

DURABILITÉ DES GÉOMEMBRANES EPDM – ESTIMATION DE LA DURÉE DE VIE AVEC LA MÉTHODE DE HAUTE PRESSION EN AUTOCLAVE

DURABILITY OF EPDM GEOMEMBRANES - LIFETIME ESTIMATION BY USING HIGH PRESSURE AUTOCLAVE TEST METHOD

A Armani¹), H Zanzinger¹), A Monami¹), B Amat²)

1 SKZ - German Plastics Center, Wuerzburg, Allemagne

2 Firestone Building Products EMEA, Zaventem, Belgique

RÉSUMÉ – Les essais de vieillissement en étuve des géomembranes peuvent prendre parfois plusieurs années. Dans le cas du test à haute pression en autoclave (HPAT), les temps de test sont plus courts, car le vieillissement thermo-oxydatif est accéléré en augmentant la température et la concentration en oxygène. Une géomembrane en polymère EPDM a été testée par HPAT en combinant 3 températures (75 °C, 80 °C et 85 °C) et 3 pressions d'oxygène (5 bar, 10 bar et 51 bar). Le vieillissement a été suivi par des tests de traction et des mesures de pression d'oxygène. En prenant comme critère de fin de vie théorique 75 % de la résistance à la traction résiduelle et en considérant un modèle d'extrapolation 3D basé sur la loi d'Arrhenius, il a été estimé une durée de vie d'environ 360 ans à 40 °C à la pression atmosphérique normale.

Mots-clés : Durabilité, géomembrane, EPDM, autoclave, oxydation.

ABSTRACT – Artificial ageing of modern polymers in conventional ovens can take many years. In high-pressure autoclave test (HPAT), tests are much faster as thermo-oxidative ageing is caused by elevated temperature and by elevated oxygen availability. An EPDM geomembrane was submitted to thermo-oxidative ageing in high pressure autoclaves (HPA) at 3 temperatures (75 °C, 80 °C and 85 °C) and 3 oxygen pressures (5 bar, 10 bar and 51 bar). During exposure in HPAT the oxidation progress was monitored via tensile tests and oxygen pressure measurements. Based on 75 % residual tensile strength as theoretical failure criteria and Arrhenius based 3D extrapolation model, a service life of about 360 years at 40 °C and atmospheric pressure was estimated.

Keywords: Durability, geomembrane, EPDM, autoclave, oxidation.

1. Introduction

Le laboratoire SKZ (Süddeutsches Kunststoff Zentrum - Centre de plastique d'Allemagne du Sud) est expérimenté dans la réalisation de tests de vieillissement par haute pression en autoclave (HPA) sur des produits en polyéthylène (PE), polypropylène (PP) et alcool polyvinylique (PVA) depuis plus d'une dizaine d'années. Jusqu'ici, aucune géomembrane à base de polymère EPDM n'avait été soumise à un test de HPA. Le vieillissement par HPA se fait sous pression d'oxygène et à température élevée.

La connaissance de la résistance à la thermo-oxydation des membranes d'étanchéité en EPDM pour toitures repose principalement sur des tests de vieillissement classiques en étuve. Par exemple, entre 1999 et 2004, une étude a été menée par le SKZ à la demande du WDK (Wirtschaftsverband Deutsche Kautschukindustrie – groupement économique de l'industrie du caoutchouc allemande) et de la VESP (Vereniging EPDM Systeem Producenten Benelux – l'association des fabricants de systèmes d'étanchéité EPDM du Bénélux). Les tests de vieillissement ont été réalisés sur des membranes de toitures neuves ou déjà installées depuis plusieurs années. Les tests ont duré plusieurs années avec, pour résultat, une durée de vie estimée supérieure à 50 ans sous des conditions météorologiques normales en Europe de l'Ouest. Il existe également un important retour d'expérience sur le processus de vieillissement de géomembranes EPDM installées depuis plus de nombreuses années dans des réservoirs d'irrigation en Espagne (Blanco et al., 2011a ; 2011b ; 2014).

En comparaison avec les tests de vieillissement en étuve, dans cette étude, la durée de test la plus longue, dans les conditions de tests les moins exigeantes (75 °C / 5 bar), n'a pas dépassé 8 mois. Dans les conditions les plus exigeantes, le test a duré moins d'un mois.

Le polymère EPDM est un élastomère synthétique qui se caractérise par une chaîne carbonée principale saturée avec d'excellentes propriétés de résistance à l'ozone (Ciullo et Hewitt, 1999), à la chaleur (Ciullo et Hewitt, 1999) et aux conditions climatiques (Koerner et al., 2016). Durant le processus

de vulcanisation, les chaînes polymériques réticulent pour former un réseau 3D qui procure l'élasticité et la souplesse de la géomembrane EPDM.

Les géomembranes EPDM ont une très bonne résistance aux UV, grâce à l'importante proportion de noir de carbone (plus de 25 %) dans leur composition. Ceci explique leur large utilisation en conditions exposées ou couvertes dans un grand nombre d'applications agricoles, industrielles et environnementales.

