF-ATR, technique qui permet de mettre en évidence les groupements chimiques des molécules, a été utilisée pour identifier les additifs dans les solutions d'extraction. Cette technique d'analyse permet également d'évaluer l'état d'oxydation de la résine et de certains des additifs ajoutés.

Les analyses ont été effectuées à l'aide d'un spectromètre Nicolet Impact 380 associé à un dispositif ATR Diamant Durascope. Les spectres, enregistrés avec une résolution de 4 cm<sup>-1</sup>, ont été réalisés sur les extraits secs des solutions d'extraction obtenue par évaporation du solvant à température ambiante.

## 4. Résultats et discussion

### 4.1. Caractéristiques macroscopiques/mécaniques

Les caractéristiques macroscopiques de la GMB du bassin d'El Boquerón ont été déterminées pendant une période de 21 ans dans la partie nord du bassin. Le tableau 2 présente les caractéristiques de la GMB au moment de l'installation et 21 ans après son installation. Les normes utilisées pour réaliser chacun des essais sont listées dans la première colonne.

L'épaisseur de la GMB a légèrement diminué au cours du temps. Cette tendance est expliquée par la perte de résine et des additifs au cours du vieillissement de la GMB.

La résistance à la traction n'a pas varié de manière significative au cours du temps. En revanche, les valeurs d'allongement à la rupture ont diminué de manière significative. La raison est que le processus de vulcanisation continue quand la GMB est déjà installée dans le bassin.

La dureté Shore-A a légèrement augmenté avec le temps. Cette tendance est due à la plus grande rigidité du matériau élastomère.

Les résultats de l'essai de pliage à basse température (-55°C) sont satisfaisants : aucun échantillon n'a montré de rupture, fissure ou autres symptômes de détérioration dans la zone de flexion.

Les caractéristiques de résistance mécanique au poinçonnement dynamique sont améliorées au cours du temps. Ce phénomène est expliqué par la vulcanisation du polymère.

Les valeurs de résistance au poinçonnement statique ont légèrement augmenté durant les 21 ans de cette étude. Ces valeurs sont élevées pour un élastomère. La distance parcourue par le poinçon a diminué pendant la même période.

Les valeurs de résistance au pelage des joints ont légèrement diminué au cours du temps, mais elles restent satisfaisantes.

Le processus de vieillissement de la GMB EPDM commence avec la rupture de chaînes de la molécule d'EPDM en produisant des radicaux libres, par thermolyse ou par photolyse. Pourtant, une seule partie des doubles liaisons qui se trouvent dans le diène va produire la formation des groupes oxydés. L'autre partie des doubles liaisons va être détruite par réaction de saturation, c'est-à-dire, une deuxième vulcanisation (Delor et al. 1998). Par conséquent, l'oxydation et la vulcanisation peuvent se produire dans la GMB de manière simultanée.

Tableau 2. Caractéristiques macromoléculaires de la GMB.  
Valeurs initiales et 21 ans après installation

Caractéristiques	Normes	Initial	Après 21 ans
Épaisseur (mm)	EN 1849-2	1,51	1,23
Résistance à la traction (MPa)	ISO 527	12,6	10,8
Allongement à la rupture (%)	ISO 527	527	138
Dureté Shore-A	ISO 7 619	69	82
Pliabilité à -55°C	EN 495-5	Bonne	Bonne
Résistance au poinçonnement dynamique	EN 12691	Bonne	Bonne
Résistance au poinçonnement (N/mm)			
• Face externe	UNE 104307	266	380
• Face interne		322	392
Enfoncement du poinçon avant perforation (mm)			
• Face externe	UNE 104307	30	21
• Face interne		40	21
Résistance au pelage des joints (N/50mm)	EN 12316-2	68	60

#### 4.2. Mesure de flux

La mesure de flux de la GMB en EPDM après 21 ans était inférieure à  $10^{-6} \text{m}^3/\text{m}^2/\text{j}$ . La GMB du bassin d'El Boquerón présente donc une valeur similaire à celle du flux pour une GMB vierge et en tout état de cause compatible avec la valeur minimum établie en France dans la définition d'une GMB, c'est-à-dire une mesure de flux inférieure à  $10^{-5} \text{m}^3/\text{m}^2/\text{j}$  (AFNOR, 2013).

#### 4.3. Microscopie électronique à balayage

La figure 2 montre les microphotographies à un grossissement de 90 de deux éprouvettes de la GMB d'EPDM de la pente nord du bassin.

