

# Vers une prévision de la durée de vie des polymères géosynthétiques

## Principes de base – État de l'art

Philippe BARTOLOMEO  
Laboratoire Central des Ponts et Chaussées

### RÉSUMÉ

Cette étude bibliographique dresse un bilan des connaissances sur la durabilité des matériaux géosynthétiques à base de polymères. Les causes et les mécanismes qui affectent plus particulièrement les polyéthylènes, polypropylènes, polyesters et PVC sont abordés en détail.

L'accent est d'abord mis sur la nécessité d'identifier des critères de durée de vie pertinents, et les difficultés que l'on rencontre quand on cherche des extrapolations entre les essais accélérés et les conditions naturelles d'exposition des matériaux.

Par ailleurs, du fait de leur nature physico-chimique (nature du monomère, masse molaire, cristallinité, etc.), les polymères ne sont pas tous égaux face aux vieillissements. Une polyoléfine sera plus sensible aux réactions d'oxydation ; un polyester sera fortement affecté lors d'un contact prolongé avec un milieu alcalin ; les membranes PVC-P seront sensibles à l'extraction de leurs plastifiants... Même dans chaque famille, il existe des matériaux présentant des comportements assez divergents.

Sur un plan pratique, le maître d'ouvrage recherche un essai pour quantifier la durée de vie d'un matériau ; l'industriel recherche davantage un essai pour qualifier les performances de ses produits.

La complexité de l'ensemble des mécanismes chimiques mis en jeu lors du vieillissement rend d'autant plus difficile la tâche de la prévision de la durabilité et des performances à long terme des matériaux géosynthétiques.

Ce travail donne quelques informations quant aux moyens d'améliorer la durabilité, mais invite aussi le lecteur à se poser les bonnes questions sur le choix de la nature du matériau à utiliser.

DOMAINE : Sciences de l'ingénieur.

### ABSTRACT

**DERIVING A PREDICTION OF THE LIFE CYCLE OF GEOSYNTHETIC POLYMERS: BASIC PRINCIPLES – STATE OF THE ART**

*This bibliographical study provides an assessment of the current state of knowledge on the durability of polymer-based geosynthetic materials. Both the causes and mechanisms that affect polyethylenes, polypropylenes, polyesters and PVC materials will be examined in further detail.*

*Initial emphasis lies in the need to identify pertinent life cycle criteria as well as in the difficulties encountered while attempting extrapolations between accelerated tests and natural material exposure conditions.*

*Due to their physico-chemical composition (nature of the monomer, molar mass, crystallinity, etc.), polymers do not all react the same way when exposed to aging. A polyolefin, for example, will be more sensitive to oxidation reactions; a polyester will be heavily affected during extended contact with an alkaline medium; PVC-P membranes will show sensitivity to extraction of their plasticizers, etc. Even within a given polymer family, certain materials display quite divergent behavior.*

*From a practical standpoint, the construction industry is seeking to develop a test for quantifying the material life cycle, whereas the materials industry would prefer a test that qualifies product performance.*

*The complexity of the set of chemical mechanisms involved during the aging process serves to complicate even further the task of predicting the durability and long-term performance of geosynthetic materials.*

*The work conducted herein yields information on the means for improving durability while inciting the reader to meaningfully question the choice of the most suitable material composition to employ.*

*FIELD: Engineering sciences.*

## Introduction

Le LCPC est à ce jour riche d'une très forte culture, en terme de connaissance et de durabilité, sur les matériaux minéraux comme les pâtes de ciment, les granulats et les bétons, ou les matériaux organiques de type bitumineux. Ces dernières années, les matériaux polymères synthétiques ont connu un fort développement dans le génie civil pour divers usages : collage, protection, peinture, étanchéité, géosynthétiques [1], etc.

Si efficaces soient-ils, ces matériaux sont cependant soumis à des contraintes d'utilisation, chimiques et climatiques, assez agressives (rayonnement solaire, contact avec des milieux alcalins : pH = 9 à 13 !) qui affectent bien évidemment leur durabilité.

En effet, même si les cinétiques de vieillissement sont très lentes, l'évolution des propriétés physiques peut devenir significative à l'échelle des durées de vie escomptées pour les ouvrages du génie civil (plus d'une centaine d'années). L'état actuel des connaissances ne permet de prévoir de manière assez satisfaisante un comportement que sur 25 années de service. (Il reste encore près de 75 ans à couvrir et à découvrir !)

Les performances actuelles des modèles de prévision des propriétés mécaniques à long terme permettent d'avoir une bonne visibilité quant au dimensionnement et à la durée de vie des ouvrages. En revanche, ces mêmes modélisations ne tiennent généralement pas compte de la chimie du vieillissement et de l'implication de cette chimie sur les propriétés mécaniques.

On peut citer l'exemple des géomembranes utilisées pour la collecte des eaux de ruissellement de chaussée (fig. 1) : malgré un bon dimensionnement mécanique, les membranes ont vieilli « prématurément » (en moins de 5 à 10 ans) sur certains ouvrages par processus chimiques. La prise en compte de ces paramètres de vieillissement chimique dans les modèles aurait pu permettre de prévoir ces dommages. En parallèle, une étude de vieillissement accéléré préalable adaptée aurait pu mettre en évidence un comportement défaillant à court terme du matériau choisi.

Un critère de durabilité physico-chimique pour le choix des matériaux s'avère donc indispensable. Toute la difficulté de ce travail consiste alors à mieux comprendre et à savoir reproduire de manière fiable et accélérée les phénomènes chimiques rencontrés.

L'objectif de cet article est de présenter les principaux concepts et mécanismes de dégradation des polymères ainsi que les précautions à prendre lors de l'interprétation de résultats de vieillissement. Les exemples d'illustration seront choisis autour de la thématique de durabilité des géosynthétiques.



*Fig. 1 - Vieillissement d'une géomembrane avec perte d'étanchéité.*

## Géosynthétiques et chimie des polymères

Le but de cet article est d'établir les passerelles entre l'ingénieur polymériste et l'ingénieur géotechnicien ou mécanicien des sols. Si l'un connaît bien le comportement du matériau, l'autre est plus avisé de ses applications sur le terrain. Ainsi, lors du choix d'un produit, le cahier des charges mécanique et fonctionnel doit être associé à la chimie du milieu environnant, d'où les liens évidents entre le chimiste et le mécanicien des sols.

Deux grandes classes de géosynthétiques existent :

- ❶ Les géomembranes, qui servent principalement de barrière étanche à l'eau et aux polluants. Leurs caractéristiques doivent être : étanchéité, souplesse du matériau (pour une facilité de mise en œuvre) et bonne soudabilité. Les principales familles génériques sont les PVC, PE, PP, EPDM, et d'autres non-polymères (produits bitumineux, bentonitiques), non traitées ici.
- ❷ Les géotextiles, qui n'ont aucun rôle d'étanchéité, mais davantage des fonctions de drainage, de filtration, de renfort mécanique et d'anti-poinçonnement. Ces textiles peuvent être à base de fibres courtes ou longues, tissées ou non tissées, thermoliées, aiguilletées, etc.

Un peu en marge des textiles, on trouve la famille des géogrilles, souvent réalisées par étirage à chaud dans le but d'être utilisées comme renfort de sol.

Les points communs entre ces matériaux, du point de vue de l'ingénieur chimiste et de l'ingénieur géotechnicien, ne sont autres que leur nature : polyéthylène, polypropylène (utilisés comme membranes, fibres ou grilles), polyester ou polyamide (utilisés comme fibres).

Face à des contraintes de durabilité de plus de 120 ans, des études de durabilité des géosynthétiques ont vu le jour, sur des considérations majoritairement mécaniques au départ, puis de plus en plus chimiques.

À ce titre, et pour illustrer cet article, il est important de mentionner les travaux réalisés aux États-Unis (équipe Koerner [2] ), au BAM (Berlin [3, 4]), et dans d'autres équipes relevant du domaine des textiles [5] et du génie civil [6, 7].

Dans cet article, on s'intéressera aux liens entre les travaux universitaires entrepris sur des familles génériques de matériaux et le monde des géosynthétiques. Certains points, en relation directe avec les travaux en cours au LCPC, seront développés plus en détails.

## Aspects cinétiques du vieillissement et critère de fin de vie

Le but de cette partie est de sensibiliser le lecteur à la notion proprement dite de vieillissement et aux paramètres qui peuvent influencer sur les interprétations à donner. Pour plus de renseignements, le lecteur pourra se reporter à deux ouvrages [8, 9].

### Traceur de vieillissement

Lors de son utilisation, un matériau donné est soumis à certaines sollicitations, liées à la fois aux contraintes liées à la mise en oeuvre et à ses conditions d'exposition et de service. L'ensemble de ces facteurs font que le matériau perd peu à peu ses propriétés d'usage. Ses fonctions se dégradent et il peut finir par perdre sa fonction d'origine (par exemple, perte de l'étanchéité d'un bassin).

Afin de pouvoir suivre ce processus de vieillissement, il est nécessaire d'identifier une propriété mesurable du matériau qui soit représentative de la fonction de ce matériau dans l'ouvrage en service. En d'autre terme, il est déterminant de mettre en évidence un traceur (ou indicateur) de l'état de vieillissement du matériau, représentatif de la dégradation de la propriété d'usage, dans des conditions données d'exposition.

En définitive, on définira un traceur par un triplet (un matériau, ses propriétés d'usage, ses conditions d'utilisation et d'exposition). Ce traceur peut être différent lorsque les conditions d'utilisation ou d'exposition varient.

Dans le cadre d'essais normalisés, on utilise très souvent les propriétés mécaniques comme traceur du vieillissement. De nombreuses études, en amont et en aval, sont par ailleurs développées sur la base de ces tests [7,10]. Quel est toutefois le fondement de ce traceur ? Dans quelle mesure peut-on affirmer qu'une géomembrane, qui a perdu 50 % de ses propriétés mécaniques, devient inefficace à étancher un bassin ou un tunnel ?

Le choix de ce traceur est déterminant pour l'ensemble de l'étude du vieillissement des matériaux et doit faire l'objet d'une recherche méticuleuse. Un mauvais choix de traceur peut induire de très grosses erreurs quant au comportement du matériau pendant sa durée de vie. Ce choix est d'autant plus important que ce même traceur servira de critère de fin de vie, pour l'évaluation globale de la durée de vie et des coefficients de sécurité à prendre en compte pour le dimensionnement de l'ouvrage.

### Nécessité d'une approche cinétique pour l'étude du vieillissement

Une fois le traceur identifié, il est alors possible de suivre l'état d'avancement du vieillissement en fonction de la durée d'utilisation du matériau. Cette information s'avère assez riche dans la mesure où elle donne à la fois l'état de dégradation et la vitesse d'évolution de la dégradation par rapport au relevé précédent. Une telle approche cinétique permet donc de mesurer, pour un taux de dégradation donné (ou une durée d'exposition donnée), la vitesse de dégradation du matériau :

- lente : peu de soucis à avoir en l'état ;
- rapide : ouvrage à suivre de près.

En conclusion, si cette approche est riche pour le suivi en « temps réel » des ouvrages, en revanche elle ne permet pas *a priori* de déterminer la durée de vie des matériaux utilisés.

## Notion de vieillissement accéléré

L'échelle humaine est malheureusement souvent incompatible avec les durées de vie des ouvrages. En effet, il est souvent très difficile de mener des campagnes de suivi du vieillissement des matériaux dans les conditions naturelles, qui s'étendraient sur des durées de plus de 25 ans. Elles dépassent rarement quelques années (5 à 10 ans), et restent encore très loin des durées de vie escomptées (100 ans et plus !). En conséquence, une étude réaliste du vieillissement ne peut se concevoir qu'en utilisant des essais accélérés. Encore faut-il avoir une idée de l'accélération proprement dite, à savoir du paramètre à accélérer et de la manière dont se réalise cette accélération ! C'est de ce point de vue que le vieillissement accéléré devient très délicat à maîtriser.