2. Conditions expérimentales

Une géomembrane EPDM lisse, noire, d'une épaisseur de 1,1 mm a été soumise à un programme de tests avec cinq conditions de tests de HPA différentes. Les géomembranes EPDM sont essentiellement composées des éléments suivants : polymère EPDM, noir de carbone, argile, huiles de process et agents de vulcanisation.

La méthode de test a suivi la norme EN ISO 13438, méthode C. Les échantillons ont été immergés dans un autoclave dans une solution aqueuse de NaHCO_3 ($C = 0,01 \text{ mol/l}$) à pH 10 (Figure 1). La solution a été mélangée en continu. Le test de HPA a été réalisé à 3 températures différentes (75 °C, 80 °C et 85 °C) avec une pression d'oxygène constante de 5 bar et à 3 pressions d'oxygènes différentes (5 bar, 10 bar et 51 bar) avec une température constante de 80 °C. Conformément à la norme EN ISO 13438, cinq échantillons ont été immergés dans la solution aqueuse pendant 24 h à pression atmosphérique normale à $(85 \pm 1) \text{ °C}$, $(80 \pm 1) \text{ °C}$ et $(75 \pm 1) \text{ °C}$ pour servir de référence.

Après des intervalles de temps définis, les échantillons destinés aux tests de traction ont été retirés de l'autoclave et testés conformément à la norme EN 12311-2. Cinq échantillons ont été testés en sens production et en sens travers à une vitesse de 100 mm/min, avec un écartement initial de 80 mm en utilisant un extensomètre optique.

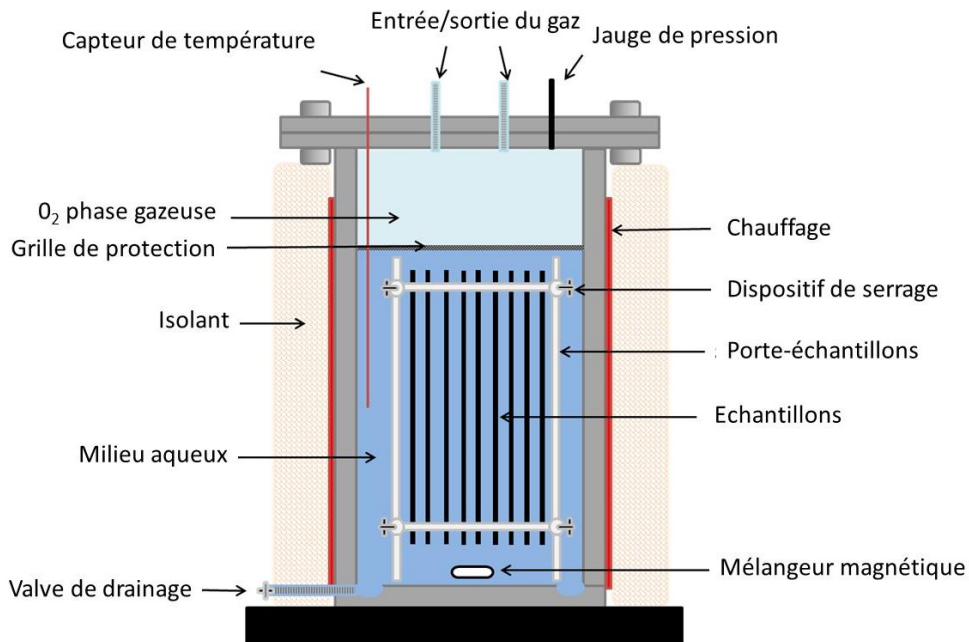


Figure 1. Schéma d'un autoclave haute pression (HPA).

Avant la réalisation des tests de traction, tous les échantillons (y compris les échantillons de référence) ont été séchés conformément à la norme EN 14415 (max. 96 h à 50 °C).

Par ailleurs, l'évolution de la pression d'oxygène dans l'autoclave a été enregistrée en continu. Au fur et à mesure de la consommation d'oxygène, de l'oxygène a été réintroduit dans l'autoclave de telle sorte à avoir une pression constante tout au long du test.

3. Résultats du test et interprétation

3.1 Tests de HPA à différentes températures avec une pression d'oxygène de 5 bar

La Figure 2 illustre sous forme graphique l'évolution dans le temps de la résistance à la traction résiduelle. Les échantillons ont été exposés à 3 températures différentes (75 °C, 80 °C et 85 °C), avec une pression d'oxygène maintenue constante à 5 bar.

Pendant le test, et contrairement à ce qui est attendu lors d'un vieillissement naturel ou en étuve, il a été observé que la résistance à la traction à la rupture baisse plus rapidement que l'allongement à la rupture. Il a donc été décidé d'utiliser la résistance à la traction comme indicateur de l'évolution du test. Les tests étaient arrêtés dès que les échantillons avaient perdu plus de 50 % de leur résistance à la traction initiale.

Il a été considéré comme critère théorique de fin de vie, une contrainte de traction résiduelle à la rupture de 75 % par rapport aux échantillons de contrôle. Afin de déterminer à quel moment la contrainte de traction résiduelle de 75 % est atteinte, un ajustement exponentiel a été appliqué pour chaque condition de test (Figure 2). Comme on pouvait s'y attendre, plus la température est élevée, plus la contrainte résiduelle de 75 % est atteinte rapidement.

