

Laetitia VOUYOVITCH VAN SCHOORS
Université Paris-Est, LCPC, Paris, France
Laetitia.van-schoors@lcpc.fr

Vieillesse hydrolytique des géotextiles polyester (polyéthylène téréphtalate) - État de l'art

■ RÉSUMÉ

En génie civil, les matériaux polymères utilisés pour la fabrication des géotextiles doivent présenter de bonnes propriétés mécaniques et être stables chimiquement, afin de pouvoir résister durablement à des contraintes mécaniques et environnementales potentiellement importantes. Le choix des géotextiles utilisés pour des applications telles que le renforcement des sols s'est porté entre autres sur des polyesters (les polyéthylènes téréphtalates) car ces matériaux présentent des propriétés mécaniques initiales appropriées à ce type d'applications. Cependant, dans certains cas, des risques importants de défaillances peuvent apparaître à long terme, en particulier en milieu fortement alcalin, phénomène pouvant être accentué à des pH moins agressifs par l'action de contraintes couplées (température, niveau de contraintes mécaniques). Cette étude bibliographique a pour objectif d'effectuer un état de l'art sur la durabilité des polyéthylènes téréphtalates et de déterminer les valeurs critiques relatives à chaque paramètre, afin d'en informer les maîtres d'ouvrage.

Ageing hydrolytique geotextiles polyester (polyethylene terephthalate) - etat of art

■ ABSTRACT

In the field of civil engineering, the polymeric materials used to produce geotextiles must exhibit satisfactory mechanical properties while being chemically stable, in order to durably resist the potentially sizable combination of mechanical and environmental stresses. The choice of geotextiles used for applications such as soil reinforcement has favored, among other materials, polyesters (polyethylene terephthalates) since such materials display initial mechanical properties appropriate for this type of application. In certain cases however, major failure risks can appear over the long time, especially within strong alkaline environment, with this phenomenon capable of being exacerbated at less aggressive pH levels by the action of coupled stresses (temperature, magnitude of mechanical stresses). This bibliographical study is intended to perform a state-of-the-art assessment on the durability of polyethylene terephthalates and determine the set of critical values with respect to each parameter, for the purpose of providing accurate information to project owners.

INTRODUCTION

Les polyesters saturés tels que le polyéthylène téréphtalate (PET) sont utilisés déjà depuis longtemps dans différentes industries telles que l'alimentaire (bouteilles d'eau), l'automobile, l'électrotechnique et le textile. Depuis quelques dizaines d'années, ces polyesters ont investi de nouveaux marchés et notamment celui des géotextiles [1], dont les applications principales en génie civil sont relatives au drainage, à la filtration, à la séparation, au renforcement et à la protection (en utilisant

les propriétés anti-poinçonnement des géomembranes). Pour ces applications, les PET peuvent être déclinés sous forme de fibres courtes ou longues, tissées ou non tissées, thermoliées ou aiguilletées, enrobées..., avec différentes masses surfaciques et différentes ténacités.

Ces matériaux présentent des propriétés initiales satisfaisantes pour les applications auxquelles ils sont destinés. Cependant, le problème de leur durabilité à long terme se pose car les PET utilisés comme géotextiles doivent répondre à des niveaux d'exigence élevés, dans la mesure où les durées de vie requises peuvent être extrêmement longues (jusqu'à un siècle dans le génie civil). De plus, les contraintes d'utilisation de ces matériaux peuvent être assez sévères, notamment s'ils sont en contact avec des éléments alcalins voire très alcalins (sols traités, béton frais ou durci).

Les principales propriétés physico-chimiques des polyéthylènes téréphtalates seront rappelées en insistant sur la relation entre la structure de ces polymères et leurs propriétés macroscopiques.

Les principaux types de vieillissement que peuvent subir ces géotextiles lors de leur vie seront ensuite recensés. Une attention toute particulière sera portée aux causes essentielles de défaillance de ces matériaux, c'est-à-dire à l'effet du pH, plus particulièrement en milieu alcalin. Les mécanismes d'hydrolyse seront présentés, ainsi que les modifications microstructurales et morphologiques induites et les conséquences de ces modifications sur les propriétés macroscopiques des polyéthylènes téréphtalates.