Ainsi, après avoir choisi un traceur pour un matériau dans des conditions d'usages et des conditions climatiques données, faut-il encore trouver un moyen d'accélérer les conditions de vieillissement sans modifier le mécanisme même de celui-ci. En laboratoire, les facteurs d'accélération sont obtenus en augmentant la température de travail, les concentrations en agents agressifs (pression d'oxygène, pH, triplement des doses maximales d'utilisation courante dans le cas des tubes polymères à usage domestique [11]), en forçant les quantités de rayonnement ultraviolet (UV) reçues (pour rendre compte du rayonnement solaire).

## Problèmes liés à l'accélération et à la prévision de la durabilité

De même que le choix d'un traceur s'avère être délicat, le choix d'un facteur d'accélération impropre peut provoquer et accélérer un phénomène différent de celui rencontré en conditions d'expositions naturelles.

Dans le cas de la photo-oxydation du PVC [12], la réaction s'analyse comme la somme de trois processus en compétition :

- 1 - formation de chaînes polyéniques par photolyse : pas d'oxygène nécessaire ;
- 2 - photo-oxydation des séquences polyéniques ;
- 3 - les atomes de chlore libérés en 1 réagissent sur les chaînes voisines pour générer des polyènes ; par réaction radicalaire, l'oxygène oxyde les polyènes.

Ces trois processus peuvent être accélérés séparément, et donner bien entendu des résultats différents. Ainsi, suivant le choix du type d'accélération, (la longueur d'onde du rayonnement dans le cas d'un vieillissement UV), le vieillissement obtenu ne sera plus représentatif de conditions naturelles en terme de mécanisme de dégradation. Hamid et *al.* [13] illustrent la dépendance vis-à-vis de la longueur d'onde excitatrice d'une large palette de polymères.

Dans le cas des polyoléfines, la température d'accélération doit respecter certaines règles :

- ne pas risquer une thermolyse, qui dégrade le matériau (typiquement,  $T \leq 150$  °C dans le cas du polypropylène [14]) ;
- tenir compte des éventuelles transitions de phase qui peuvent intervenir lorsque la température augmente, et qui sont susceptibles d'induire des modifications de mécanismes ( $T_g$ ,  $T_f$ , etc.) ;
- une température impropre peut conduire à une modification des mécanismes limitants. Dans le cas de la thermo-oxydation, la balance entre la vitesse de diffusion de l'oxygène dans le matériau et sa vitesse de consommation au sein de ce dernier peut s'inverser [15].

Par la suite, pour prévoir la durée de vie des matériaux, il convient d'extrapoler les résultats obtenus en conditions accélérées vers des conditions « naturelles ». Très souvent, une extrapolation de type Arrhénius est utilisée, mais nécessite certaines précautions. Quelques exemples de sensibilisation sont cités ici.

- dans certains cas, l'énergie d'activation des processus peut dépendre de la température [16], et même de la durée d'exposition [17]. À titre d'exemple, il existe une discontinuité de l'énergie d'activation à 80 °C pour le paramètre temps d'induction à l'oxydation (OIT) des polypropylènes [18] ;
- les stabilisants parfois utilisés pour augmenter la durabilité thermique des polyoléfines ont une efficacité qui diminue avec la température [19, 20]. L'extrapolation par le calcul de l'énergie d'activation à ces hautes températures conduit alors à sous-estimer la durée de vie du matériau.

## Considérations physico-chimiques face aux vieillissements

Selon la nature chimique du monomère, la masse molaire des polymères et leur morphologie, les matériaux ne sont pas tous égaux devant les différents types de vieillissement. Ce paragraphe est consacré à une description rapide et générale de l'influence des paramètres physico-chimiques sur la résistance au vieillissement des matériaux.

### Nature chimique

La connaissance de la nature chimique même du monomère permet d'évaluer les sensibilités intrinsèques du polymère vis-à-vis de tel ou tel type de vieillissement :

- le PVC-P, plus particulièrement utilisé dans les géomembranes, est sensible à l'oxydation et à l'extraction de plastifiants et autres petites molécules par le milieu environnant ;
- dans le cadre d'utilisation en renforts de sols, le PET saturé est particulièrement sensible à l'hydrolyse alcaline ; le PA est davantage attaqué en milieu plus acide ;
- les polyoléfinés (polyéthylène et polypropylène) sont sensibles à l'oxydation, mais très peu affectés par les réactions d'hydrolyse [21] ;
- le polypropylène isotactique (IPP) est moins stable face à la thermo-oxydation que son homologue syndiotactique (SPP). Un bilan comparatif avec le HDPE montre l'ordre de stabilité suivant :  $IPP < HDPE < SPP$  [22] ;
- la stabilité thermique du polyéthylène dépend beaucoup du degré de branchement des chaînes macromoléculaires [17] ;
- l'effet d'additifs minéraux dans les polyoléfinés peut accroître leur durabilité photo-oxydative [23]. En revanche, un mauvais choix de pigment peut se traduire par une perte de durabilité (adsorption des anti-oxydants en surface [24]) ;
- dans le cas des matériaux à base d'EPDM, la stabilité thermique du produit est d'autant plus grande que le rapport PE/PP est plus élevé [25].

### Masses molaires

La masse molaire des polymères joue également un rôle important vis-à-vis de la durabilité des matériaux.

Il est généralement acquis que le polymère est d'autant plus stable que sa masse molaire est élevée ou que la fraction de petites masses est faible. Plus les chaînes sont courtes, plus il existe de « bouts de chaînes ». Ces extrémités sont généralement des entités très sensibles au vieillissement. Elles peuvent parfois catalyser localement les réactions de vieillissement.

Une forte masse molaire induit :

- une augmentation du taux d'enchevêtrement des macromolécules, et s'oppose ainsi à la propagation de fissures dans le matériau ;
- une diminution de la perméabilité au gaz, et donc un ralentissement de la progression d'entités réactives (oxygène) dans le matériau. En revanche, la migration interne au sein du matériau des stabilisants et autres anti-oxydants vers les centres actifs est elle-même ralentie ;
- une mise en œuvre plus délicate, avec risque de dégradation prématurée du matériau. À ce propos, on ajoute souvent des stabilisants thermiques pour éviter une altération des matériaux (HDPE) lors de l'extrusion [26]. Cette remarque est également valable pour des polymères de petites masses qui, *a priori*, présentent moins de résistance au cisaillement, mais qui sont chimiquement plus sensibles (LLDPE).

### Morphologie et hétérogénéités

Du fait même de leur état (amorphe + cristallin), les polymères semi-cristallins sont intrinsèquement hétérogènes. Les phases cristallines sont imperméables aux agents agressifs, et seules les phases amorphes sont sensibles au vieillissement. Ainsi, augmenter la cristallinité d'un échantillon peut conduire à un allongement de sa durée de vie (mais il devient mécaniquement plus fragile !).

Les processus de dégradation se produisent souvent de la surface vers le cœur. Ainsi, même si les surfaces sont parfois très altérées, un matériau épais peut présenter des propriétés de résistance

encore satisfaisantes. La protection induite par une forte épaisseur se traduit par une augmentation du temps de propagation du front de dégradation de la surface vers le cœur du matériau.

Un matériau épais est également plus durable grâce à un « effet réservoir [27] ». En définitive, le cœur agit comme une réserve de stabilisants et d'anti-oxydants, qui vont migrer vers la surface au fur et à mesure de la dégradation. En conséquence, il y a un apport permanent d'additifs vers la surface, se traduisant par une durabilité d'autant plus importante que le matériau est plus épais.

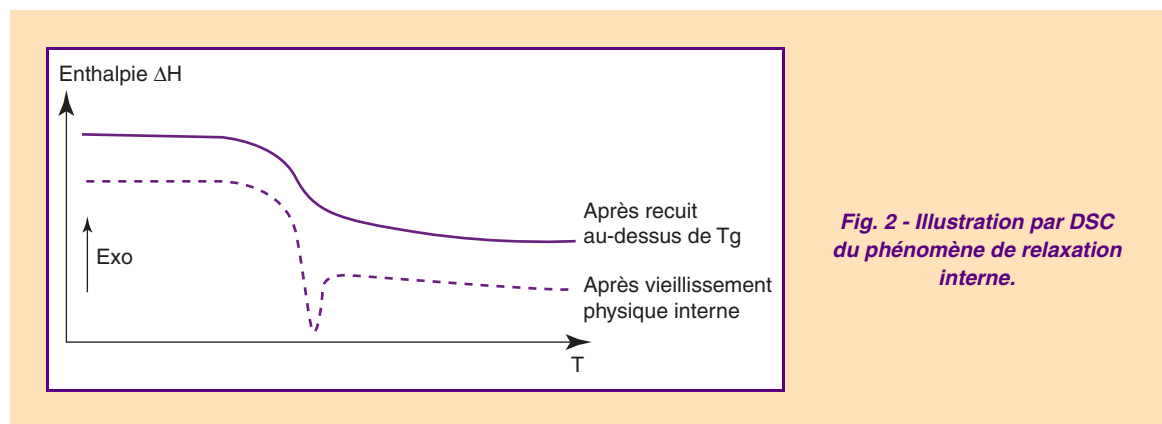
## Vieillessement physique

Le vieillissement physique s'oppose au vieillissement chimique dans la mesure où aucune modification chimique des macromolécules n'intervient. Ce vieillissement se caractérise en général par des pertes ou des gains de masse, principalement dues à l'absorption ou à la disparition (évaporation et/ou dissolution dans le milieu liquide en contact) de petites molécules, et pouvant se traduire par des assouplissements ou des rigidifications des matériaux.

### Vieillessement physique interne

Le vieillissement physique interne est un phénomène qui ne s'accompagne d'aucun changement de masse. Ce vieillissement est généralement constaté lors de la mise en œuvre même des matériaux, ou lors de chocs thermiques. Ainsi, lors d'un refroidissement brutal du polymère d'un état fluide vers un état solide, les polymères se trouvent alors figés au sein d'une microstructure thermodynamiquement instable, et qui va évoluer lentement vers un état plus stable [28].

Il est possible de faire disparaître ces vieillissements par l'intermédiaire d'un recuit au-dessus de la température de transition vitreuse du matériau. Ce phénomène est assez facilement identifiable en DSC, où l'on observe un pic endothermique au niveau de  $T_g$  en premier passage, pic qui disparaît lors d'un second passage. Ce phénomène est illustré sur la figure 2.



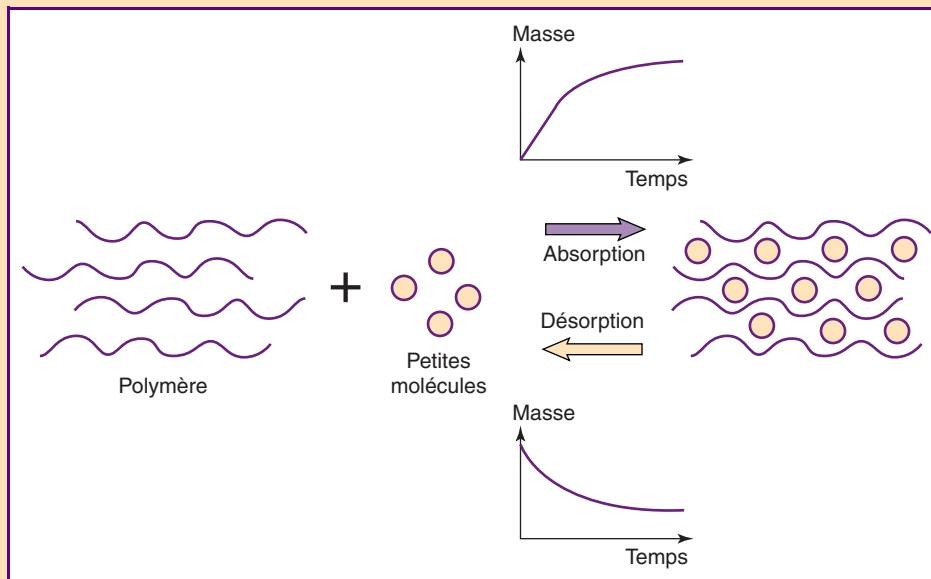
### Vieillessement physique externe

Contrairement au vieillissement physique interne, le vieillissement physique externe s'accompagne de transferts de masse entre le matériau et le milieu extérieur. Ce type de vieillissement est schématisé sur la figure 3.