L'allongement à la rupture diminue également dans le temps en fonction de la température (Figure 3) mais de manière plus lente que la contrainte résiduelle à la rupture.

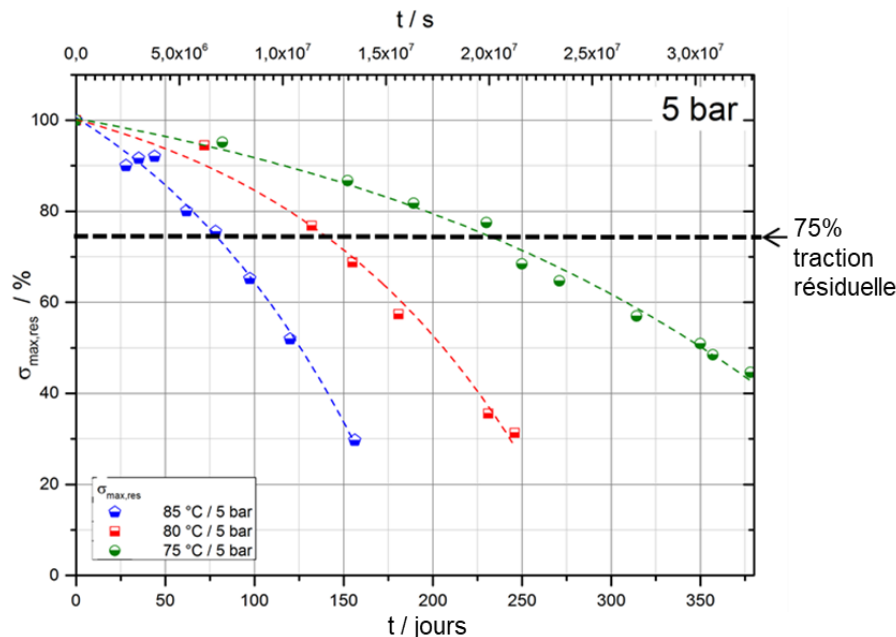


Figure 2. Test de HPA - Évolution de la résistance à la traction résiduelle en fonction du temps à une pression d'oxygène de 5 bar et à des températures de test de 85 °C, 80 °C et 75 °C.

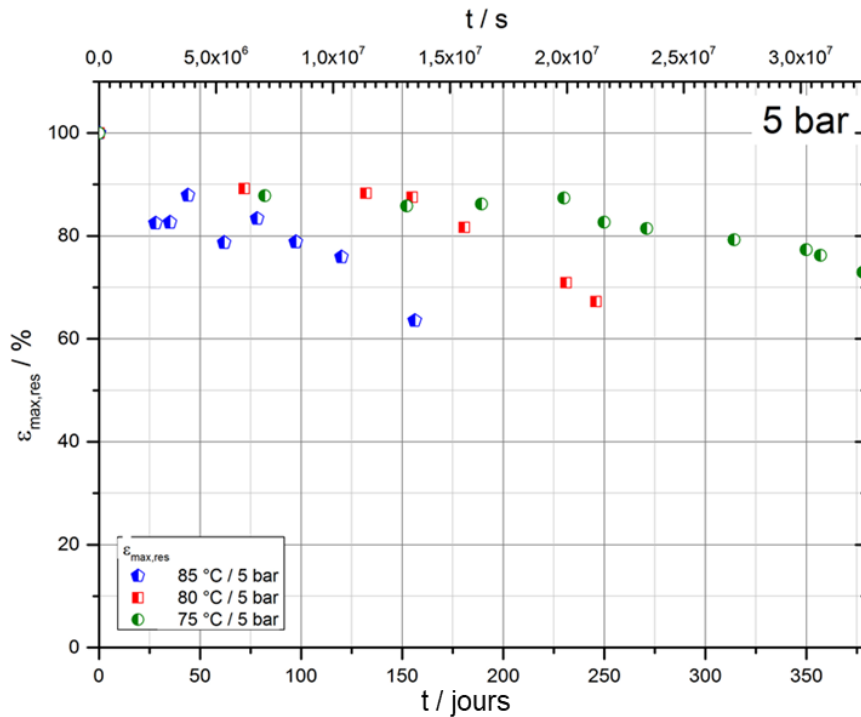


Figure 3. Test de HPA - Évolution de l'allongement à la rupture résiduelle en fonction du temps à une pression d'oxygène de 5 bar et à des températures de test de 85 °C, 80 °C et 75 °C.

Le Tableau 1 reprend les temps d'essais nécessaires pour atteindre 75 % de la contrainte résiduelle à la rupture (fin de vie théorique de la géomembrane) par rapport aux spécimens de contrôle et dans les différentes conditions de tests.

Tableau 1. Temps mesuré pour atteindre la fin de vie à une pression d'oxygène de 5 bar et différentes températures.

Conditions du test	Unité	Durée de vie basée sur 75 % $\sigma_{\max, \text{res}}$
à 85 °C / 5 bar $p(\text{O}_2)$	jour	77
à 80 °C / 5 bar $p(\text{O}_2)$	jour	138
à 75 °C / 5 bar $p(\text{O}_2)$	jour	229

L'extrapolation selon la loi d'Arrhenius a été appliquée sur la base des résultats obtenus (Figure 4). On observe que les différents points, qui correspondent au temps (logarithmique) nécessaire pour atteindre 25 % de perte de traction pour chaque température testée, sont alignés. Ceci est une condition nécessaire pour estimer la durée de vie théorique de la géomembrane à une pression d'oxygène de 5 bar et à une température de service.