La microphotographie supérieure correspond à l'éprouvette de l'échantillon prélevé après 20 ans d'exposition et la microphotographie inférieure avec l'éprouvette de l'échantillon prélevé après 21 ans d'exposition. L'augmentation du nombre de microfissures à la surface de la GMB en un an reflète l'évolution du vieillissement superficiel.

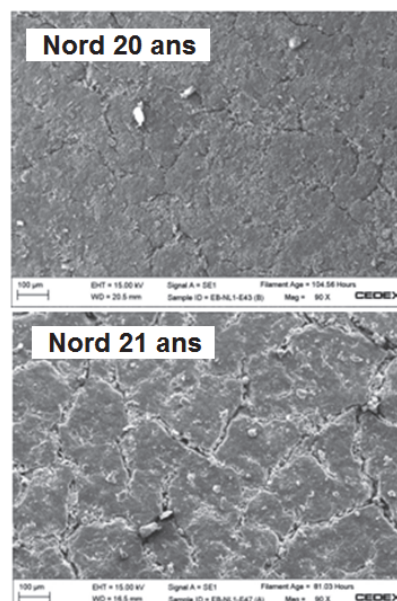


Figure 2. Microphotographies de la GMB à un grossissement de 90.

#### 4.4. Teneurs en additifs de la GMB en EPDM

L'évolution de la teneur en additifs, calculée selon l'équation 1, en fonction du temps d'utilisation de la GMB en EPDM, met en évidence une extraction d'environ 22,8% de composés après 15 ans d'exposition et d'environ 19,7% après 21 ans. Les additifs sont donc consommés au cours du temps. La décroissance semble linéaire comme l'indique la figure 3.

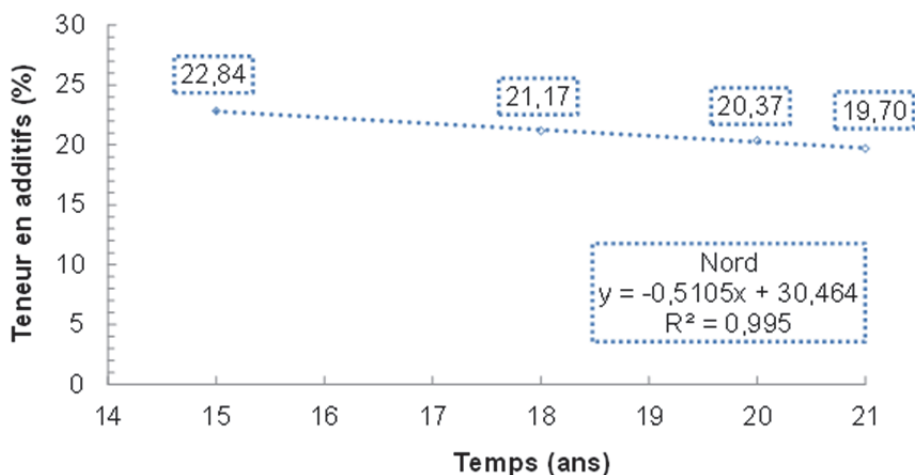


Figure 3. Teneur en additifs extraits avec  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$

#### 4.5. Analyse des additifs par spectrométrie UV

Toutes les solutions d'extraction dans le dichlorométhane avaient une couleur jaune dont l'intensité diminuait avec la durée d'exposition.

Les spectres UV des solutions d'extraction des éprouvettes de GMB vieilles 15, 20 et 21 ans (figure 4) mettent en évidence une absorption entre 260 et 265 nm dont les intensités sont comparables. On peut donc considérer que la quantité de produits extraits est identique pour ces trois âges. En revanche, les spectres de la figure 4 montrent que l'intensité de la bande d'absorption à 270 nm de la solution d'extraction de la GMB de 18 ans est plus faible que celle des autres durées de vieillissement. Ceci montre que pour cette échéance une quantité moins importante de produits a été extraite.

La spectrométrie UV a montré la présence d'additifs et/ou d'impuretés dans le polymère. Ces dernières peuvent en partie être responsables, de la photo-oxydation de l'EPDM (Rezende et al. 1990).

