

DURABILITÉ DES GÉOTEXTILES ARAMIDES EN MILIEU ALCALIN : RECHERCHE D'INDICATEURS DE VIEILLISSEMENT

G. DEROMBISE* - L. VOUYOVITCH VAN SCHOORS* - P. DAVIES**

***Laboratoire Central des Ponts et Chaussées, 58, boulevard Lefebvre, 75732 Paris cedex 15**

****IFREMER, Centre de Brest BP 70, 29280 Plouzané**

1. INTRODUCTION

Il y a encore quelques années, les géotextiles à base de fibres polyéthylène téréphthalate étaient, du fait de leurs bonnes propriétés mécaniques, largement utilisées pour le renforcement des sols alcalins (sols traités à la chaux ; au voisinage de la peau superficielle de béton durci...). Compte-tenu de leur vieillissement prématûr dans ces conditions, il est maintenant établi d'exclure l'emploi de cette nature de polymère dans les sols où le pH est supérieur à 12. Des solutions de remplacement telles que les fibres polyaramides, utilisées depuis une dizaine d'année pour le renforcement des sols, ont donc été envisagées. Un géotextile bi-module, composé à la fois de câbles polyaramides et polypropylène, a déjà été employé pour le renforcement des remblais et de la structure de chaussée de la déviation de Meaux [1]. Le géotextile de renfort est destiné à limiter les déformations en surface occasionnées lors d'un éventuel effondrement du sol jusqu'à réparation de l'ouvrage. Du fait que la structure de la chaussée se compose de limons traités à la chaux et au ciment, dont le pH est proche de 11, le dimensionnement du renforcement a été réalisé en prenant en compte un coefficient de sécurité lié à l'environnement physico-chimique du géotextile. En effet, les fibres aramides compor-

tent des fonctions amides susceptibles d'être hydrolysées (Figure 1). Le mécanisme de dégradation, rapporté par Morgan *et al.* [2], conduit à la coupure des liaisons C-N des fonctions amides, ainsi qu'à une diminution de la résistance mécanique. En effet, les auteurs ont prédit une diminution de résistance mécanique de 0,6 %/an à 100 % d'humidité relative et à 23°C, et de 12 %/an à 100 % d'humidité relative et 65°C. L'hydrolyse est donc accélérée par la température.



Figure 1: Hydrolyse des fibres PPTA [2].

De même, Auerbach [3] a prédit une diminution de 10 % de la résistance mécanique des fibres *Kevlar* 29 après 25 ans d'exposition à 100 % d'humidité relative à 25°C. Springer *et al.* [4], quant à eux, ont montré que les propriétés mécaniques des fibres *Kevlar* 49 et *Twaron* 1055 sont plus affectés en milieux acides et basiques (4 jours à 90°C dans une solution de H₂SO₄ à 40 %, 4 jours à 90°C dans une solution de NaOH à 10 %) qu'en milieu neutre (une journée à 180°C dans l'eau). Cependant, aucune étude

publiée ne traite du comportement à long terme des fibres polyaramides en milieu modérément alcalin. Des vieillissements accélérés à pH9 et à pH11 ont donc été initiés à quatre températures comprises entre 20 et 80°C, pour les fibres *Twaron 1000*. Les fibres *Twaron 1000*, polycondensat à base de poly(*p*-phénylène téraphthalamide) (PPTA) (figure 2 [5]), sont produites par Teijin et envisagées pour le renforcement des sols basiques.

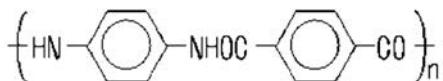


Figure 2: Formule semi-développée du PPTA (Twaron) [5].

Les caractéristiques chimiques, physiques et morphologiques ont été suivies et corrélées aux propriétés mécaniques. L'objectif de ce travail est d'identifier des indicateurs de vieillissement permettant de suivre la dégradation et d'améliorer la compréhension des mécanismes de dégradation mis en jeu. À terme, la durée de vie des fibres aramides en milieu basique pourra être estimée, ce qui permettra de justifier ou non l'emploi de ces géotextiles pour ce type d'application.

3. PROPRIÉTÉS FONCTIONNELLES

Les essais de traction permettent de caractériser les propriétés fonctionnelles des fibres, à savoir le module élastique et la résistance mécanique. Les essais ont été réalisés sur fibres unitaires au moyen d'une presse de traction. Le diamètre des fibres, ~12 µm en moyenne, a été mesuré avant chaque essai avec un micromètre laser directement fixé à la presse. Aucune évolution significative du diamètre des fibres n'a été observée tout au long des différents vieillissements.