Pour rendre compte du vieillissement en condition d'usage, l'effet de contraintes couplées (pH alcalin – contraintes mécaniques – température) sur la durabilité des PET sera abordé. Enfin, un inventaire des solutions technologiques proposées dans la littérature pour limiter le vieillissement en conditions alcalines de ces matériaux sera réalisé.

ARCHITECTURE ET PROPRIÉTÉS DES PET GÉOTEXTILES

L'évaluation de la durabilité des polyéthylènes téréphtalates utilisés comme géotextiles nécessite d'étudier l'évolution de leurs propriétés en fonction du temps.

■ Microstructure du polyéthylène téréphtalate

Les polyesters saturés (PET) sont des polymères thermoplastiques linéaires élaborés par polycondensation d'acide téréphtalique et d'éthylène glycol (**figure 1**).

Les fibres de polyester sont mises en œuvre par extrusion, puis étirées à des températures supérieures à leur température de transition vitreuse (T_g). L'étirage induit une orientation des chaînes polymères (**figure 2**) entraînant des modifications des propriétés mécaniques. Plus précisément, Fontanille et Gnanou [2] expliquent que l'étirage entraîne un accroissement très net du module d'Young selon l'axe des fibres, une diminution toute aussi nette étant observée dans la direction perpendiculaire.

La structure des polyéthylènes téréphtalates peut être amorphe ou partiellement cristalline (**figure 3**). Le taux de cristallinité a une forte influence sur les propriétés de ces matériaux. En effet, cet état cristallisé améliore notablement certaines propriétés mécaniques (rigidité, résistance en traction et au déchirement). À titre d'exemple, Ladouce *et al.* [5] ont montré que les caractéristiques mécaniques (module élastique) issues d'un essai de fluage augmentent suivant une courbe sigmoïdale lorsque le taux de cristallinité augmente.

Par ailleurs, la perméabilité ainsi que la diffusion des gaz sont également affectées par le taux de cristallinité. Sammon *et al.* [6] ont constaté que le coefficient de diffusion de l'eau diminue environ d'un facteur 10 lorsque le taux de cristallinité d'un PET passe de 5 à 25 %. Allen *et al.* [7] mentionnent même que les cristallites agissent comme des barrières au gaz et à l'humidité. Il semblerait donc que le taux de cristallinité ne soit pas sans conséquences face à l'action de l'eau.