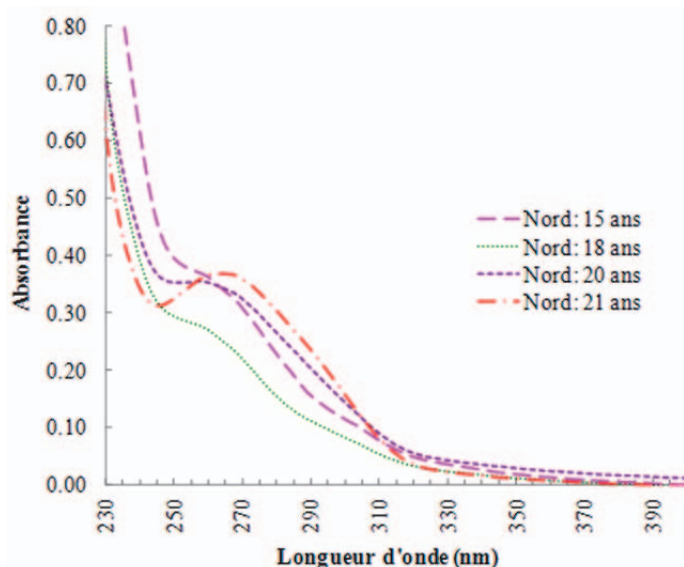


Figure 4. Spectres UV des solutions d'extraction des éprouvettes de GMB prélevées du versant nord du bassin.

#### 4.6. Analyse des additifs par IRTF-ATR

Le spectre IRTF-ATR de l'extrait sec de la solution d'extraction de l'éprouvette de 21 ans est représenté sur la Figure 5. L'attribution des bandes d'absorption est reportée dans le tableau 3. La bande d'absorption entre 1650 et 1800  $\text{cm}^{-1}$ , caractéristique des groupements carbonyles, met en évidence une oxydation des additifs extraits.

La formulation des EPDM contient de nombreuses huiles comme les huiles paraffiniques, naphthéniques et aromatiques (Pistor et al., 2010). La comparaison du spectre IRTF-ATR des produits extraits avec celui d'une huile paraffinique (figure 5) montre que la majorité des produits extraits de la GMB par le dichlorométhane sont des huiles paraffiniques. Bien que seules les huiles aient été identifiées par IRTF-ATR, d'autres additifs comme les activateurs et les accélérateurs de la vulcanisation, antioxydants et/ou chaînes polymériques non réticulées peuvent être extraits par des solvants organiques (Dijkhuis et al., 2009). La spectrométrie IRTF-ATR n'est probablement pas une technique suffisamment sensible pour les mettre en évidence.

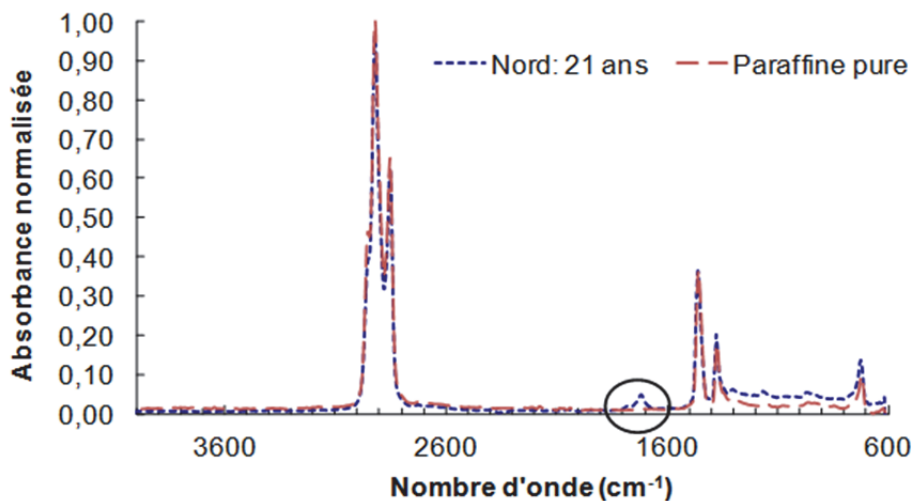


Figure 5. Spectres IRTF-ATR d'une huile de paraffine pure et de l'extrait sec de la solution d'extraction de l'éprouvette de GMB vieillie 21 ans.

Tableau 3. Bandes caractéristiques de l'éprouvette de 21 ans de la GMB d'EPDM.