Résistance mécanique

Les figures 3a et 3b présentent les évolutions de la résistance mécanique des fibres *Twaron 1000* vieillies respectivement à pH11 et à pH9.

À pH11, la résistance mécanique suit, en première approximation, une évolution logarithmique avec le temps de vieillissement (figure 3a). On remarque que plus la température est élevée, plus la dégradation est importante : en effet, après un an et demi de vieillissement, la résistance mécanique chute d'environ 80 % à 80°C alors qu'elle diminue d'environ 5 % seulement à 20°C. À pH9, la résistance mécanique suit une relation linéaire avec le temps de vieillissement (figure 3b). De même, plus la température est élevée, plus la dégradation est importante : après un an et demi de vieillissement, la résistance mécanique chute d'environ 40 % à 80°C, alors qu'elle reste stable à 20°C. La dégradation hydrolytique est donc, comme indiqué par les cinétiques établies par Morgan *et al.* [2], accélérée par la température.

Module sécant

Le tableau 1 présente les évolutions de module après un an de vieillissement à pH9 et à pH11. Le module sécant a été mesuré aux faibles déformations (entre 0,3 et 0,6 %).

		Module sécant mesuré entre 0,3 et 0,6 % (GPa)
Non-vieilli		80 ± 11
pH11	20°C	78 ± 10
	80°C	84 ± 8
pH9	20°C	81 ± 10
	80°C	84 ± 10

Tableau 1 : Evolution du module sécant des fibres *Twaron 1000* vieillies pendant un an en milieu alcalin.

Les variations de module observées sont négligeables, quelle que soit la condition de vieillissement. Même après un an à pH11 et 80°C, le module augmente légèrement de 80 ± 11 GPa à 84 ± 8 GPa, alors que la résistance mécanique chute de 3,2 ± 0,5 à 0,7 ± 0,2 GPa.

Comme le module dépend de l'orientation des chaînes et des cristallites [6-10], on peut conclure que dans ces conditions, aucune modification structurale n'implique une réorientation des cristallites et des chaînes polymères.

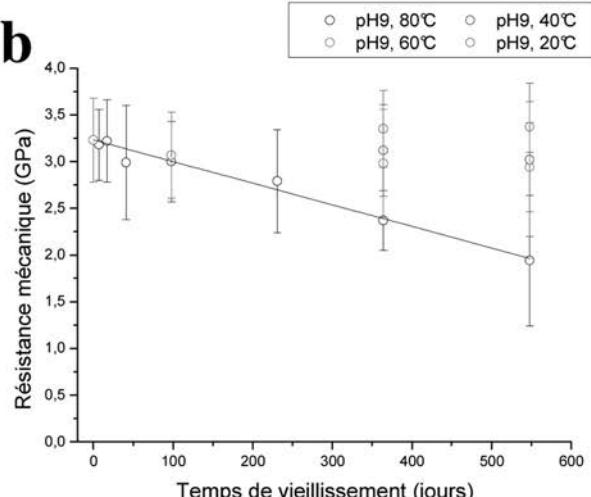
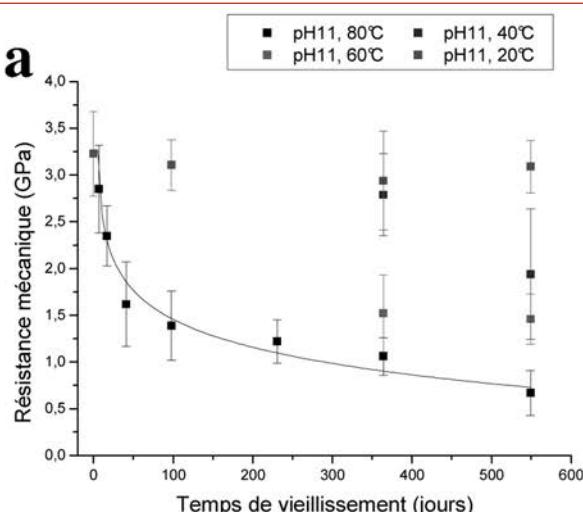


Figure 3: Évolution de la résistance mécanique des fibres *Twaron 1000* vieillies (a) à pH11 et (b) à pH9.