Un solvant pourra s'absorber dans le polymère dans la mesure où l'énergie mise en jeu lors de cette transformation est favorable. En d'autres termes, une absorption est envisageable lorsque les interactions polymère-solvant sont plus favorables que les interactions polymère-polymère. Cela est d'autant plus vrai que les polymères sont plus polaires.

Il est possible de connaître l'affinité d'un solvant pour un polymère, à savoir sa solubilité, par le calcul des coefficients de solubilité (Théorie de Flory-Huggins).

À titre d'exemple [29], le PET, de paramètre de solubilité  $\delta = 23,9 \text{ MPa}^{1/2}$ , aura plus d'affinité pour l'isopropanol ( $\delta = 23,5 \text{ MPa}^{1/2}$ ) que l'eau ( $\delta = 47,9 \text{ MPa}^{1/2}$ ). Expérimentalement, l'eau provoque une attaque chimique du polyester induisant une diminution de la cristallinité du produit. En revan-



**Fig. 3 - Représentation schématique du phénomène de vieillissement physique externe.**

che, l'absorption de l'isopropanol entraîne une augmentation de cristallinité du polymère avec une transestérification du matériau.

L'absorption de solvant peut également induire un gonflement du matériau, une plastification, et une chute des propriétés mécaniques de ce dernier : une liaison polymère-solvant vient remplacer une liaison intermoléculaire polymère-polymère. Les chaînes vont alors « s'écarter » les unes des autres, devenir plus « indépendantes », et perdre leur cohésion avec les chaînes directement voisines. Le volume libre au sein du matériau augmente et sa Tg diminue.

Les phénomènes d'absorption et de désorption ne se produisent pas immédiatement en masse au sein du matériau, mais sont originellement des phénomènes qui naissent en surface et se propagent dans le cœur du matériau. Il apparaît donc des gradients de concentration dans l'épaisseur. Ces derniers conduisent à l'établissement de contraintes internes entre un milieu concentré en solvant (gonflé) et une zone « sèche » (non gonflée). Ainsi, lors de cycles absorption/désorption, l'apparition de gradients de concentration périodiquement inversés peut conduire à une fatigue mécanique du matériau, équivalente à une fatigue en traction/compression.

Les phénomènes d'absorption sont généralement associés à des reprises de solvants des matériaux. Les phénomènes de désorption sont par contre attribués à des pertes de solvants absorbés, mais également à des pertes de stabilisants ou de plastifiants. La perte de ces composés est parfois accentuée en fonction de la nature du milieu environnant. À titre d'exemple, dans le cas des PVC, les plastifiants sont partiellement solubles dans l'eau et peuvent être extraits en surface lorsque le matériau est immergé : le matériau perd alors sa souplesse [30]. De même, si le HDPE présente des propriétés d'absorption/désorption réversibles pour certains composés hydrocarbonés, ces mêmes solvants peuvent conduire à une extraction des agents anti-oxydants du polymère : le matériau perd alors sa résistance à l'oxydation [31].

L'essai de stress cracking du HDPE s'inscrit dans le cadre de ce type de vieillissement. Les petites molécules du soluté plastifient le HDPE. Sous l'effet de la contrainte, les molécules s'orientent et, localement, le taux de cristallinité augmente. Par conséquent, il devient plus fragile et se fissure.

Il n'existe pas de solution miracle permettant d'éliminer ces phénomènes d'absorption/désorption. Cependant, il existe quelques règles générales qui pourront limiter leurs effets. Par exemple :

- une masse molaire élevée ;
- un fort taux de cristallinité ;
- une faible température de sollicitation ;
- une épaisseur importante de matériau ;
- un matériau peu polaire, etc.

## Vieillesse chimique

Contrairement au vieillissement physique, le vieillissement chimique s'accompagne de profondes modifications de la chaîne polymère. Dans le cas particulier du génie civil, les altérations des matériaux sont majoritairement le fruit d'agressions climatiques, à savoir le rayonnement UV (sensible en milieu aérobie, c'est-à-dire sous air), les variations de température, la contrainte mécanique en service et le pH des eaux de ruissellement. De plus, bien souvent, l'ensemble de ces facteurs interviennent simultanément, ce qui rend encore plus délicate l'exploitation des résultats et donc les prévisions de durabilité.

### Quelques généralités

La modification chimique du polymère se traduit généralement par des mécanismes soit de coupures de chaînes, soit de créations de liaisons covalentes entre chaînes (réticulation) par apparition de nouvelles fonctions chimiques et autres produits de dégradation.

### Caractère hétérogène

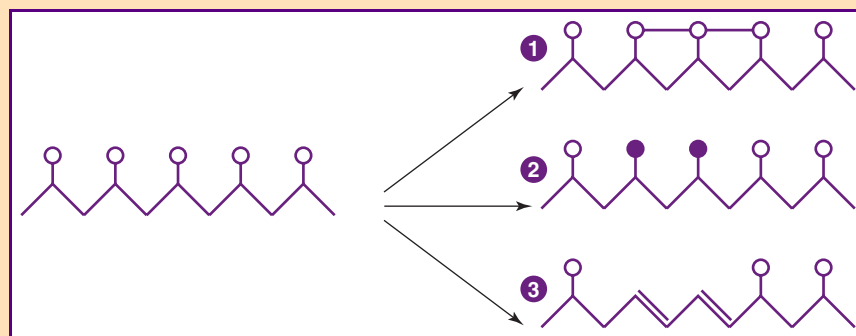
Ces phénomènes chimiques sont le fruit d'une agression extérieure. Par conséquent, les dégradations s'opèrent généralement de la surface vers le cœur du matériau, ce qui confère au vieillissement chimique un caractère d'hétérogénéité spatiale.

Expérimentalement, pour une même dose d'irradiation, on observe qu'une sollicitation de forte intensité, mais de courte durée, reste localisée en surface : consommation très rapide de toutes les entités présentes localement (épuisement local) et donc propagation impossible. En revanche, une agression plus faible, mais plus longue conduit à une dégradation plus homogène, les entités réactives pouvant être réapprovisionnées grâce à un apport permanent de réactifs pour la réaction [32-34].

### Modifications chimiques du polymère

La figure 4 schématise les trois mécanismes majeurs d'attaque chimique de la chaîne principale (sans modification de longueur de la chaîne) : cyclisation intramoléculaire, substitution fonctionnelle ou élimination.

Du fait de la répartition régulière de l'atome de chlore le long de la chaîne principale, le PVC est particulièrement sensible (entre autres) à la réaction d'élimination [12, 30, 35, 36]. Lors d'une exposition UV ( $\lambda < 300$  nm), la réaction d'élimination conduit à la formation de polyènes conjugués, avec libération d'HCl. La formation de ces polyènes se traduit par une rigidification du PVC (augmentation de sa Tg), mais également par une décoloration du produit (masquée généralement par la présence de pigments). La réaction d'élimination peut se produire en milieu anaérobie. La présence d'oxygène vient modifier cette réaction par oxydation des doubles liaisons.



**Fig. 4 - Modifications chimiques du polymère induites par :**  
1 - Cyclisation intramoléculaire ; 2 - Modification de la fonction latérale ;  
3 - Élimination des groupements latéraux.



## Modification de la longueur de la chaîne principale

Les coupures statistiques de chaînes se traduisent généralement par une diminution de la masse molaire du polymère, et donc par une augmentation de la fraction soluble. Ces coupures de chaînes peuvent également conduire à une rigidification du matériau, conséquence de phénomènes dits de « chimie-cristallisation » [37] : les petites molécules formées par la dégradation diffusent plus facilement vers les phases cristallines, contribuant ainsi à une augmentation du taux de cristallinité du polymère. Au niveau des propriétés mécaniques, il n'est donc pas contradictoire d'observer au cours du vieillissement une augmentation de la contrainte à la rupture et une diminution de l'allongement à la rupture.

Le phénomène de réticulation (création de liaisons covalentes entre chaînes) se traduit par une augmentation de la masse molaire du polymère. La fraction soluble diminue, et de fortes réticulations peuvent même conduire à une disparition complète du point de fusion du polymère et donc à la perte de son caractère recyclable.

Cependant, si, à l'image du PP et du PMMA, les mécanismes de coupures de chaînes sont prédominants, le PE et autres PVC subissent des mécanismes croisés, à la fois de coupures de chaînes et de réticulation. Dans ces cas précis, on peut observer un élargissement marqué de la distribution des masses molaires.

## Mécanismes de vieillissement oxydatifs des polyoléfines

Les vieillissements d'origine oxydative ne peuvent intervenir qu'en présence d'oxygène dans le milieu ambiant. De manière générale, la réaction est amorcée par un paramètre qui crée des radicaux (température, rayonnements lumineux ou ionisants) et la réaction de dégradation proprement dite ne peut se propager qu'en présence d'oxygène.

### Réaction d'oxydation

#### ■ Schéma général

Le schéma général d'une réaction d'oxydation [38] est présenté sur la figure 5. Ces réactions se déroulent toujours en trois étapes :

- une première étape d'amorçage, avec la création de radicaux (pas d'oxygène nécessaire) ;
- une seconde étape de propagation, en présence d'oxygène ;
- une troisième étape de terminaison (désactivation des radicaux en produits inactifs).

Ce mécanisme d'oxydation peut être schématisé par une représentation en « boucle », avec consommation d'oxygène et régénération des radicaux (fig. 6).

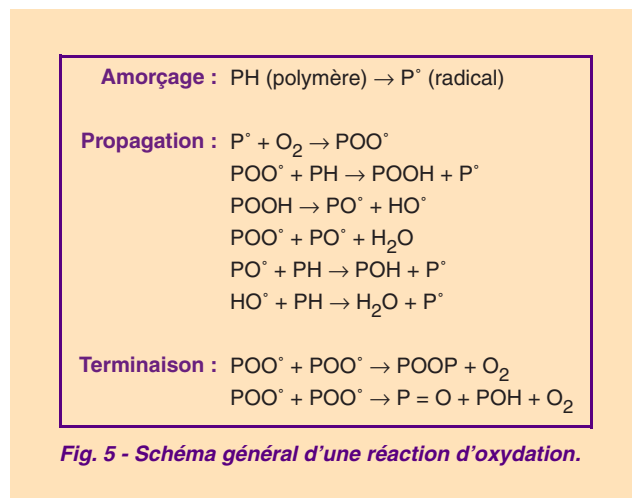


Fig. 5 - Schéma général d'une réaction d'oxydation.

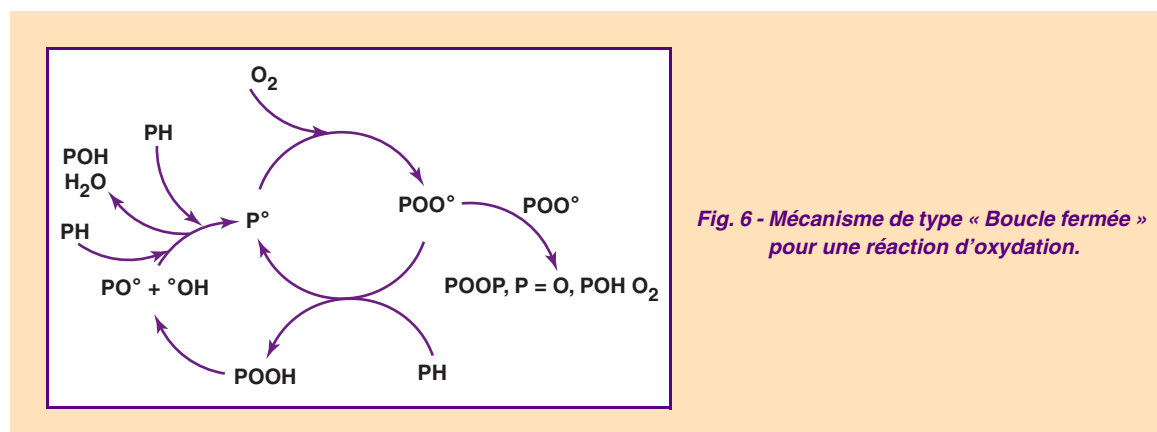


Fig. 6 - Mécanisme de type « Boucle fermée » pour une réaction d'oxydation.