Nombre d'onde	Groupement chimique
2850–3000	$\nu_{\text{élongation}} \text{CH}_2$ (éthyle) et $\nu_{\text{élongation}} \text{CH}_3$ (méthyle)
1375	$\nu_{\text{balancement}} \text{CH}_3$ (méthyle)
1455	$\nu_{\text{balancement}} \text{CH}_2$ (éthyle)
1650–1800	$\nu \text{C=O}$ (carbonyle)
720	$\nu_{\text{balancement}} \text{CH}_2$ for $(\text{CH}_2)_n$ avec $n \geq 4$

$\nu$  : vibration d'élongation et de balancement

Les huiles paraffiniques sont ajoutées à la formulation des GMB en EPDM pour faciliter la fabrication du matériau et pour lui apporter une certaine flexibilité. Elles jouent donc également un rôle de plastifiants. En fonction de la volatilité des huiles utilisées (les huiles non volatiles sont de meilleurs plastifiants que les huiles volatiles) les caractéristiques mécaniques des GMB peuvent être différentes. Ainsi l'ajout d'huiles non volatiles peut permettre d'assurer une résistance à la rupture constante dans le temps, ce qui est le cas pour la GMB en EPDM du bassin d'El Boquerón étudiée (tableau 2).

L'identification des huiles et de leurs produits d'oxydation permet de dire que la diminution de l'allongement à la rupture de la GMB, mise en évidence au cours du temps (tableau 2), n'est pas uniquement due à l'avancement de la réaction de vulcanisation, mais aussi à la perte d'huiles et/ou à leur dégradation par oxydation. En effet les huiles dégradées sont moins plastifiantes que les huiles d'origine (Paroli et al., 1991).

L'état d'oxydation des huiles extraites des éprouvettes d'EPDM a été évalué en considérant un indice de carbonyle ( $I_{CO}$ ) qui a été calculé par le rapport de la surface de la bande d'absorption des fonctions carbonyles (entre 1650–1800  $cm^{-1}$ ) et la surface de la bande d'absorption des chaînes aliphatiques  $CH_2$  et  $CH_3$  (2850–3000  $cm^{-1}$ ) (équation 2) :

$$I_{CO} (\%) = \frac{\text{Surface de la bande de carbonyle entre } 1650 \text{ et } 1800 \text{ cm}^{-1}}{\sum \text{Surface des bandes d'absorption entre } 2850 \text{ et } 3000 \text{ cm}^{-1}} (100\%) \quad (2)$$

L'évolution de l' $I_{CO}$  des huiles extraites en fonction du temps de vieillissement de la GMB (figure 6) montre une augmentation de leur état d'oxydation entre 15 ans et 18 ans d'exposition. Pour des temps de vieillissement plus longs (20 et 21 ans), on note une diminution de la valeur de l' $I_{CO}$ . L'état d'oxydation maximal des huiles de la GMB de 18 ans, mis en évidence par IRTF-ATR, correspond à la quantité minimale d'AO extraits de la GMB, mis en évidence par spectrométrie UV (figure 4). Ceci nous permet de supposer que les AO protègent les huiles paraffiniques des mécanismes d'oxydation.

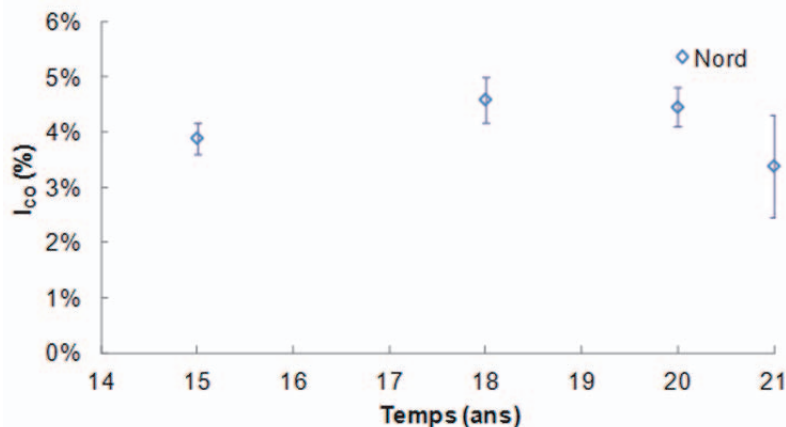


Figure 6. Indices de carbonyle de la GMB d'EPDM de la pente nord du bassin d'El Boquerón.