3. ANALYSES ET CARACTÉRISATIONS FINES

Après avoir suivi l'évolution des propriétés mécaniques des fibres *Twaron 1000* vieillies en milieu alcalin, nous tenterons d'identifier les caractéristiques chimiques, physiques et morphologiques à l'origine des chutes de propriétés observées.

3.1. Dégradations en masse

Les polyaramides sont constitués de chaînes macromoléculaires susceptibles d'être hydrolysées. La mesure du temps d'écoulement d'une solution d'acide sulfurique concentrée à 96 % de concentration en polymère connue, au travers d'un viscosimètre capillaire, permet de calculer la viscosité réduite η , qui est elle-même liée à la masse molaire moyenne des chaînes polymères par une relation de Mark-Houwink : $\eta = 8 \times 10^{-3} M_w^{1.09}$ [11]. Par conséquent, plus la viscosité réduite est élevée, plus la masse molaire moyenne en masse est élevée, et donc plus les chaînes sont longues. La viscosimétrie permet ainsi de mettre en évidence les phénomènes de coupure de chaînes tout au long du vieillissement.

La masse molaire moyenne en masse des fibres *Twaron 1000* non-vieillies est d'environ 32 000 g/mol. Cependant, contrairement à M_w , le calcul de la viscosité réduite à 0,2 g/dL n'implique aucune extrapolation et constitue donc un indicateur de vieillissement plus précis pour suivre la dégradation.

La figure 4a et 4b présente la diminution de la viscosité réduite avec le temps de vieillissement à pH11 et à pH9. À pH11, la viscosité réduite suit, comme la résistance mécanique, une évolution logarithmique avec le temps de vieillissement à 40, 60 et 80°C. On constate que plus la température est élevée, plus la dégradation est importante. En effet, après un an et demi de vieillissement, la viscosité réduite chute d'environ 64 % à 80°C alors qu'elle ne diminue que d'environ 13 % à 20°C. À pH9 et 80°C, la viscosité réduite suit une évolution logarithmique avec le temps de vieillissement. De plus, plus la température est élevée, plus la dégradation est importante : en effet, la variation de

la viscosité réduite est négligeable à 20°C, alors qu'elle diminue d'environ 24 % à 80°C.

La dégradation en masse est donc, comme la diminution de la résistance mécanique, accélérée par la température et dépend du pH. On peut alors s'interroger sur l'influence des coupures de chaînes sur les propriétés mécaniques. La figure 5 présente l'évolution de la résistance mécanique en fonction de la viscosité réduite.

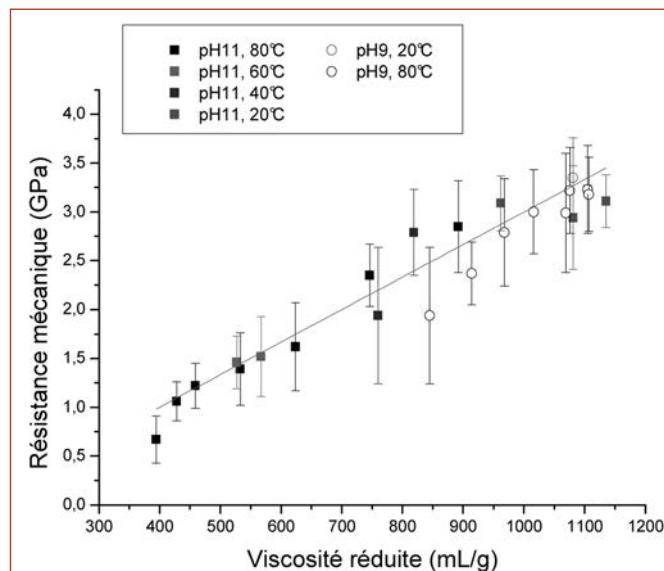


Figure 5: Relation entre la viscosité réduite à 0,2 g/dL et la résistance mécanique des fibres *Twaron 1000* fibres vieillies en milieu alcalin.

Il apparaît, en première approximation, que la résistance mécanique et la viscosité réduite sont corrélées par une relation linéaire, ce qui est en accord avec de précédentes études [12] : plus la masse molaire moyenne des chaînes est faible plus la résistance mécanique est faible.

On constate que les points obtenus à pH9 divergent légèrement de cette droite, ce qui peut être du, par exemple, à un développement de porosité plus important à pH9 qu'à pH11. Ceci sera vérifié par des mesures de densité.