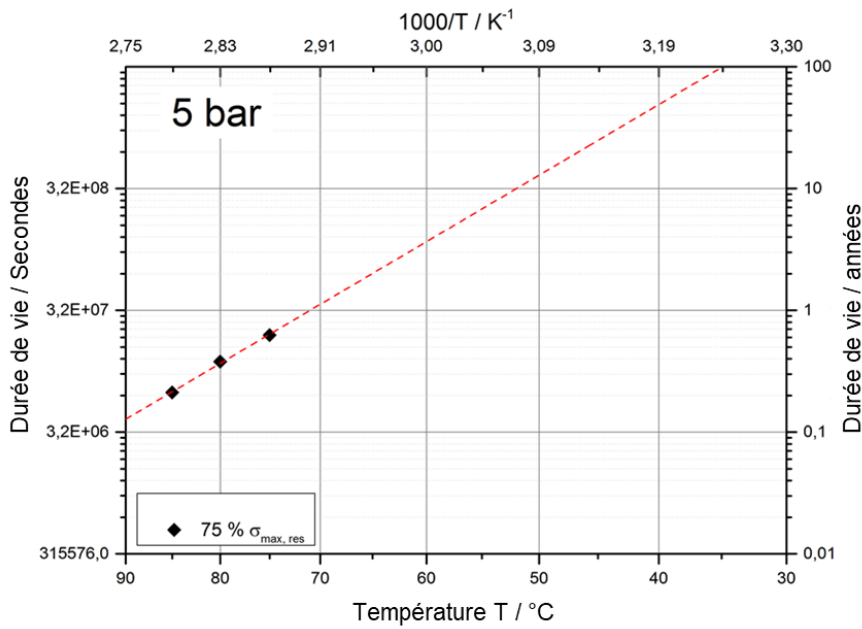


Figure 4. Extrapolation caractéristique selon la loi d'Arrhenius des durées de fin de vie basées sur 75 % de $\sigma_{max,res}$ à une pression d'oxygène de 5 bar, en fonction de la température.

3.2 Tests de HPA à différentes pressions d'oxygène et à 80 °C

La Figure 5 illustre sous forme de graphique l'évolution dans le temps de la résistance à la traction résiduelle pour chaque pression testée. Les échantillons ont été exposés à des pressions d'oxygène de 5 bar, 10 bar et 51 bar, avec une température constante de 80 °C. Afin de déterminer à quel moment la contrainte de traction résiduelle de 75 % est atteinte, un ajustement exponentiel a également été appliqué. Plus la pression d'oxygène est élevée, plus les durées de test sont courtes pour atteindre la contrainte résiduelle de 75 %. Là aussi, les contraintes résiduelles à la rupture diminuent plus rapidement que les allongements à la rupture résiduelles (Figure 6).

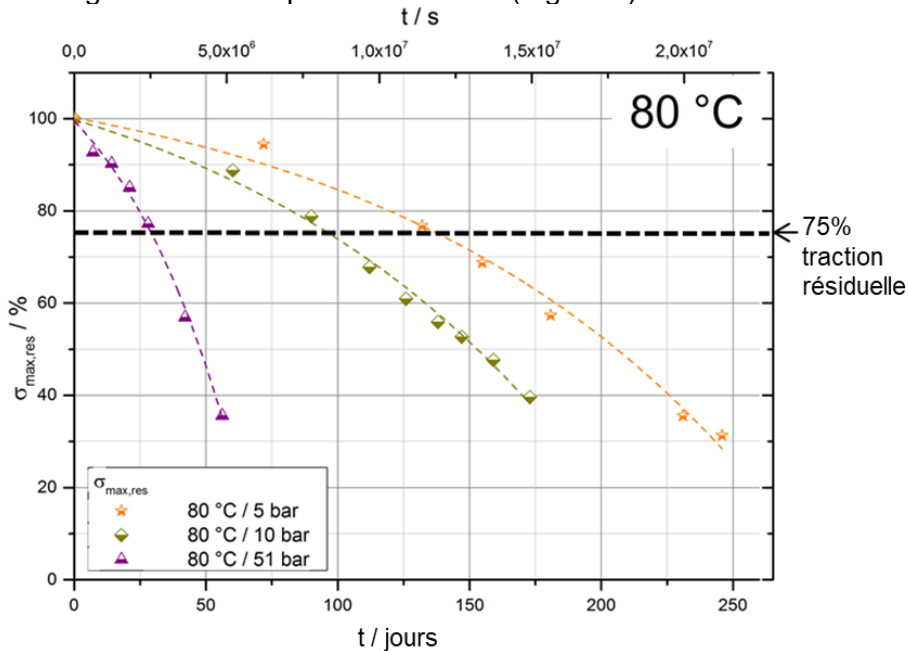


Figure 5. Test de HPA - Évolution de la résistance à la traction résiduelle en fonction du temps, à une température de test de 80 °C et à des pressions d'oxygène de 51 bar, 10 bar et 5 bar.