## 5. Conclusions

- Les caractéristiques macroscopiques de la GMB d'El Boquerón ont changé significativement au cours du temps, spécialement les caractéristiques d'allongement à la rupture, de dureté Shore-A, de résistance mécanique aux poinçonnements dynamique et statique. La raison est que le processus de vulcanisation continue quand la GMB est déjà installée dans le bassin même si le processus d'oxydation peut avoir lieu de manière simultanée dans la GMB.
- Les additifs extraits dans la GMB en EPDM ont été identifiés comme des huiles paraffiniques et de leurs produits d'oxydation. Ajoutées à la formulation d'EPDM, les huiles peuvent jouer un rôle de plastifiants. Cependant elles peuvent être extraites et/ou dégradées. Lorsqu'elles sont dégradées, elles perdent tout ou partie de leur fonction plastifiante. Pour cette raison, on peut considérer que la diminution de l'allongement à la rupture de la GMB au cours du temps n'est pas uniquement due à l'avancement de la réaction de vulcanisation, mais aussi à la perte d'huiles et/ou à leur dégradation par oxydation.
- En considérant que la fonction principale d'une GMB dans un bassin est de garantir son étanchéité, les résultats de mesure de flux inférieurs à  $10^{-6} m^3/m^2/j$  montrent un état satisfaisant des propriétés de la GMB qui garde ses performances hydrauliques après 21 ans d'utilisation.

## 6. Références bibliographiques

- AENOR (2013). EN 495-5. Flexible sheets for waterproofing - Determination of foldability at low temperature - Part 5: Plastic and rubber sheets for roof waterproofing.
- AENOR (2010). EN 1849-2. Flexible sheets for waterproofing - Determination of thickness and mass per unit area - Part 2: Plastic and rubber sheets.
- AENOR (2006). EN 12691. Flexible sheets for waterproofing - Bitumen, plastic and rubber sheets for roof waterproofing - Determination of resistance to impact.



- AENOR (2013). EN 13361. Geosynthetic barriers - Characteristics required for use in the construction of reservoirs and dams.
- AENOR (2013). EN 12316-2. Flexible sheets for waterproofing - Determination of peel resistance of joints - Part 2: Plastic and rubber sheets for roof waterproofing
- AENOR (1996). EN ISO 527-3. Plastics. Determination of tensile properties. Part 3: Test conditions for films and sheets.
- AENOR (2007). EN ISO 12236. Geosynthetics - Static puncture test (CBR test) (ISO 12236:2006)
- AENOR (2011). ISO 7619-1. Rubber, vulcanized or thermoplastic - Determination of indentation hardness -- Part 1: Durometer method (Shore hardness).
- AENOR (2011). UNE 104317. Waterproofing. Plunger range determination before the perforation of the waterproofing synthetic geomembranes for water reservoirs.
- AFNOR (2006). EN 14150. Geosynthetic barriers - Determination of permeability to liquids.
- Baldauf S., Tarnowski C., Weiss B. (2012). Long-term durability assessment: Evaluation of exposed HDPE geomembrane performance after 17 years in service in a water reservoir in Spain, *Eurogeo 5, Valencia, España, 5: pp. 57-61*.
- Blanco M., Aguiar E., Cea J.C., Soriano J., Castillo F., Garcia F., Crespo M. (2008). Comportamiento de la geomembrana de etileno-propileno-monómero diénico (EPDM) empleadas en la impermeabilización de balsas. *Segundo Congreso Nacional de Impermeabilización: Edificación y Obra Pública e Internacional sobre Proyecto, Construcción e Impermeabilización de Balsas. Palma de Mallorca: 289-298. Asociación Española de la Impermeabilización y Centro de Estudios y Experimentación de Obras Públicas (en español)*.
- Blanco M., Castillo F., Soriano J., Noval A.M., Touze-Foltz N., Pargada L., Rico G., Aguiar E. (2012a). Comparative study of three different kinds of geomembranes (PVC-P, HDPE, EPDM) used in the waterproofing of reservoirs, *in Blanco et al. (Eds.) Eurogeo5, Ed. R. B. Servicios Editoriales, S. L.: Vol. 2: 46-54 (electronic proceedings) Vol. 1: pp. 256-264 (printed volumes). Valencia, septiembre*.
- Blanco M., Soriano J., Leiro A., Noval A.M., Aguiar E., Vara T., Rico G., Pargada L. (2012b). Twenty year monitoring the waterproofing of “Barranco de Benijos” reservoir., *in Blanco et al. (Eds.) Eurogeo5, Ed. R. B. Servicios Editoriales, S. L.: Vol. 2: pp. 46-54 (electronic proceedings) Vol. 1: pp. 256-264 (printed volumes). Valencia, septiembre*.
- Blanco M., Touze-Foltz N., Amat B., Castillo F., Aguiar E. (2013). Comportement d'une géomembrane EPDM 18 ans après son installation dans la retenue d'El Boqueron (Tenerife, Espagne). *Actes, 9èmes Rencontres Géosynthétiques. Dijon*.
- Carreira T., Tanghe H. (2008). Durability of PVC-P geomembranes in hydraulic structures. *Proceedings Eurogeo 4, Edinburg, 9 pages*.
- Cea J.C. de, Asanza E., Blanco M. (2003). Face Protection: Geomembranes lining vs. paint coating. *Proc. 21 International Congress on Large Dams. Montreal*.
- Delor-Jestin F., Lacoste J., Barrois-Oudin N., Cardinet C., Lemaire J. (2000). Photo-thermal and natural ageing of ethylene-propylene-diene monomer (EPDM) rubber used in automotive applications. Influence of carbon black, crosslinking and stabilizing agents, *Polymer Degradation and Stability, Volume 67, Issue 3, pp. 469-477*.
- De Paoli M.A., Geuskens G. (1988). The photo-oxidation of EPDM rubber: Part I—Kinetics of oxygen consumption, *Polymer Degradation and Stability, Volume 21, Issue 3, pp. 277-283*.
- Diaby M., Sablier M. Le Negrate A., El Fassi M., Bocquet J. (2009). Understanding carbonaceous deposit formation resultion from engine oil degradation. *Carbon 47, pp. 355-366*.
- Dijkhuis K.A.J., Noordermeer J.W.M., Dierkes W.K. (2009). The relationship between crosslink system, network structure and material properties of carbon black reinforced EPDM. *European Polymer Journal 45, pp. 3302-3312*.
- Girard H., Poulain D., Benneton J.-P., Fayoux D. (2002). Durability of PVC-P geomembranes used in hydraulic structures: feedback on experience. *Proceedings 7th International Conference on Geosynthetics, Nice, Vol. 2, pp. 709-712*.
- International Commission on Large Dams. (1991) *Watertight geomembranes for dams. State of the Art Bulletin ICOLD N° 78, Paris*.
- Koerner R.M., Hsuan Y.G., Koerner G.R. (2005). GRI White Paper #6 on Geomembrane Lifetime Prediction: Unexposed and Exposed Conditions. *Geosynthetic Institute. Folsom, PA, USA*.
- Kumar A., Commereuc S., Verney V. (2004). Ageing of elastomers: a molecular approach based on rheological characterization. *Polymer Degradation and Stability, pp. 751-757*.
- Lambert S., Touze-Foltz N. (2000). A test for measuring permeability of geomembranes. *Proceedings Eurogeo 2, Bologna, Italy, 10 pages*.