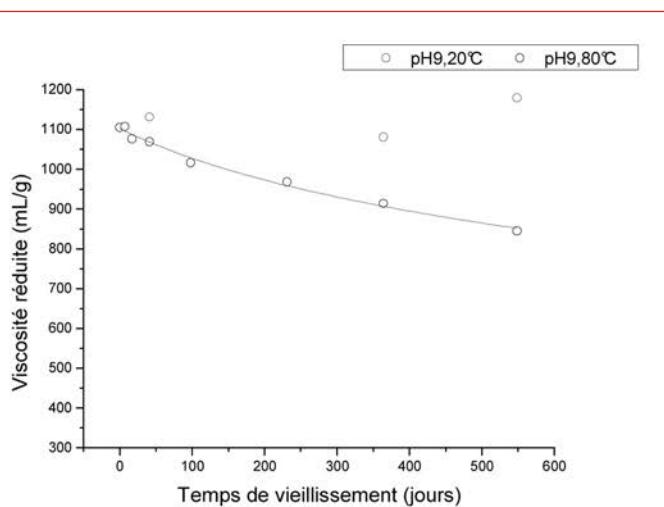


Figure 4: Évolution de la viscosité réduite à 0,2 g/dL des fibres *Twaron 1000* vieillies à pH11 et pH9.

3.2. Taux de porosité

La densimétrie permet de suivre le développement de la porosité au cours du vieillissement. Les fibres sont pesées successivement dans l'air et dans le dodécane, solvant inert et non-absorbé par les fibres *Twaron 1000*, à température ambiante. La densité est ensuite calculée selon la relation suivante :

$$d = \frac{M_{\text{air}} \times \rho_{\text{dodécane}} - M_{\text{dodécane}} \times \rho_{\text{air}}}{M_{\text{air}} - M_{\text{dodécane}}}$$

Avec M_{air} la masse des fibres dans l'air, $M_{\text{dodécane}}$ la masse des fibres dans le dodécane, ρ_{air} la masse volumique de l'air soit 6.10^{-4} et $\rho_{\text{dodécane}}$ la masse volumique du dodécane soit 0,7487.

Les densités mesurées ont été corrigée en prenant en compte la densité de l'ensimage résiduel.

L'évolution de la densité corrigée des fibres *Twaron 1000* vieillies à pH9 est présentée en figure 6.

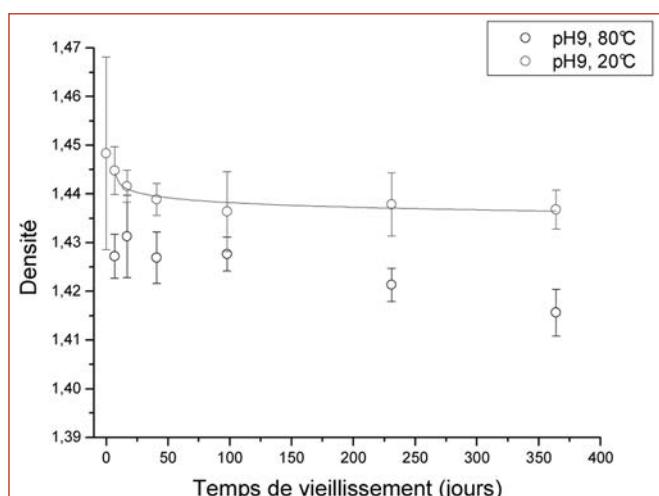


Figure 6 : Évolution de la densité corrigée des fibres *Twaron 1000* vieillies à pH9.

À pH9 et 20°C, la densité suit une évolution logarithmique avec le temps de vieillissement. Le tableau 2 présente la densité corrigée et la variation du taux de porosité après un an de vieillissement en milieu basique, en considérant une densité initiale de 0 %.

		Densité corrigée	Variation du taux de porosité (%)
Non-vieilli		1,448	0
pH11	20°C	1,452	0
	80°C	1,436	1
pH9	20°C	1,437	1
	80°C	1,416	2,5

Tableau 2 : Densité et variations du taux de porosité des fibres *Twarons 1000* vieillies un an en milieu alcalin

La variation du taux de porosité est plus élevé à 80°C qu'à 20°C quelle que soit la condition de vieillissement, et plus important à pH9 qu'à pH11. Deux hypothèses sont envisa-

geables à pH11 : soit peu de porosité fermée est développée, soit la porosité développée est ouverte. L'observation de l'état de surface des fibres par Microscopie Electronique à Balayage pourrait apporter un élément de réponse.

La figure 7, quant à elle, représente la variation de la résistance mécanique des fibres *Twaron 1000* vieillies à pH9 en fonction du taux de porosité.