### ■ Réaction d'amorçage

La réaction d'amorçage ne peut naître que de défauts présents au sein de la structure des polyoléfines. L'ensemble des résidus catalytiques, des hydroperoxydes, des insaturations et des groupements carbonyles, issus de la synthèse et de la mise en œuvre du PE, peuvent conduire à une instabilité de ce polymère face au rayonnement UV [39]. Les catalyseurs métalliques utilisés dans le cadre de la synthèse du PP sont des initiateurs d'oxydation [40]. Cette réaction d'amorçage peut également être initiée mécaniquement ou thermiquement lors de la fabrication des produits (extrusion). La contrainte moléculaire résultant de l'empêchement rotationnel moléculaire et des tensions internes est très importante au sein des chaînes plus longues, celles-là mêmes où se produisent les premières scissions. Augmenter davantage la température de fabrication pour fluidifier le matériau peut conduire à une accélération du mécanisme de dégradation.

### ■ Réaction de propagation

Les polyéthylènes présentent généralement une meilleure résistance à l'oxydation que les polypropylènes, en raison de leur configuration chimique. La vitesse des processus d'oxydation est contrôlée par l'arrachement d'un atome d'hydrogène de la chaîne hydrocarbonée (étape limitante). Cette vitesse d'arrachement est directement reliée à l'énergie de la liaison C-H. Dans le cas du PE, l'énergie d'une liaison C-H d'un groupement méthylénique est de 94 kCal/mol. Dans le cas du PP, l'énergie de la liaison C-H du carbone tertiaire n'est plus que de 90 kCal/mol. Pour aller plus loin, dans le cas des ABS, la partie butadiène est le maillon faible, l'énergie de liaison des C-H allyliques étant alors inférieure à 90 kCal/mol. La figure 7 illustre cet effet.

Les hydroperoxydes POOH formés lors de la réaction d'oxydation sont des entités instables qui peuvent spontanément se décomposer en radicaux actifs ( $PO_2^{\cdot}$ ,  $PO^{\cdot}$ ,  $HO^{\cdot}$ ), sous l'effet des rayonnements lumineux ou de la température. Les radicaux formés s'insèrent à nouveau dans la boucle d'oxydation.

L'accélération de ces réactions est réalisée en augmentant les doses UV, ou la température de travail à la pression atmosphérique ( $P_{\text{oxygène}} = 0,02 \text{ MPa}$ ). Les études actuelles [41-43] montrent que travailler à plus basse température, mais à plus forte pression d'oxygène, permet également d'obtenir de bons facteurs d'accélération. Un projet de norme européenne « Résistance à l'oxydation des géotextiles et produits apparentés » allant dans cette direction ( $T = 80 \text{ }^{\circ}\text{C}$  et  $P_{\text{oxygène}} = 5 \text{ MPa}$ ) est actuellement en discussion.

### ■ Réaction de terminaison

La réaction de terminaison se traduit par la recombinaison de radicaux actifs en produits inactifs (du point de vue de l'oxydation).

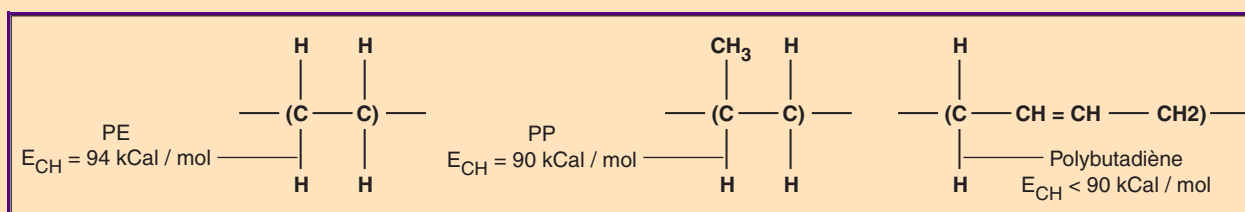
Ce type de réaction peut être utilisé pour réticuler les polyoléfines. En effet, la présence d'une forte concentration de radicaux, accompagnée d'un défaut d'oxygène dans le matériau, force les radicaux à se recombinaison, créant tout d'abord des liaisons inter-chaînes, et par la suite une réticulation du polymère.

## ***Vieillissements thermo-oxydatif et photo-oxydatif***

### ■ Mécanismes réactionnels

Dans le cas des réactions photochimiques, l'agression est de type rayonnement UV, alors que la température joue le rôle d'amorçage dans le cas thermo-oxydatif.

La sensibilité à l'oxydation d'une polyoléfine étant contrôlée par la vitesse d'arrachement de l'hydrogène dans la phase de propagation, (mécanisme identique dans les deux cas) (fig. 7), les molécules les plus stables face à la photo-oxydation sont également les plus stables en thermo-oxydation.



**Fig. 7 - Effet de la nature chimique des polyoléfines sur la résistance à l'oxydation.**

Dans un contexte plus fondamental, des mécanismes très complexes ont été proposés pour rendre compte des réactions d'oxydation des polyoléfines. On pourra citer comme exemples les travaux de :

- Gugumus sur la réaction de thermo-oxydation des PE et PP [44-46] ;
- Gardette sur la photo-oxydation du PP [47] ;
- Verdu sur la photo-oxydation du PP [34, 48, 49] ;
- Costa sur la photo et thermo-oxydation du UHMWPE [50].

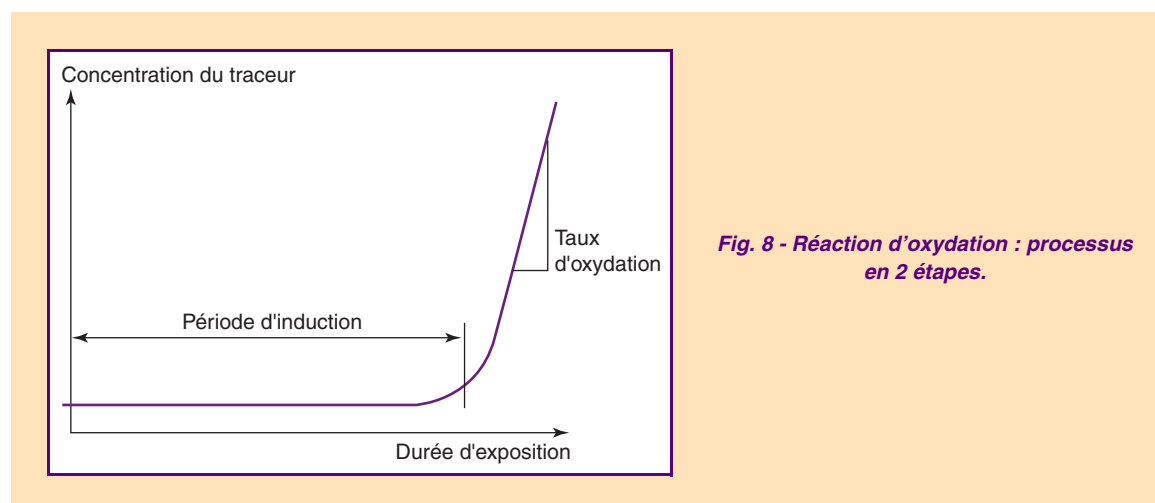
Certaines études [50] ont mis en évidence des différences entre les mécanismes de photo et de thermo-oxydation. Par conséquent, pour une même famille, le polymère le plus stable face à la thermo-oxydation ne sera pas obligatoirement le plus stable face à la photo-oxydation [17].

La réaction d'oxydation suit généralement un mode d'évolution en deux étapes, schématisé sur la figure 8 :

- une première phase dite « période d'induction », où les propriétés du polymère évoluent peu (évolution inférieure au seuil de détection des appareils de mesure) ;
- une seconde phase de début d'oxydation, caractérisée alors par un « taux d'oxydation en régime permanent ».

Un comportement différent entre les mécanismes de thermo et de photo-oxydation du PP a été mis en évidence expérimentalement [51]. Dans le cas de la thermo-oxydation, quel que soit le paramètre choisi pour suivre le vieillissement, aussi bien le temps d'induction que le taux d'oxydation ont un comportement Arrhénien sur une gamme de température de 40 à 70 °C ; dans le cas de la photo-oxydation, l'énergie d'activation augmente avec la température (réaction de plus en plus rapide).

Sur un plan plus pratique, les implications de ce résultat expérimental sont déterminantes dans le cadre d'une prévision de la durée de vie du polymère en fonction du type de sollicitation. En effet, une extrapolation Arrhénienne à température ambiante sera éventuellement envisageable dans un contexte thermo-oxydatif, et très hasardeuse dans l'autre cas.



*Fig. 8 - Réaction d'oxydation : processus en 2 étapes.*

#### ■ Modélisations cinétiques

Une fois les mécanismes réactionnels déterminés, la modélisation cinétique de ces réactions a permis d'entrevoir le comportement de ces matériaux.

Des études en amont (matériaux purs, sans stabilisants et préparés en films minces) ont débouché sur un calcul précis des constantes cinétiques des modèles [52, 53].

Ces modélisations ont également permis d'affiner les mécanismes cinétiques, et donc de mieux comprendre et de peser chacune des phases de la réaction d'oxydation [18, 54]. À titre d'exemple, une expression du taux d'oxydation en fonction de la température de travail et de l'intensité lumineuse reçue a été proposée [50], dans le cas de la photo-oxydation du polypropylène.

Gugumus souligne que, malgré un caractère morphologique hétérogène des polymères semi-cristallin, la dégradation cinétique peut être en première approximation considérée comme homogène à

l'échelle macroscopique [32]. Il souligne également que le LDPE, le HDPE et le PP présentent des comportements différents, bien que chimiquement très proches [55, 56].

L'oxygène présent à l'extérieur du matériau migre de la surface vers le cœur, ce qui confère un caractère intrinsèquement hétérogène à ces réactions d'oxydation. Il existe donc toujours une dégradation préférentielle en surface des échantillons [57].

Ces effets d'hétérogénéité ont été pris en compte et incorporés aux modèles cinétiques. Ces considérations sont importantes dès lors que l'épaisseur des échantillons devient supérieure à une épaisseur critique [54], qui dépend du coefficient de diffusion de l'oxygène, du taux de consommation et de la concentration d'oxygène à l'équilibre. Le calcul des profils d'oxydation [14, 34] montre des différences entre le PE et le PP, résultat de cinétiques d'oxydation différentes.

#### ■ Suivi expérimental du vieillissement : méthodes de mesure et traceurs de vieillissement

Si performants soient-ils, les modèles cinétiques précédemment décrits doivent être vérifiés expérimentalement. Différentes méthodes de mesure sont présentées ici, chacune d'elles étant relative au suivi d'un paramètre précis. Il incombe ensuite à l'exploitant des résultats d'identifier lequel des paramètres mesurés peut être considéré comme un véritable (et fiable) traceur du vieillissement, en particulier celui qui est le plus pertinent vis-à-vis des propriétés d'usage.

La plus simple des méthodes consiste en un suivi **gravimétrique** de l'échantillon en fonction du temps. Cette technique s'est avérée être parmi les plus sensibles [18, 48, 53]. Les résultats montrent une prise de masse après un certain temps d'induction (absorption d'oxygène), puis une perte de masse significative (coupures de chaînes + évaporation des petites masses). Cette approche a en outre permis de mettre en évidence une transition cinétique dans la dégradation thermo-oxydative du PP à 80 °C.

**L'analyse mécanique** est une approche à la fois simple et très répandue. Des trois paramètres principaux de la technique (module élastique, allongement à la rupture et contrainte à la rupture), l'allongement à la rupture est le plus significatif [58]. L'évolution du module élastique n'est pas significatif (affirmation citée dans le cas des polyoléfinés seulement), ni même la contrainte à la rupture, surtout lorsque les échantillons présentent des plateaux d'écoulement marqués [59]. L'exploitation que l'on fait de cet essai diffère suivant les auteurs. À titre d'exemple, Gijsman et al. [60] utilisent l'essai mécanique comme critère de fin de vie de l'échantillon lorsque le matériau a perdu 50 % de ses propriétés d'allongement à la rupture. Dans ce même contexte d'analyse mécanique, deux autres paramètres sont également susceptibles d'être étudiés : la relaxation (mesure de contrainte à déformation imposée) et le fluage (mesure de la déformation à contrainte imposée).