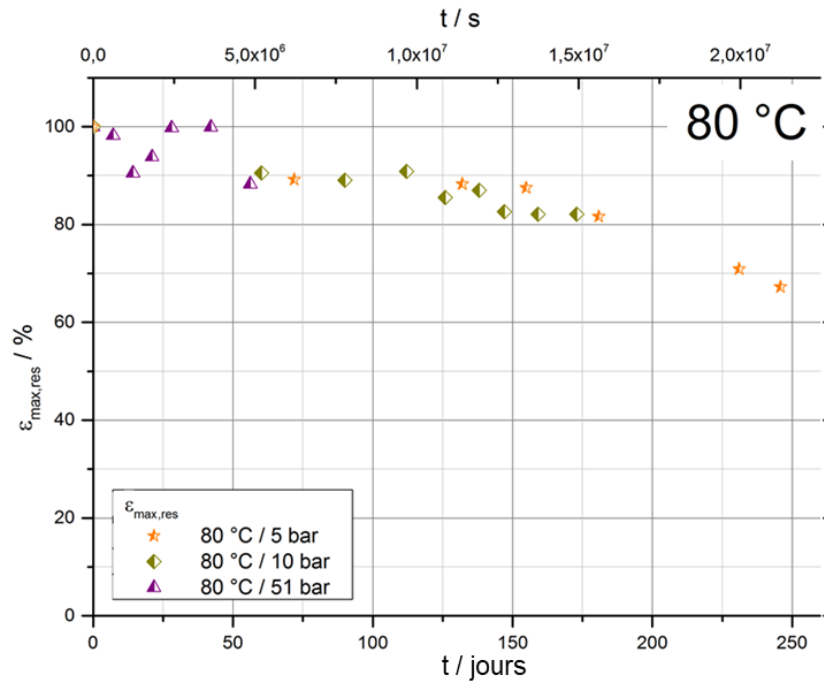


Figure 6. Test de HPA - Évolution de l'allongement à la rupture résiduelle en fonction du temps à une température de test de 80°C et des pressions d'oxygène de 51 bar, 10 bar et 5 bar.

Les temps nécessaires pour atteindre la fin de vie (75 % $\sigma_{\max, \text{res}}$) sur la base d'un test de HPA à 80 °C et à des pressions d'oxygène de 51 bar, 10 bar et 5 bar sont repris dans le Tableau 2.

La Figure 7 montre l'extrapolation double logarithmique du temps en fonction des concentrations en oxygène dissout. Les points reprennent le temps nécessaire pour atteindre 25 % de perte de traction pour chaque pression testée à une température de 80 °C. On observe que les points sont alignés, ce qui est une condition nécessaire pour estimer la durée de vie à une température de 80 °C et à la pression atmosphérique normale.

Durant le test de HPA, l'échantillon n'est pas en contact direct avec l'oxygène gazeux, mais entouré d'une solution aqueuse. Le volume d'oxygène dissout dépend de la pression d'oxygène exercée dans l'autoclave et de la température de la solution. L'augmentation de la température augmente la solubilité de l'oxygène. L'estimation de la concentration d'oxygène dissout dans l'eau en fonction de la température et de la pression d'oxygène a été réalisée en suivant un modèle thermodynamique validé par des conditions expérimentales (Geng et Duan, 2010). Ces valeurs ont été réduites à la plage de paramètres applicables ($p \leq 51$ bar et $0 \text{ °C} \leq T \leq 90 \text{ °C}$) et ajustées en fonction. Sur la base de ce modèle, il est possible de calculer l'oxygène dissout dans toutes les conditions de température et de pression utilisées dans cette étude. Pour des pressions inférieures à 1 bar, les équations de Battino s'appliquent (Battino et al., 1983).

Tableau 2. Temps mesuré pour atteindre la fin de vie à 80 °C et à différentes pressions d'oxygène.

Conditions de test	Unité	Durée de vie basée sur 75 % $\sigma_{\max, \text{res}}$
à 80 °C / 51 bar p(O ₂)	jour	29
à 80 °C / 10 bar p(O ₂)	jour	97
à 80 °C / 5 bar p(O ₂)	jour	138

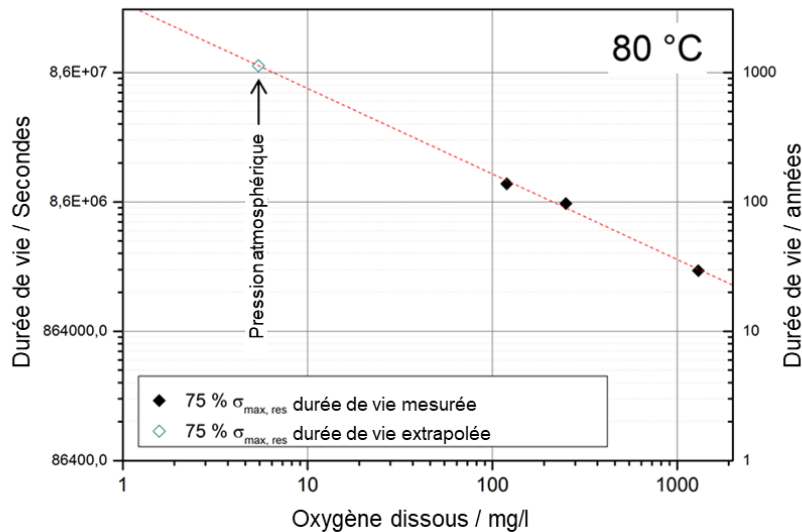


Figure 7. Extrapolation double logarithmique des durées de fin de vie sur la base de 75 % $\sigma_{max,res}$ à 80 °C.