- Newman E.J., Stark T.D., Rohe F.P. (2002). Analysis of thirty year old PVC geomembrane in the aquacultural industry. *Proceedings 7th International Conference on geosynthetics, Nice, Vol. 4, pp. 1509-1512.*
- Ning N., Ma Q., Zhang Y., Zhang L., Wu H., Tian M. (2014). Enhanced thermo-oxidative aging resistance of EPDM at high temperature using synergic antioxidants. *Polymer Degradation and Stability (accepted manuscript).*
- Paroli R., Dutt O., Delgado A., Mech M.N. (1991). Characterization of ethylene-propylene diene monomer (EPDM) roofing membranes using thermogravimetry and dynamic mechanical analysis. *Thermochimica Acta, 182, pp. 303-317.*
- Pistor V., Ornaghi F.G., Fiorio R., Zattera A.J. (2010). Thermal characterization of oil extracted from ethylene-propylene-diene terpolymer residues (EPDM-r). *Thermochimica Acta, 510, pp. 93-96.*
- Rezende E., Juliano V.F., Guzzo M., Kascheres C., De Paoli M.A. (1990). The photo-oxidation of EPDM rubber: Part II—The photo-initiation process, *Polymer Degradation and Stability, Volume 28, Issue 3, pp. 235-248.*
- Soriano J., Blanco M., García M. A., Aguiar E., Leiro A., Rubín de Célix M., Mateo B., Burgos J. (2012). Optical and scanning electron microscopy as advanced analysis methods to determine the condition of geosynthetic geomembranes, in Blanco et al. (Eds.) *Eurogeo5, Ed. R. B. Servicios Editoriales, S. L.: Vol. 2: pp. 46-54 (electronic proceedings) Vol. 1: pp. 256-264 (printed volumes). Valencia, septiembre.*