La méthode de mesure la plus utilisée dans le cadre des travaux de recherche est la technique de **Spectrométrie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)**. Cette technique permet d'identifier les fonctions chimiques présentes dans le milieu et de déterminer leur vitesse d'évolution (apparition ou disparition). Cette méthode permet en définitive un suivi précis des mécanismes d'oxydation et une quantification de ces derniers. À titre d'exemple, le tableau I présente les principales bandes d'absorption pour le vieillissement oxydatif des polyoléfinés. Le PE est davantage cité en référence du fait que les bandes d'absorption du PP dépendent de sa tacticité.

La technique de détermination de la masse molaire est assez complémentaire de la précédente. Si la spectroscopie FTIR permet une détermination des fonctions chimiques qui apparaissent et disparaissent, la masse molaire est représentative de scissions et de réticulations qui interviennent lors de la dégradation.

Encore exclusivement réservée au monde de la recherche, la technique de **chimiluminescence** consiste à chauffer l'échantillon et à mesurer les émissions de lumière. Cette émission de lumière est issue de la décomposition thermique des produits de dégradation comme les hydroperoxydes. Plus la dégradation est importante, plus ces derniers sont nombreux et plus le signal est important. Cette technique donne d'excellents résultats en comparaison des approches spectroscopiques FTIR [42, 61] et thermogravimétriques [17].

Les méthodes **d'analyses thermiques** permettent à la fois une caractérisation physico-chimique des échantillons ( $T_g$ , température de fusion, taux de cristallinité) et une caractérisation de l'état de dégradation de ces derniers. Dans le premier cas, l'étude est réalisée sous atmosphère inerte (balayage d'azote), alors que dans le second cas une atmosphère oxydante est utilisée (air ou oxygène). La détermination de la dégradation des polyoléfinés peut être réalisée en rampe de température, « Méthode  $T_{onset}$  » ou en isotherme (méthode ASTM dite OIT : Oxidative Induction Time [62]).

TABLEAU I

Principales bandes d'absorption lors d'un vieillissement oxydatif des polyoléfines [17, 61].  
Les X représentent les bandes caractéristiques de l'un ou l'autre des polymères

Nombre d'onde $\text{cm}^{-1}$	Identification	PE	PP
3 605	$\nu_{\text{OH}}$ dans les alcools (réaction $\text{PO}^{\circ+} + \text{PH} \rightarrow \text{POH} + \text{P}^{\circ}$ )	X	
3 555	$\nu_{\text{OH}}$ dans hydroperoxyde isolé		X
3 410	$\nu_{\text{OH}}$ dans hydroperoxyde associé		X
1 894	$\delta(\text{CH}_2)$ dans la phase cristalline	X	
1 777	$\nu_{\text{C=O}}$ dans $\gamma$ -lactone	X	
1 743	$\nu_{\text{C=O}}$ dans les esters	X	
1 733	$\nu_{\text{C=O}}$ dans les aldéhydes	X	
1 718	$\nu_{\text{C=O}}$ dans les cétones	X	
1 712	$\nu_{\text{C=O}}$ dans les acides carboxyliques	X	
1 643	$\nu_{\text{C=C}}$ dans double liaison vinylique	X	
1 378	$\delta(\text{CH}_3)$ dans $\text{R-CH}_3$	X	
1 306	$\delta(\text{CH}_2)$ dans la phase amorphe	X	
998	Vibration du squelette dans une partie cristalline		X
991	$\delta(\text{CH})$ dans $-\text{C}=\text{CH}_2$ Déformation hors du plan des H dans un groupement vinyle terminal	X	
975	$\text{CH}_3$ rocking		X
965	$\delta(\text{CH})$ dans $\text{R}-\text{C}=\text{CHR}'$ trans vinyl	X	
890	$\delta(\text{CH})$ dans le groupe vinylidène	X	
720	$\delta(\text{CH}_2)$ rocking	X	

Dans le premier cas, la température mesurée n'est autre que la température de début d'oxydation [23, 63]. Une bonne corrélation entre la perte des propriétés mécaniques et la mesure de  $T_{\text{onset}}$  [27] a été mise en évidence. Dans le cadre des recherches menées actuellement au LCPC, la figure 9 montre l'évolution des propriétés thermiques ( $T_{\text{onset}}$ ) et des propriétés mécaniques lors du vieillissement d'une géomembrane à base de polypropylène à 130 °C sous air. Une autre étude [59] montre que la perte des propriétés mécaniques intervient bien avant une forte augmentation des carbonyles. La méthode  $T_{\text{onset}}$  serait-elle alors meilleure ou plus sensible que le suivi par FTIR ? Inversement, la méthode mécanique est-elle réellement représentative ? Là réside toute la problématique du vieillissement et de l'identification de traceurs pertinents.

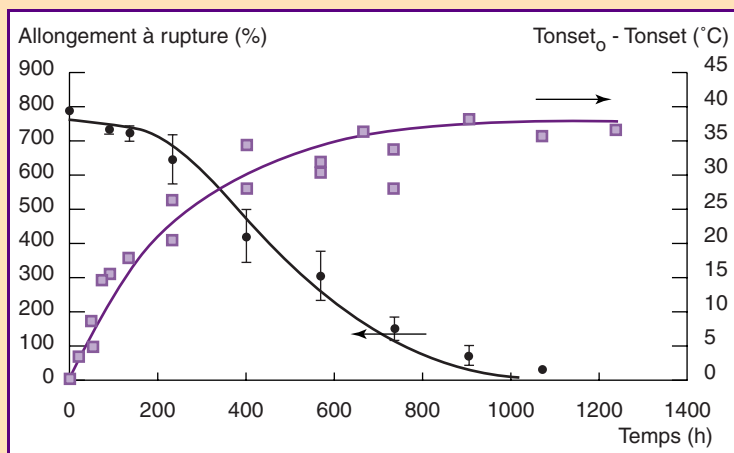


Fig. 9 - Évolutions comparées des propriétés thermiques et des propriétés d'allongement à la rupture dans le cas d'un PP vieilli à 130 °C sous air.

Dans le cas de l'OIT, on mesure un temps d'induction, représentatif de la résistance du matériau à l'oxydation. La procédure expérimentale consiste à chauffer l'échantillon sous atmosphère inerte (sans risque de dégradation), et de basculer vers une atmosphère oxygénée, une fois l'isotherme atteinte. La procédure et le thermogramme obtenus sont représentés sur la figure 10.

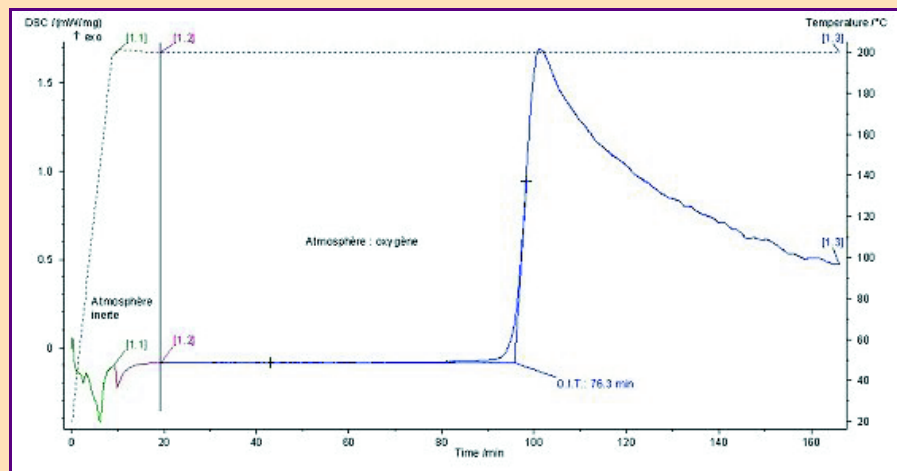


Fig. 10 - Test de l'OIT : procédure et thermogramme.

En qualité de test normalisé, l'OIT a suscité de nombreux travaux [16, 64]. Les études montrent que la valeur de l'OIT est directement liée à la quantité d'anti-oxydants [65] ou de stabilisants [66] présents au sein des polyoléfines. Par conséquent, suite à un étalonnage préalable, cette méthode peut être un outil efficace de mesure de la concentration de ces agents. Des études spécifiques sur ce test d'OIT sont en cours au LCPC, et les résultats seront publiés ultérieurement.

### Lutte contre le vieillissement

Afin d'augmenter la durabilité des polyoléfines, de nombreux additifs peuvent être ajoutés à la formulation initiale. Il est possible de citer :

- les stabilisants, pour limiter la dégradation du produit lors de la fabrication et des soudures réalisées sur site ;
- les anti-oxydants, pour retarder la dégradation oxydante ;
- les charges minérales,  $TiO_2$ , talc, noir de carbone, kaolin, silice, etc.

Dans le cadre de la stabilisation thermique, les stabilisants utilisés sont des produits thermiquement stables sur de très longues durées. On pourra citer, à titre d'exemple, les phosphites, les phosphonites, les sulfures et les phénols encombrés.

Les anti-oxydants photochimiques sont généralement des amines encombrées (HALS) associées à des phénols encombrés. Ces produits peuvent piéger des radicaux, des inhibiteurs ou des retardateurs de la réaction. Ils sont donc responsables des temps d'induction observés lors de la réaction d'oxydation des polyoléfines, temps au-delà duquel le matériau se comporte comme un produit non stabilisé. Une étude [67-69] montre qu'il n'existe pas de concentration critique pour l'efficacité des anti-oxydants et conclut qu'un anti-oxydant plus gros, mais plus concentré, présente le meilleur compromis (sauf au niveau du coût). Par ailleurs, la durabilité d'un PP varie linéairement avec la concentration en HALS, alors que celle du HDPE varie comme la racine carrée de la quantité d'HALS [70]. Enfin, les anti-oxydants ont une efficacité qui dépend de la température [20, 71], ce qui peut fortement perturber les tentatives d'extrapolation à la température ambiante des résultats des tests accélérés réalisés à hautes températures.

L'effet des additifs minéraux et leur utilisation combinée avec les stabilisants et autres anti-oxydants sont plus discutés.

- le noir de carbone est un puissant absorbant UV. Il augmente la résistance aux UV des PP sans affecter la stabilité thermique de ce dernier [23]. En revanche, il est moins efficace que ses homo-

logues organiques de type HALS. Son efficacité augmente également lorsque sa concentration augmente [72] ;

- le noir de carbone agit en activant certains additifs [72,73]. L'efficacité est d'autant plus marquée que la température est basse (cela pose le problème de la représentativité des tests accélérés à plus haute température), et que les particules sont plus fines (il convient de se méfier alors d'une éventuelle agglomération de trop fines particules qui limiterait cet effet). Le noir de carbone peut aussi gêner la croissance des domaines cristallins due aux coupures de chaînes et ainsi limiter la fragilisation du matériau ;
- certains stabilisants de type HALS ont tendance à s'adsorber sur les pigments et donc ne peuvent plus migrer au sein du matériau. Ainsi, le talc et le bleu de phtalocyanine réduisent d'autant plus l'influence des HALS qu'ils sont fins et dispersés (en d'autres termes quand leur surface spécifique augmente) [24]. Cet effet n'est pas observé en présence de  $TiO_2$  ;
- une forte adsorption de stabilisants sur des pigments peut conduire les particules à agir comme de véritables réservoirs à stabilisants, ces derniers étant relargués au cours de la dégradation. L'utilisation de deux types de silice montre que l'une peut diminuer l'efficacité des stabilisants et l'autre l'améliorer [74, 75]. La différence vient du fait que les deux types de silice n'ont pas la même répartition de groupements hydroxyles en surface : une répartition clairsemée des groupements OH de surface favorise une adsorption de très forte énergie conduisant à une désactivation complète de l'agent stabilisant.

En résumé, l'utilisation de systèmes stabilisants + anti-oxydants + charges minérales peut selon les cas donner lieu à des phénomènes antagonistes ou synergiques, effets qu'il est déterminant de pouvoir évaluer par un test de vieillissement accéléré.