3.3 Extrapolation aux conditions d'exploitation

Un graphique 3D a été généré sur la base des extrapolations déjà illustrées dans les Figures 4 et 7. Par conséquent, les deux extrapolations – par rapport à la température et la pression d'oxygène / oxygène dissous – ont été effectuées simultanément (Figure 8). Le temps est tracé logarithmiquement par rapport à l'oxygène dissous (également tracé logarithmiquement) et la température inversée (caractéristique d'Arrhenius). Il en résulte un ajustement en forme de plan incliné offrant la possibilité de faire une estimation de la durée de vie de la géomembrane en conditions de service.

L'extrapolation 3D permet d'estimer la durée de vie sous différentes conditions de température et de pression d'oxygène. Dans la plupart des applications, la pression d'oxygène correspond à la pression atmosphérique. Les températures moyennes en exploitation peuvent fluctuer fortement. Dans des conditions exposées, on suppose que les températures moyennes en exploitation, sous des conditions climatiques en Europe de l'Ouest, avoisinent les 40 °C (conclusions de l'étude SKZ mentionnée au chapitre 1). Pour une géomembrane couverte, par exemple sous 1,0 m du sol, la température moyenne en exploitation sera probablement très inférieure et donc la durée de vie prévue plus longue.

En règle générale, les extrapolations sont réalisées dans une fourchette de 40 °C maximum en-dessous de la température de test. Par conséquent, les extrapolations aux conditions d'exploitation ont été faites à 40 °C et 50 °C et à une pression atmosphérique de 0,21 bar $p(O_2)$. Le Tableau 3 présente les résultats sous ces conditions. En fonction des températures, respectivement 50°C et 40°C, la durée de vie supposée se situe entre 100 et 360 ans.

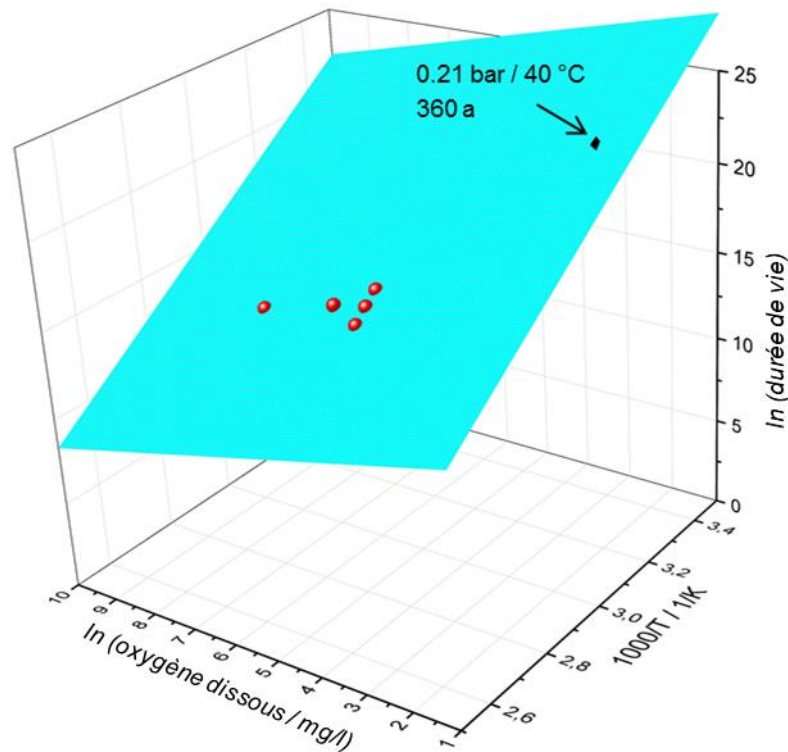


Figure 8. Extrapolation 3D de la durée de vie basée sur 75 % $\sigma_{\max, \text{res}}$. Les cinq boules rouges situent les fins de vie mesurées dans les conditions des tests réalisés. Le losange noir correspond à la durée de vie extrapolée sous conditions d'exploitation.

Le Tableau 3 représente l'extrapolation des durées de vie à des températures de service de 40 °C et 50 °C en prenant comme critère de fin de vie des contraintes résiduelles à la rupture de 75 %.

Tableau 3. Extrapolation des temps d'exploitation

Conditions d'exploitation	Unité	Durée de vie en exploitation basée sur 75 %	
		$\sigma_{\max, \text{res}}$	
40 °C / pression atmosphérique	ans	360	
50 °C / pression atmosphérique	ans	100	

4. Consommation d'oxygène

Dans cette étude portant sur les géomembranes EPDM, il a été observé que la pression d'oxygène et les propriétés mécaniques diminuent légèrement, mais de manière constante dès le début des essais. La diminution théorique de la pression d'oxygène est représentée dans le graphique situé à droite de la Figure 9. La courbe réelle de pression se présente différemment, puisque des réajustements réguliers de la pression d'oxygène ont été nécessaires pour maintenir une concentration d'oxygène constante pendant toute la durée du test. Ceci signifie que de l'oxygène était consommé en continu durant les essais de vieillissement artificiel.