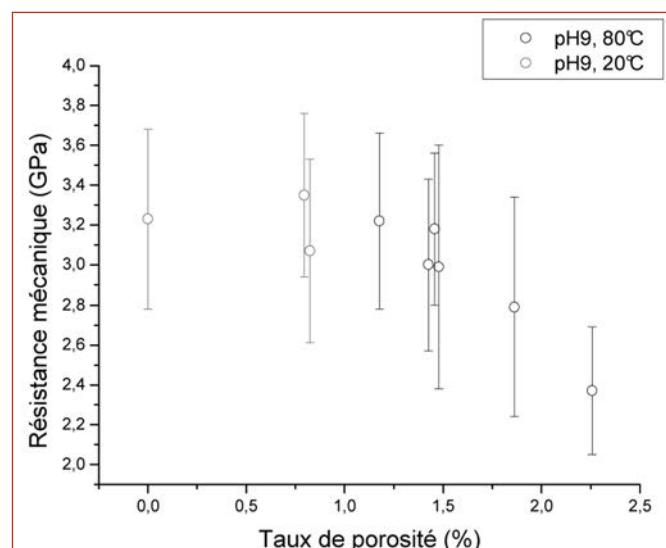


Figure 7 : Relation entre la variation du taux de porosité et la résistance mécanique des fibres *Twaron 1000* vieillies à pH9.

Une corrélation apparaît clairement : plus le taux de porosité est élevé, plus la résistance mécanique est faible. La résistance mécanique des fibres vieillies à pH9 est donc régie à la fois par la taille des chaînes et par le taux de porosité, ce qui explique la déviation de la relation linéaire entre la viscosité réduite et la résistance mécanique observée à pH9.

3.3. État de surface

La Microscopie Electronique à Balayage (MEB) permet d'observer l'état de surface des fibres au cours du vieillissement. Les images ont été réalisées en mode Electrons Secondaires (SE), afin d'accéder à la topographie des fibres. La figure 8 présente les images MEB de fibres *Twaron 1000* non-vieillies et vieillies à pH9 et à pH11.

La surface des fibres non-vieillies ne présente aucun défaut. Après un an à pH9 et 80°C, les fibres présentent des réarrangements locaux d'ensimage, ainsi qu'un départ de fibrilles qui laissent apparaître des rainures longitudinales en surface. Ce départ de fibrilles est vraisemblablement dû à une abrasion occasionnée lors du vieillissement. À pH11, seuls des réarrangements locaux d'ensimage sont observés. Ceux-ci forment des plaques hexagonales orientées aléatoirement. Aucune fissure ou cavité n'a été observée dans ces conditions, ce qui confirme l'hypothèse selon laquelle il n'y aurait pas formation de porosité ouverte à pH11.

Il est cependant peu probable que ces défauts superficiels soient déterminants par rapport aux propriétés mécaniques.

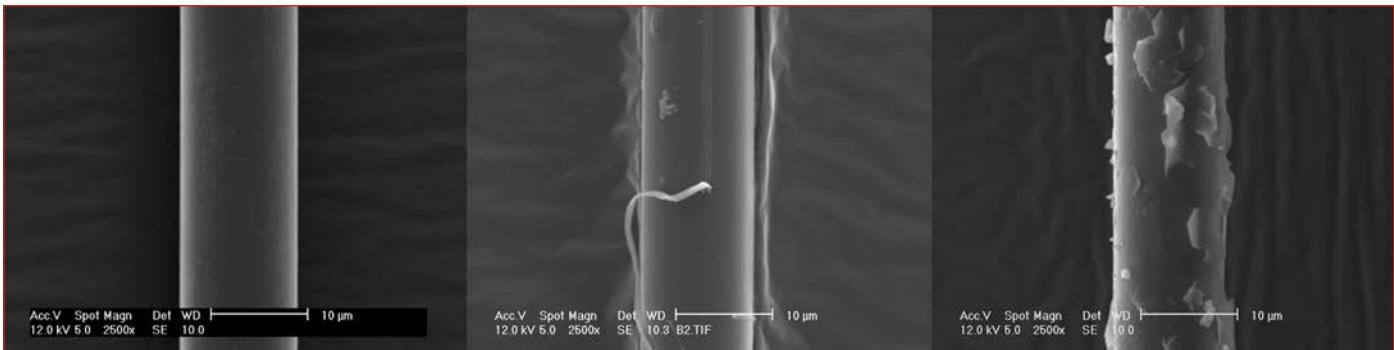


Figure 8: Observations MEB des fibres Twaron 1000 (a) non-vieillies, (b) après un an à pH9 et 80°C, et (c) après un an à pH11 et 80°C.