Enfin, certains résidus métalliques de synthèse peuvent être des amorceurs de la réaction [40]. Les additifs utilisés ont alors pour rôle de complexer ces agents pour inhiber leur effet initiateur.

En conclusion, à l'heure actuelle, il est impossible d'éviter le vieillissement de ces polyoléfinés, mais seulement de le retarder et/ou le ralentir. Les agents stabilisants, bien qu'utilisés en très faibles quantités dans les polymères (2 à 3 %), sont responsables du prix des produits finis. Ils possèdent la plupart du temps une efficacité qui dépend de la température, ce qui rend d'autant plus complexe la tâche de qualification de l'efficacité de ces derniers et d'extrapolation des résultats des tests accélérés aux conditions d'utilisation des matériaux sur site.

## Vieillessement du PVC

Contrairement aux mécanismes de vieillissement des polyoléfinés, principalement d'origine chimique, le vieillissement du PVC, et plus particulièrement du PVC-P [76], combine des effets physiques (extraction de plastifiants) et chimiques (modification de la chaîne principale). Généralement, un PVC vieillit en se rigidifiant et en changeant parfois de couleur [36].

Le phénomène de rigidification peut être la conséquence soit d'une extraction de plastifiants du matériau (par l'eau, par exemple [30]), soit de réactions chimiques (formation de polyènes [35] + réticulation). Un retour d'expérience de terrain montre que les géomembranes PVC-P vieilles présentent une faible soudabilité à chaud : cela peut s'expliquer par la présence de phénomènes de réticulation significatifs (augmentation de la masse molaire).

Le premier cas se traduit par une augmentation de la Tg du polymère, due à la perte de petites molécules assouplissant le réseau.

Le processus chimique est une succession complexe de réactions, qui se traduisent également par une augmentation de la Tg. En d'autres termes, la Tg apparaît ici comme un bon indicateur de vieillissement ; en revanche, cette grandeur ne permettra pas d'identifier la cause même du vieillissement, physique ou chimique.

Un résumé détaillé des réactions de dégradation est cité ci-après [77] :

- ① la dégradation du PVC est due à la déshydrochloration, induisant la formation de polyènes, de 2 à 30 doubles liaisons successives ;
- ② les polyènes sont formées en parallèle ;
- ③ la cinétique de formation est d'ordre 0, et décroît de manière exponentielle avec le nombre de doubles liaisons ;

- ④ les séquences polyènes sont réduites quand l'HCl formé est suffisamment éliminé ; lorsque la concentration en HCl est importante, les séquences s'allongent ;
- ⑤ l'élimination de HCl se réalise en trois étapes : initiation, propagation et terminaison. Le rapport propagation/terminaison diminue lorsque la température augmente ;
- ⑥ HCl formé pendant la dégradation accélère à la fois le taux de dégradation et le nombre moyen de doubles liaisons dans la séquence polyène ;
- ⑦ les acides de Lewis formés ou les impuretés présentes au départ sont autant de facteurs d'accélération de la réaction, de même que les radicaux formés par dégradation des impuretés ;
- ⑧ les réticulations interviennent à basse température et deviennent très importantes à plus haute température, de même que les réactions secondaires.

Le rayonnement UV fait partie des principaux amorceurs de la réaction de dégradation chimique. Le mécanisme dépend de la longueur d'onde excitatrice [12, 13].

Lorsqu'il est présent, l'oxygène agit sur le polymère en cours de vieillissement en s'attaquant aux polyènes formés. Cette réaction se traduit chimiquement par des coupures de chaînes, et macroscopiquement par une diminution des propriétés mécaniques à la rupture [30].

La modification de couleur du PVC est la conséquence de la déshydrochloration du polymère. Pour lutter contre cette propriété, tous les additifs ne présentent pas un comportement équivalent. À titre d'exemple [78], un additif de type zinc confère une couleur initiale très satisfaisante au PVC. Avec du calcium, la couleur initiale est moyenne mais la durabilité de cette dernière est bien meilleure. Un compromis d'esthétique/durabilité a été trouvé avec un rapport Ca/Zn optimal.

Il est néanmoins à noter que le facteur physique de désorption des plastifiants et d'autres additifs est très présent et souvent majoritaire à température ambiante [79].

## Hydrolyse des polyesters

De manière générale, les PET peuvent être affectés par les réactions d'oxydation (par absorption du rayonnement UV des noyaux aromatiques substitués [58]), mais sont très sensibles aux attaques chimiques et, plus particulièrement, à l'hydrolyse. Même si les cinétiques des réactions sont assez lentes, des dégâts significatifs peuvent malgré tout apparaître à l'échelle du génie civil [80] et, en particulier, lorsque le pH est élevé (au contact du béton).

L'hydrolyse se traduit chimiquement par la coupure des ponts esters, en milieu neutre, acide ou basique. Si le mécanisme de la réaction est semblable dans les trois cas, les effets constatés sont assez différents.

On assiste à une dégradation homogène des fibres de PET lors d'une attaque acide ou neutre [80]. En revanche, dans un milieu basique, on observe une diminution du diamètre des fibres, conséquence d'une attaque préférentielle en surface. Les ions OH<sup>-</sup> agissent en générant des fonctions carbonyles. Il en résulte une modification des propriétés diélectriques de surface qui se traduit par un « effet barrière » à la pénétration des ions hydroxyle au cœur des fibres. L'érosion qui s'ensuit est la conséquence de la solubilité dans l'eau des produits de dégradation.

Une étude par chromatographie d'exclusion stérique [81] a montré que l'hydrolyse du PET conduit à une diminution du degré de polydispersité et de la masse molaire moyenne en nombre, et se produit dans la phase amorphe (celle qui est perméable à l'eau). En revanche, la phase cristalline n'est pas affectée.

Les groupements acides d'extrémités de chaînes peuvent catalyser la réaction d'hydrolyse [82]. Cette notion de concentration de fin de chaînes est déterminante, si bien qu'elle est retenue comme critère de durabilité dans le cadre de la normalisation des géotextiles polyesters [83] (il faut un couple  $M > 25\ 000$  et  $CEG^* < 30$  meq/kg). Il est possible de limiter chimiquement [84] cet effet d'extrémités de chaînes réactives : les acides sont neutralisés par ajout d'un isocyanate lors de la synthèse du polymère. L'isocyanate se fixe alors sur les extrémités de chaînes et inhibe donc leur effet.

Une fibre en PET est d'autant plus résistante que sa masse molaire est grande et peu dispersée et que son CEG est faible. À titre d'illustration, la figure 11 montre l'évolution du faciès de surface des fibres de polyester lors d'essais accélérés en milieu alcalin, réalisés au LCPC.

\* Carboxyl End Group exprimée en milliéquivalents de groupements acides carboxyliques par kg de polymère



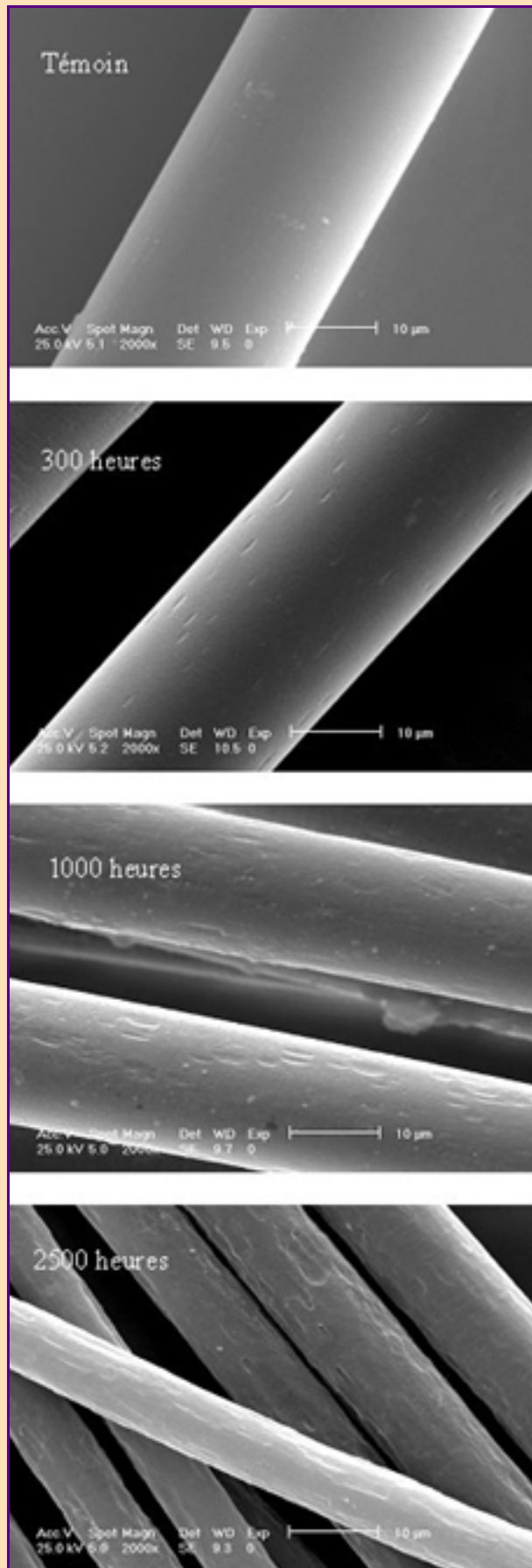


Fig. 11 - Hydrolyse alcaline des fibres de polyester - Milieu : KOH 1M, 40 °C.

Pour se rapprocher des conditions réelles d'utilisation des fibres, ces dernières sont sollicitées en traction pendant l'hydrolyse alcaline [85]. La combinaison des deux effets accélère la réaction de dégradation (suivie par la perte de masse des fibres). Une modification du faciès de surface des fibres est alors observé, avec apparition de fissures, perpendiculairement à l'axe de traction.

Enfin, dans le contexte plus particulier des textiles [86], un diagramme « dégradation du textile/ dégradation des fibres » est proposé. Ce type d'approche, schématisé sur la figure 12, permet de prévoir dans quelle mesure une altération progressive des fibres est préjudiciable au textile. Dans le cas 1, le textile se dégrade linéairement avec les fibres. Le cas 2 est très défavorable car une faible dégradation des fibres se traduit par une forte perte des propriétés du textile. Enfin, le cas 3 représente un cas idéal, dans la mesure où il faut très fortement dégrader les fibres pour commencer à altérer le textile. Un diagramme préalable de ce type permet en définitive de réaliser des tests accélérés sur des fibres plutôt que sur des textiles, et donc d'opérer des tests à plus petite échelle, moins coûteux.

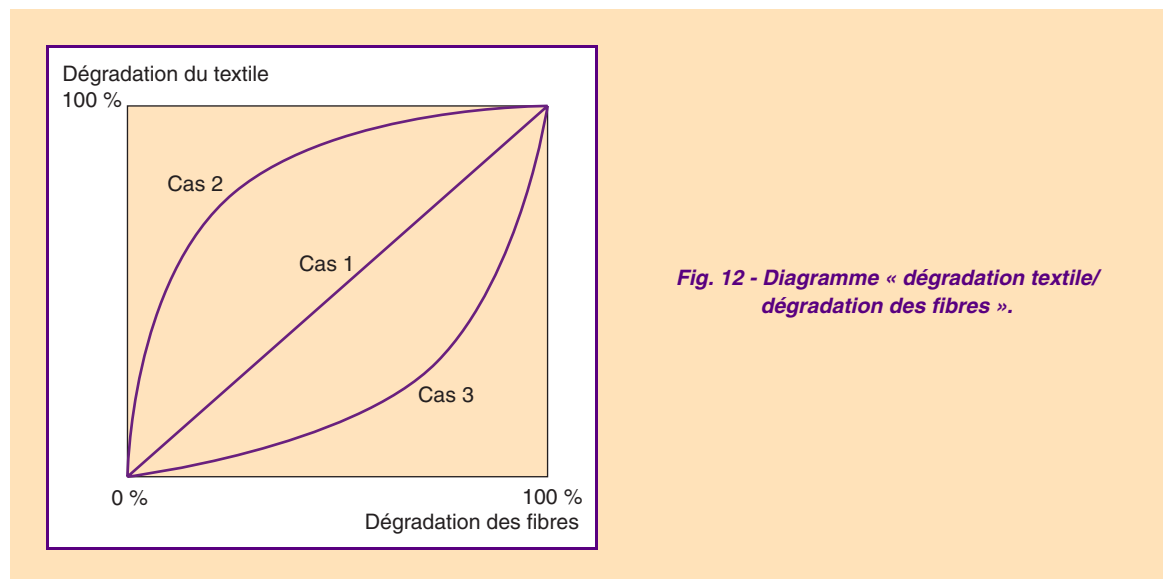


Fig. 12 - Diagramme « dégradation textile/ dégradation des fibres ».