L'interprétation qui s'impose est que la dégradation des géomembranes EPDM sous des conditions thermo-oxydatives est un processus continu et qu'il ne faut pas s'attendre à des changements soudains des propriétés mécaniques. Ceci est certainement dû au fait que la composition de membranes EPDM ne contient pas d'antioxydants.

Les résultats obtenus avec d'autres tests de HPA sur des produits stabilisés avec des agents phénoliques, par exemple des tuyaux en plastique en polyéthylène haute densité (PEHD) (Battino et al., 1983 ; Martin et Zanzinger, 2018) ou des géotextiles en polypropylène (PP) (Hausmann et al., 2016) confirment que la pression d'oxygène et les propriétés mécaniques restent pratiquement constantes pendant la majorité de la durée du test. Tout à la fin de la période de test, la pression d'oxygène chute et les propriétés mécaniques se dégradent rapidement. Le graphique situé à gauche de la Figure 9 illustre

la baisse théorique de la pression d'oxygène pour un plastique PE ou PP stabilisé avec un agent phénolique.

L'oxydation d'échantillons de PE et PP stabilisés avec des agents phénoliques est un processus en trois étapes (Hsuan et Koerner, 2016 ; Hsuan et Li, 2005). Lors du processus d'oxydation d'échantillons de PE et PP stabilisés, le stabilisateur phénolique est consommé en premier (première étape), s'ensuit alors une étape d'induction (deuxième étape), puis une troisième étape avec la diminution des propriétés mécaniques.

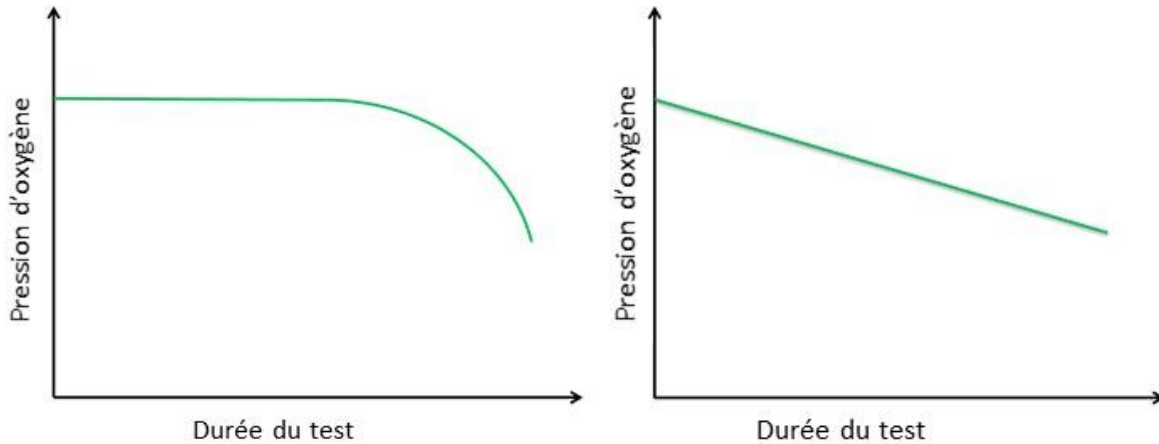


Figure 9. Schéma de la baisse de la pression d'oxygène durant le test de HPA : À gauche : échantillon PE ou PP stabilisé avec un agent phénolique. À droite : échantillon EPDM

5. Processus de dégradation des polymères EPDM

Des échantillons soumis à un vieillissement conventionnel en étuve ou prélevés sur d'anciennes infrastructures (réservoirs d'irrigation) montrent que l'allongement à la rupture tend à diminuer au fil du temps tandis que la résistance à la traction à la rupture reste plutôt stable (Blanco et al., 2014). Cette évolution des propriétés mécaniques s'explique par le fait que, dans le cas de l'EPDM, durant le phénomène d'oxydation (induit par l'exposition à la température et aux UV), les réactions de combinaison des chaînes carbonées (réticulation) prévalent sur la réaction de clivage de la chaîne carbonée principale (Kumar et al., 2004). En conséquence, on observe une baisse de la mobilité moléculaire et une augmentation de la masse moléculaire (Kumar et al., 2004). Ces réactions sont similaires au processus de vulcanisation lors de la production d'une membrane EPDM. Ceci est une des raisons pour lesquelles les géomembranes EPDM peuvent se passer d'antioxydants dans leur formule.