4. CONCLUSIONS

Pour étudier le comportement à long terme des fibres aramides en milieu modérément alcalin, des vieillissements accélérés en laboratoire ont été initiés. Les fibres Twaron 1000 ont ainsi été analysées et caractérisées jusqu'à un an et demi de vieillissement. Différents indicateurs de vieillissement ont ainsi pu être mis en évidence, permettant d'améliorer la compréhension des mécanismes de dégradation mis en jeu :

- À pH11, des dégradations en masse ont été révélées. Les chutes importantes de résistance mécanique (jusqu'à 80 % après un an et demi de vieillissement à 80°C) sont essentiellement dues aux coupures de chaînes induites par l'hydrolyse des fonctions amides. Le module sécant (entre 0,3 et 0,6 % de déformation), quant à lui, ne varie pas.
- À pH9, les diminutions de résistance mécanique au cours du vieillissement (jusqu'à 40 % après un an et demi de vieillissement à 80°C) ont été attribuées à la fois aux dégradations en masse et au développement d'une porosité fermée. Le module sécant (entre 0,3 et 0,6 % de déformation) est constant dans ces conditions également.

Un travail d'extrapolation des cinétiques tracées pourra, à terme, permettre d'estimer la durée de vie de ces fibres dans les conditions d'application réelles, et ainsi d'améliorer la qualité du dimensionnement des géotextiles aramides utilisés pour le renforcement des sols basiques.

5. REMERCIEMENTS

Un grand merci à Otto Grabandt et Bertil van Berkel de Teijin Aramid pour leurs conseils avisés et leur coopération permanente. Les auteurs sont également reconnaissants envers Dominique Duragrin, Nicolas Barberis (LCPC) et Nicolas Lacotte (IFREMER) pour leur grande implication dans cette étude.

6. BIBLIOGRAPHIE

- [1] Blivet, J.-C., et al., *Renforcement par géosynthétique sur cavités potentielles: exemples de la déviation sud-ouest de Meaux (77)*, in *Rencontres géosynthétiques*. 2006: Montpellier (France).
- [2] Morgan, et al., *The hydrolytic degradation of Kevlar 49 fibers*, in *29th National sanpe Symposium*. 1984.
- [3] Auerbach, I., *Kinetics for the tensile strength degradation of Nylon and Kevlar Yarns*. *Journal of Applied Polymer Science*, 1989. **37**: p. 2213-2227.
- [4] Springer, H., et al., *Influence of Hydrolytic and Chemical Treatment on the Mechanical Properties of Aramid and Copolyaramid Fibers*. *Textile Research Journal*, 1998. **8**(68): p. 588-594.
- [5] Yang, H.H., *Kevlar Aramid Fiber*. Ed. John Wiley & Sons ed. 1993.
- [6] Rao, Waddon, and Farris, *Structure-property relation in poly(p-terephthalamide) (PPTA) fibers*. *Polymer*, 2001. **42**: p. 5937-5946.
- [7] Dobb and Robson, *Structural characteristics of aramid fibre variants*. *Journal of Materials Science*, 1990. **25**: p. 459-464.
- [8] Rao, Waddon, and Farris, *The evolution of structure and properties in poly(p-phenylene terephthalamide) fibers*. *Polymer*, 2001. **42**: p. 5925-5935.
- [9] Northolt and v. Aartsen, *Chain orientation distribution and elastic properties of poly(p-phenylene terephthalamide), a "rigid rod" polymer*. *Journal of Polymer Science: Polymer Symposium*, 1977. **58**: p. 283-296.
- [10] Lee, Barton, and Schultz, *Structure and Property Development in Poly(p-phenylene terephthalamide) During Heat Treatment Under Tension*. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 1995. **33**: p. 1-14.
- [11] Arpin, M. and C. Strazielle, *Characterization and conformation of aromatic polyamides: poly(p-phenylene terephthalamide) and poly (p-benzamide) in sulphuric acid*. *Polymer*, 1977. **18**: p. 591-598.
- [12] Weyland, H.G., *The Effect of Anisotropy in Wet Spinning Poly(P-Phenyleneterephthalamide)*. *Polymer Bulletin*, 1980(3): p. 331-337.