## Conclusion

Ces dernières années, un effort certain a porté sur la compréhension des mécanismes chimiques de vieillissement des polymères. Les grandes familles des polyoléfines, polyesters et autres PVC ont fait l'objet d'un vif intérêt. Cette entreprise de recherche a été envisagée non seulement suite à l'utilisation croissante de ces matériaux organiques dans le génie civil, mais également en raison des exigences de durabilité, désormais omniprésentes dans tous les cahiers des charges. La notion de durabilité est maintenant synonyme de durabilité mécanique et de durabilité chimique. Le produit doit résister mécaniquement, et ce malgré les agressions chimiques et climatiques qu'il pourra subir en service.

Cependant, même si les mécanismes de dégradation chimique sont communément étudiés en conditions accélérées, les extrapolations aux conditions de service restent encore très délicates car de très nombreux paramètres entrent en jeu. De plus, on ne connaît pas actuellement l'effet des interactions entre les différents facteurs sur les cinétiques de vieillissement.

La prévision de la durabilité des polymères ne peut se concevoir qu'au travers d'une meilleure compréhension des phénomènes et des conditions d'accélération, dans le but de déterminer des traceurs pertinents et représentatifs.

Le LCPC et le réseau technique possèdent à ce jour un recul d'expérience de 15 à 30 ans sur l'utilisation des géotextiles et des géomembranes (polyoléfines, polyesters et PVC) dans les ouvrages de génie civil : il ne reste donc qu'à combler 100 années pour atteindre les 120 ans de durabilité exigés dans les cahiers des charges....

Sachant que les implications financières (et la gêne à l'exploitation de l'ouvrage) du choix d'un matériau inapproprié peuvent être très importantes, le besoin d'approfondir la recherche dans ce sec-

teur est donc évident. Il est en effet impossible, ou très difficile, de changer un système d'étanchéité extradors par géomembranes dans un tunnel ou le géotextile renforçant un talus de grande hauteur !

Les travaux actuellement développés dans le réseau des Laboratoires des Ponts et Chaussées s'orientent vers :

- la recherche d'indicateurs de vieillissements pertinents, en fonction des sollicitations, et sur la manière de les mesurer ;
- la validation d'essais accélérés, en conformité avec les nouvelles réglementations européennes et l'exploitation des résultats en terme de prévision de durée de vie ;
- l'étude des interactions entre différents facteurs lors de sollicitations multiparamètres.

## GLOSSAIRE

Glossaire GB		Glossaire FR
ABS	Acrylonitrile Butadiene Styrene	Terpolymère Acrylonitrile/Butadiène/Styrène
CEG	Carboxyl End Group	Groupe terminal carboxyle (-COOH)
DSC	Differential Scanning Calorimetry	Analyse enthalpique différentielle
EPDM	Éthylène-Propylène-Diene Monomer	Éthylène-Propylène-diène monomères
FTIR	Fourier Transform Infra Red	
IRTF		Infrarouge à transformée de Fourier
HALS	Hindered Amine Light Stabiliser	Amine encombrée : Stabilisant lumière
HAS	Hindered Amine Stabiliser	Stabilisant amine encombrée
HDPE	High Density PolyEthylene	Polyéthylène haute densité
IPP	Isotactic PolyPropylene	Polypropylène isotactique
KOH	Potassium Hydroxyde	Hydroxyde de potassium (Potasse)
LDPE	Low Density PolyEthylene	Polyéthylène basse densité
LLDPE	Linear Low Density PolyEthylene	Polyéthylène basse densité linéaire
1 M	Molarity	Concentration molaire ou molarité d'une solution
OIT	Oxidative Induction Time	Temps d'induction à l'oxydation
PE	PolyEthylene	Polyéthylène
PET	PolyEthylene Terephthalate	Poly Téréphthalate d'éthylène
PMMA	Poly Methyl MethAcrylate	Polyméthacrylate de méthyle
PP	PolyPropylene	Polypropylène
PTFE	PolyTetraFluoroEthylene	PolyTétraFluoroÉthylène
PVC	Poly Vinyl Chloride	Chlorure de Polyvinyle
PVC-P	Poly Vinyl Chloride Plasticized	Chlorure de Polyvinyle plastifié
SPP	Syndiotactic PolyPropylene	Polypropylène syndiotactique
T <sub>f</sub>	Melting Temperature	Température de fusion
T <sub>g</sub>	Glass Transition Temperature	Température de transition vitreuse
UHMWPE	Ultra High Molecular Weight PE	Polyéthylène à très grande masse molaire

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] BÖTTCHER P., Durability, function and applications of geotextiles, *International Textile Bulletin: nonwovens, industrial textiles*, 46(2), 2000, pp. 8-10.
- [2] KOERNER R.M., Durability and aging of geosynthetics, *Elsevier science publishers*, 1989.

- [3] SCROEDER H.F., BAHR H., LORENTZ E., KNEIP G., SCHMUECKING I., ZEYNALOV E.B., Resistance of polyolefin geosynthetics to oxidation : a new accelerated test working at elevated oxygen pressure, *7<sup>th</sup> International Conference on Geosynthetics*, Nice, **2002**.
- [4] MUELLER W., JACOB I., Oxidative resistance of high density polyethylene geomembranes, *Polymer Degradation and Stability*, **79**, **2003**, pp. 161-172.
- [5] COOKE T.F., REBENFELD L., Effect of chemical composition and physical structure of geotextiles and their durability, *Geotextiles and Geomembranes*, **7**, **1988**, pp. 7-22.
- [6] ROWE R.K., SANGAM H.P., Durability of HDPE geomembranes, *Geotextiles and Geomembranes*, **20**, **2000**, pp. 77-95.
- [7] SALMAN A., ELIAS V., JURAN I., LU S., PEARCE E., Durability of geosynthetics based on accelerated laboratory testing, *Proceeding of Geosynthetics '97*, **1997**, pp. 217-234.
- [8] VERDU J., *Viellissement des plastiques*, Afnor Technique, **1984**.
- [9] BIRON M., *Viellissement et durabilité des polymères à usage industriel*, Éd TechTendances, janvier **2001**.
- [10] SEEGER S., MULLER W., Requirement and testing of protective layer systems for geomembranes, *Geotextiles and Geomembranes*, **14**, **1996**, pp. 365-376.
- [11] AGUIAR J.B., Durability of polymeric pipes in contact with domestic products, *Construction and building materials*, **13**, **1999**, pp. 155-157.
- [12] LEMAIRE J., Prédiction du comportement à long terme des matériaux polymères, *Journal de Chimie Physique*, **95**, **1998**, pp. 1386-1395.
- [13] HAMID S.H., IV : Wavelength sensitivity of polymers, in *Handbook of polymer degradation, 2<sup>nd</sup> Edition*, Marcel Dekker, **2000**, pp. 573-643.
- [14] RINCON-RUBIO L.M., FAYOLLE B., AUDOUIN L. and VERDU J., A general solution of the closed-loop kinetic scheme for the thermal oxidation of polypropylene, *Polymer Degradation and Stability*, **74(1)**, **2001**, pp. 177-188.
- [15] GILLEN K.T., CELINA M., The wear out approach for predicting the remaining lifetime of materials, *Polymer Degradation and Stability*, **71**, **2001**, pp. 15-30.
- [16] DING S.Y., KHARE A.R., LING M.T.K., STANDFORD C., WOO L., Polymer durability estimates based on apparent activation energies for thermal oxidative degradation, *Thermochemica acta*, **367-368**, **2000**, pp. 107-112.
- [17] CORRALES T., CATALINA F., PEINADO C., ALLEN N.S., FONTAN E., Photooxidative and thermal degradation of polyethylenes : interrelationship by chemiluminescence, thermal gravimetric analysis and FTIR data, *Journal of photochemistry and photobiology A : chemistry*, **147**, **2002**, pp. 213-224.
- [18] ACHIMSKY L., AUDOUIN L., VERDU J., RYCHLY J. and MATISOVA-RYCHLA L., On a transition at 80 °C in polypropylene oxidation kinetics, *Polymer Degradation and Stability*, **58(3)**, **1997**, pp. 283-289.
- [19] DING S.Y., LING M.T.K., KHARE A.R., WOO L., Durability of a reference material over diverse conditions, *Thermochemica acta*, **357-358**, **2000**, pp. 147-153.
- [20] SHAH A., Flexible polypropylene geomembrane case histories, *Geotextiles and geomembranes*, **17**, **1999**, pp. 185-192.
- [21] MATHUR A., NETRAVALI A.N., O'ROURKE T.D., Chemical aging effects on the physico-mechanical properties of polyester and polypropylene geotextiles, *Geotextiles and geomembranes*, **13**, **1994**, pp. 591-626.
- [22] KATO M., OSAWA Z., Effect of stereoregularity on the thermo-oxidative degradation of polypropylenes, *Polymer Degradation and Stability*, **65**, **1999**, pp. 457-461.
- [23] HORROCKS A.R., MWILA J., MIRAFTAB M., LIU M., CHOCHAN S.S., The influence of carbon black on properties of orientated polypropylene : 2. thermal and photodegradation, *Polymer Degradation and Stability*, **65**, **1999**, pp. 25-36.
- [24] VAILLANT D., LACOSTE J., LEMAIRE J., Stabilization of Isotactic Polypropylène. Problems bound to the interactions of stabilizers with pigments and fillers, *Journal of Applied Polymer Science*, **65**, **1997**, pp. 609-615.
- [25] GAMLIN C., DUTTA N., ROY-CHOUDHURY N., KEHEO D., MATISONS J., Influence of ethylene-propylene ratio on the thermal degradation behaviour of EPDM elastomers.
- [26] GUGUMUS F., Thermooxidative degradation of polyolefins in the solid state – 1 : Experimental kinetics of functional group formation, *Polymer Degradation and Stability*, **52**, **1996**, pp. 131-144.