En revanche, dans le cas d'un test HPA, la diminution de l'allongement à la rupture survient à un rythme beaucoup plus lent que la diminution de la résistance à la traction à la rupture. Cette différence est plus accentuée dans le cas d'une augmentation de la pression d'oxygène que dans celui d'une augmentation de la température. Cette évolution des propriétés mécaniques peut s'expliquer par le fait que, à une pression d'oxygène élevée, l'oxydation du polymère est beaucoup plus importante et les réactions de réticulation ne prévalent plus sur les réactions de clivage des chaînes carbonées principales. De ce fait, la résistance à la traction de la membrane est directement affectée et diminue beaucoup plus rapidement qu'en cas d'exposition à une pression d'oxygène normale. Le test de HPA accélère des réactions chimiques qui se produiraient à un rythme très lent dans des conditions réelles sur site et permet ainsi de donner une estimation de la durée de vie de la membrane après une durée de test nettement plus courte comparée à d'autres tests de vieillissement.

6. Conclusions

Une géomembrane EPDM a été soumise à un test de vieillissement thermo-oxydant dans un autoclave haute pression (HPA) à des températures de 75 °C, 80 °C et 85 °C et à des pressions d'oxygène élevées (5 bar, 10 bar et 51 bar). La progression du vieillissement accéléré était surveillée pendant l'exposition au test de HPA via des essais de traction et l'enregistrement de la pression d'oxygène. La résistance à la traction diminue de manière continue au cours de l'exposition. Cette diminution est

d'autant plus rapide que la température et/ou la pression d'oxygène sont élevées. En prenant comme critère de fin de vie théorique 75 % de résistance résiduelle à la traction et à partir d'un modèle d'extrapolation 3D basé sur la loi d'Arrhenius, la durée de vie théorique à pression atmosphérique normale et pour une température de service a été estimée.

Cette étude montre que la méthode de test HPA pour accélérer artificiellement le processus de vieillissement fournit des estimations fiables de durée de vie dans des temps de tests très courts. Il en résulte une estimation de durée de vie théorique de 100 ans et de 360 ans, à des températures d'exploitation moyennes de respectivement 50 °C et 40 °C pour la géomembrane EPDM testée en conditions oxydatives. Il semblerait que la géomembrane EPDM ait consommé les molécules d'oxygène dissoutes dès le début de son exposition. Les propriétés mécaniques évoluent graduellement, en raison de la dégradation des chaînes, et aucune défaillance soudaine de l'EPDM à la fin de la durée de vie n'est à prévoir.

Il est important de noter que cette estimation de la durée de vie théorique par vieillissement artificiel ne prend en compte que le processus de thermo-oxydation. Dans les conditions réelles d'utilisation, le vieillissement résulte de la combinaison de différentes contraintes environnementales comme la température, les UV, la lixiviation, les contraintes mécaniques et chimiques...

7. Références

- Battino R, Rettich T., Tominaga T. (1983). Journal of Physical and Chemical Reference Data The solubility of Oxygen and Ozone in Liquids 12 163-178
- Blanco M., Aguiar E., Castillo F., Soriano J., Noval A., Touze-Foltz N., Pargada L., Rico G., Aguiar E. (2011). Comparative study of three different kinds of géomembranes (PVC-P, HDPE, EPDM). 5th European Geosynthetics Congress 2 25 030 Besancon
- Blanco M., Aguiar E., García F., Vara T., Soriano J., Castillo F. (2011). État de la géomembrane en EPDM de la retenue d' "El Golfo" dans l'île d'El Hierro (Îles Canaries). Proc. 8eme Rencontres Géosynthétiques 283-293. Tours
- Blanco M, Aguiar E., Castillo F., Touze-Foltz N., Aguiar E., Amat B. (2014). Behaviour of EPDM geomembrane 18 years after its installation in a water reservoir. 10th International Conference on Geosynthetics, Berlin
- Ciullo P., Hewitt N. (1999). The Rubber formulary, Compounding materials, antiozonant 13, 47
- Geng M., Duan Z. (2010). Prediction of oxygen solubility in pure water and brines up to high temperatures and pressures. Geochimica et Cosmochimica Acta, 74 5631-5640
- Hausmann S., Zanzinger H., MacKenzie C., Els C. (2016). Accelerated ageing of polypropylene geotextiles in autoclaves at elevated temperature and oxygen pressure. EuroGeo6, 6th European Geosynthetics Congress, 25-28 September 2016, Ljubljana, Slovenia
- Hsuan Y. G., Koerner R. M. (1998). Antioxidant depletion lifetime in high density polyethylene geomembranes. Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering 124 532-541
- Hsuan Y. G., Li M. (2005). Temperature and pressure effects on the oxidation of high-density polyethylene geogrids, Geotextiles and Geomembranes 23 55-75
- Koerner R. M., Hsuan Y. G., Koerner G. R. (2016). Lifetime predictions of exposed geotextiles and geomembranes, Geo-Americas, Miami Beach, USA
- Martin A., Zanzinger H. (2018). Comparative study: Oven tests and high-pressure autoclave tests (HPAT) on one commercially available PE-HD material. 11th International conference on Geosynthetics, Seoul, Korea
- Kumar A., Commereuc S., Verney V. (2004). Ageing of elastomers: a molecular approach based on rheological characterization Polymer Degradation and Stability 751-757
- Zanzinger H., Engelsing K., Hausmann S. (2014). Durability of polyethylene geopipes for landfill applications after several years in service. 10th International conference on Geosynthetics, Berlin, Germany, 21-25 September 2014, 8p