- [27] LIU M., HORROCKS A.R., HALL M.E., Correlation of physicochemical changes in UV-exposed low density polyethylene films containing various UV stabilisers, *Polymer Degradation and Stability*, **49**, 1995, pp. 151-161.
- [28] STRUIK L.C.E., Physical ageing in amorphous polymers and other materials, Elsevier, Amsterdam, **1978**.
- [29] FREURE C., CHEN G., HORTON J.H., Examination of solvent interactions at the surface of poly(ethylene) terephthalate films using atomic force microscopy and infrared spectroscopy, *Surface Science*, **437**, 1999, pp. 231-238.
- [30] LAMBERT S., DUQUENNOI C., TCHARKHTCHI A., Utilisation des géomembranes en altitude : retour d'expérience sur des géomembranes en PVC-P, *Rencontres géosynthétiques 99*, Bordeaux, **1**, 1999, pp. 285-292.
- [31] THOMAS R.W., KOERNER R.M., Advances in HPDE Barrier walls, *Geotextiles and geomembranes*, **14**, 1996, pp. 393-408.
- [32] PLACEK V., BARTONICEK B., The dose rate effect and the homogeneity of radio-oxidation of plastics, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, **B 185**, 2001, pp. 355-359.
- [33] GUGUMUS F., Thermooxidative degradation of polyolefins in the solid state – 2 : Homogeneous and heterogeneous aspects of thermal oxidation, *Polymer Degradation and Stability*, **52**, 1996, pp. 145-157.
- [34] GIROIS S., DELPRAT P., AUDOUIN L. and VERDU J., Oxidation thickness profiles during photooxidation of non-photostabilized polypropylene, *Polymer Degradation and Stability*, **56(2)**, 1997, pp. 169-177.
- [35] BREBU M., VASILE C., ANTONIE S.R., CHIRIAC M., PRECUP M., YANG J., ROY C., Study of the natural ageing of PVC insulation for electrical cables, *Polymer Degradation and Stability*, **67**, 2000, pp. 209-221.
- [36] EL RAGHI S., ZAHRAN R.R., GEBRIL B.E., Effect of weathering on some properties of polyvinyl chloride/lignin blends, *Materials letters*, **46**, 2000, pp. 332-342.
- [37] RABELLO M.S., WHITE J.R., Crystallization and melting behaviour of photodegraded polypropylene-I : Chemi-crystallisation, *Polymer*, **38(26)**, 1997, pp. 6379-6387.
- [38] REICH L., STIVALA S., Autoxidation of hydrocarbons and polyolefins, *New York, Marcel Dekker*, **1969**.
- [39] VALADEZ-GONZALES A., CERVANTEC-UC J.M., VELEVA L., Mineral filler influence on the photo-oxidation of high density polyethylene : I Accelerated UV chamber exposure test, *Polymer Degradation and Stability*, **63**, 1999, pp. 253-260.
- [40] LIVANOVA N.M., ZAIKOV G.E., The initiation of polypropylene oxidation, *Polymer Degradation and Stability*, **57**, 1997, pp. 1-5.
- [41] VINK P., FONTIJN H.F.N., Testing the resistance to oxidation of polypropylene geotextiles at enhanced oxygen pressures, *Geotextiles and geomembranes*, **18**, 2000, pp. 333-343.
- [42] ACHIMSKY L., AUDOUIN L., VERDU J., RYCHLA L., RYCHLY J., The effect of oxygen pressure on the rate of polypropylene oxidation determined by chemiluminescence, *European Polymer Journal*, **35**, 1999, pp. 557-563.
- [43] GIJSMAN P. and SAMPERS J., The influence of oxygen pressure and temperature on the UV-degradation chemistry of polyethylene, *Polymer Degradation and Stability*, **58(1-2)**, 1997, pp. 55-59.
- [44] GUGUMUS F., Re-examination of the thermal oxidation reactions of polymers, Part 1 : New views of an old reaction, *Polymer Degradation and stability*, **74**, 2001, pp. 327-339.
- [45] GUGUMUS F., Re-examination of the thermal oxidation reactions of polymers, Part 2 : Thermal oxidation of polyethylene, *Polymer Degradation and stability*, **76**, 2002, pp. 329-340.
- [46] GUGUMUS F., Re-examination of the thermal oxidation reactions of polymers, Part 3 : various reactions in polyethylene and polypropylene, *Polymer Degradation and stability*, **77**, 2002, pp. 147-155.
- [47] PHILIPPART J.L., SINTUREL C., ARTHAUD R., GARDETTE J.L., Influence of exposure parameters on the mechanism of photo-oxidation of polypropylene, *Polymer Degradation and stability*, **64**, 1999, pp. 213-225.
- [48] GIROIS S., AUDOUIN L., VERDU J., DELPRAT P. and MAROT G., Molecular weight changes during the photooxidation of isotactic polypropylene, *Polymer Degradation and Stability*, **51(2)**, 1996, pp. 125-132.
- [49] GIROIS S., AUDOUIN L., DELPRAT P. and VERDU J., Weight loss mechanism in the photooxidation of polypropylene, *Polymer Degradation and Stability*, **51(2)**, 1996, pp. 133-141.

- [50] COSTA L., LUDA M.P., TROSSARELLI L., Ultra High Molecular Weight polyethylene II thermal and photo-oxidation, *Polymer Degradation and Stability*, **58**, **1997**, pp. 41-54.
- [51] AUDOUIN L., GIROIS S., ACHIMSKY L. and VERDU J., Effect of temperature on the photooxidation of polypropylene films, *Polymer Degradation and Stability*, **60(1)**, **1998**, pp. 137-143.
- [52] ACHIMSKY L., AUDOUIN L. and VERDU J., Kinetic study of the thermal oxidation of polypropylene, *Polymer Degradation and Stability*, **57(3)**, **1997**, pp. 231-240.
- [53] RYCHLY J., MATISOVA-RYCHLA L., CSMOROVA K., ACHIMSKY L., AUDOUIN L., TCHARKHTCHI A. and VERDU J., Kinetics of mass changes in oxidation of polypropylene, *Polymer Degradation and Stability*, **58(3)** **1997**, pp. 269-274.
- [54] AUDOUIN L., GUEGUEN V., TCHARKHTCHI A., VERDU J., "Close Loop" mechanistic schemes for hydrocarbon polymer oxidation, *Journal of Polymer Science. Part A. Polymer Chemistry*, **33(6)**, **1995**, pp. 921-927.
- [55] GUGUMUS F., Thermooxidative degradation of polyolefins in the solid state-5 : kinetics of functional group formation in PE-HD and PE-LLD, *Polymer Degradation and Stability*, **55**, **1997**, pp. 21-43.
- [56] GUGUMUS F., Thermooxidative degradation of polyolefins in the solid state-6. Kinetics of thermal oxidation of polypropylene, *Polymer Degradation and Stability*, **62(2)**, **1998**, pp. 235-243.
- [57] LACOSTE J., DESLANDES Y., BLACK P., CARLSSON D.J., Surface and bulk analysis of the oxidation of polyolefins, *Polymer Degradation and Stability*, **49**, **1995**, pp. 21-28.
- [58] GIJSMAN P., MEIJERS G. and VITARELLI G., Comparison of the UV-degradation chemistry of polypropylene, polyethylene, polyamide 6 and polybutylene terephthalate, *Polymer Degradation and Stability*, **65(3)**, **1999**, pp. 433-441.
- [59] FAYOLLE B., AUDOUIN L. and VERDU J., Oxidation induced embrittlement in polypropylene - a tensile testing study, *Polymer Degradation and Stability*, **70(3)**, **2000**, pp. 333-340.
- [60] GIJSMAN P., DOZEMAN A., Comparison of the UV-degradation chemistry of unstabilized and HALS-stabilized polyethylene and polypropylene, *Polymer Degradation and Stability*, **53(1)**, **1996**, pp. 45-50.
- [61] SETNESCU R., JIPA S., SETNESCU T., PODINA C., OSAWA Z., Chemiluminescence study on the oxidation of several polyolefins : II Chemiluminescence from  $\gamma$ -irradiated polymers, *Polymer Degradation and Stability*, **61**, **1998**, pp. 109-117.
- [62] *Standart test method for Oxidative Induction Time of Polyolefins by differential scanning calorimetry*, ASTM, D 3895-98.
- [63] GROFF I., FRANZESE R., LANDRO L.D., PAGANO M.R. and GENONI M., Characterization of Polypropylene Pipes during Accelerated Aging in Air and Water, *Polymer Testing*, **15(4)**, **1996**, pp. 347-361.
- [64] DING S.Y., KHARE A.R., LING M.T.K., STANDFORD C., WOO L., Polymer durability estimates based on apparent activation energies for thermal oxidative degradation, *Thermochemica acta*, **367-368**, **2000**, pp. 107-112.
- [65] PHEASE T.L., BILLINGHAM N.C. and BIGGER S.W., The effect of carbon black on the oxidative induction time of medium-density polyethylene, *Polymer*, **41(26)**, **2000**, pp. 9123-9130.
- [66] KYRIAKOU S.A., STATHERPOULOS M., PARISSAKIS G.K., PAPASPYRIDES C.D. and KARTALIS C.N., Oxidative induction time method based on thermogravimetry for monitoring the restabilization of post-use LDPE, *Polymer Degradation and Stability*, **66(1)**, **1999**, pp. 49-53.
- [67] GUGUMUS F., Critical antioxidant concentrations in polymer oxidation – I. Fundamental aspects, *Polymer Degradation and Stability*, **60(1)**, **1998**, pp. 85-97.
- [68] GUGUMUS F., Critical antioxidant concentrations in polymer oxidation – II. Experimental « proofs », *Polymer Degradation and Stability*, **60(1)**, **1998**, pp. 99-117.
- [69] GUGUMUS F., Critical antioxidant concentrations in polymer oxidation – III. Application to lifetime prediction, *Polymer Degradation and Stability*, **60(1)**, **1998**, pp. 119-135.
- [70] GUGUMUS F., The performance of light stabilizers in accelerated and natural weathering, *Polymer Degradation and Stability*, **50**, **1995**, pp. 101-116.
- [71] HSUAN Y.G., KOERNER R.M., Antioxidant depletion lifetime in high density polyethylene geomembranes, *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*, **532-541**, juin **1998**.
- [72] LIU M., A.R. HORROCKS A.R., Effect of carbon black on UV stability of LLDPE films under artificial weathering conditions, *Polymer Degradation and Stability*, **75**, **2002**, pp. 485-499.

- [73] PHEASE T.L., BILLINGHAM N.C. and BIGGER S.W., The effect of carbon black on the oxidative induction time of medium-density polyethylene, *Polymer*, 41(26), 2000, pp. 9123-9130.
- [74] LIAUW C.M., CHILDS A., ALLEN N.S., EDGE M., FRANKLIN K.R., COLLOPY D.G., Effect of interactions between stabilisers and silica used for antiblocking applications on UV and thermal stability of polyolefin film 1. Adsorption studies, *Polymer Degradation and Stability*, 63, 1999, pp. 391-397.
- [75] LIAUW C.M., CHILDS A., ALLEN N.S., EDGE M., FRANKLIN K.R., COLLOPY D.G., Effect of interactions between stabilisers and silica used for antiblocking applications on UV and thermal stability of polyolefin film 2. Degradation studies. *Polymer Degradation and Stability*, 65, 1999, pp. 207-215.
- [76] BENETTON J.P., PVC-P geomembrane behaviour in a ten years water laboratory immersion test, 5<sup>th</sup> *International Conference on Geosynthetics*, Singapore, 1994, pp. 1105-1108.
- [77] BACALOGLU R., FISCH M., Degradation and stabilisation of poly(vinyl chloride). V . Reaction mechanism of poly(vinyl chloride) degradation, *Polymer Degradation and Stability*, 47, 1995, pp. 33-57.
- [78] YARAHMADI N., JAKUBOWICZ I., GEVERT T., Effect of repeated extrusion on the properties and durability of rigid PVC scrap, *Polymer Degradation and Stability*, 73, 2001, pp. 93-99.
- [79] GUMARGALIEVA K.Z., Problems of ageing and stabilization of PVC, *Polymer Degradation and Stability*, 52, 1996, pp. 73-79.
- [80] ELIAS V., SALMAN A., GOULIAS D., The effects of pH, resin properties, and manufacturing process on laboratory degradation of polyester geosynthetics, *Geosynthetics International*, 5(5), 1998, pp. 459-490.
- [81] LAUNEY A., Hydrolysis of Poly(Ethylene Terephthalate) : a steric exclusion chromatography study, *Polymer degradation and stability*, 63, 1999, pp. 385-389.
- [82] BELLENGER V., GANEM M., MORTAIGNE B., VERDU J., Lifetime prediction in the hydrolytic ageing of polyesters, *Polymer degradation and stability*, 49, 1995, pp. 91-97.
- [83] Projet de norme expérimentale NF G 38064, *Dimensionnement et mise en oeuvre des ouvrages en sol renforcé par géosynthétiques*, Annexe B, 2000.
- [84] BELAN F., BELLENGER V., MORTAIGNE B., Hydrolytic stability of unsaturated polyester network with controlled chain ends, *Polymer degradation and stability*, 56, 1997, pp. 93-102.
- [85] EAST G.C., RAHMAN M., Effect of applied stress on the alkaline hydrolysis of geotextile poly(ethylene terephthalate). Part 1 : room temperature, *Polymer*, 40(9), 1999, pp. 2281-2288.
- [86] LECLERQ B., Évolution des caractéristiques mécaniques et physicochimiques des geotextiles prélevés dans quelques ouvrages, *Durability of geotextiles*, RILEM, Chapman et Hall, 1988, pp. 187-196.