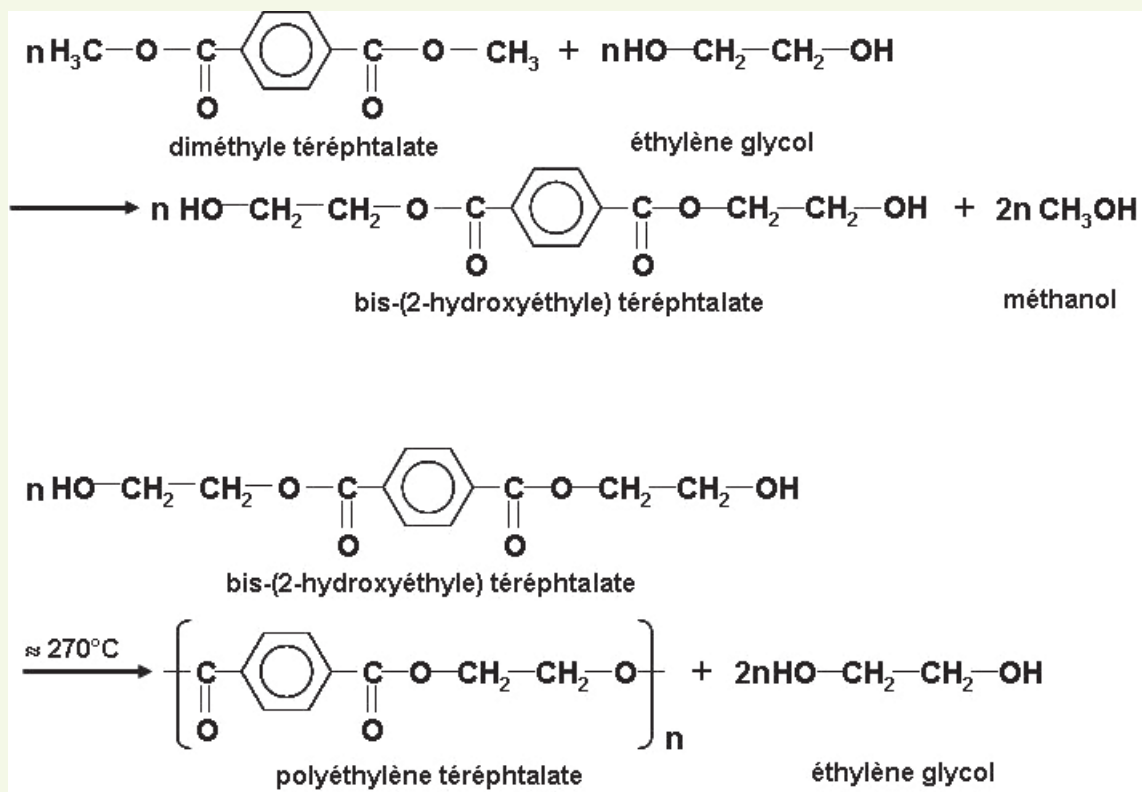
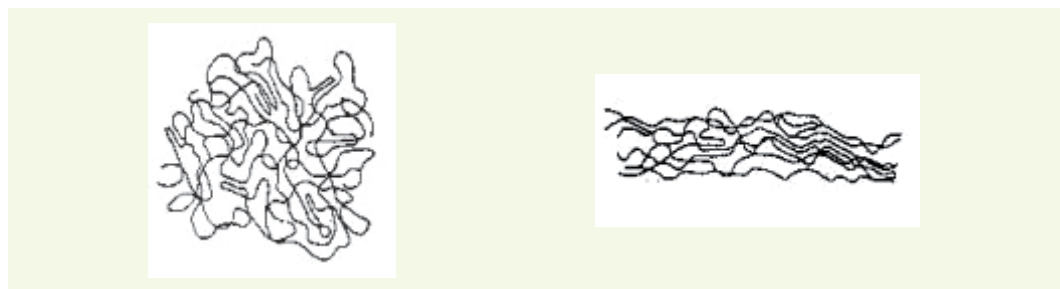


figure 1

Réactions de synthèse du polyéthylène téréphtalate.

figure 2

Cristallites caractéristiques des polymères semi-cristallins à faible taux de cristallinité.
 (a) sans orientation préférentielle,
 (b) après orientation par étirage.



a | b

■ Quelques propriétés caractéristiques des PET

Il est bien connu que les polyéthylènes téréphtalates offrent globalement de bonnes propriétés pour les applications dans le domaine du génie civil (**tableau 1**). Ces matériaux présentent en effet :

- une bonne stabilité dimensionnelle ;
- une faible hygroscopicité ;
- de bonnes propriétés mécaniques caractérisées par un module d'Young élevé, ainsi qu'une bonne tenue au fluage. Dans le cas des fibres, les caractéristiques mécaniques du PET sont accrues par l'orientation des chaînes polymères qui limite les déformations lors de mise sous contraintes ;
- une température de fusion élevée permettant aux polyesters partiellement cristallins d'être stables thermiquement en l'absence de contraintes ;
- une bonne résistance chimique aux graisses, aux huiles, à de nombreux solvants organiques et aux hydrocarbures aromatiques et aliphatiques ; Shukla *et al.* [8] attribuent cette résistance chimique à la présence des cristaux.

Cependant, la résistance de ces matériaux aux acides et surtout aux bases reste limitée. En effet, ces matériaux sont sensibles aux phénomènes d'hydrolyse. Bien que les cinétiques de réactions soient assez lentes à température ambiante, des dégradations importantes peuvent apparaître à long terme et en particulier dans les environnements agressifs que l'on peut rencontrer en génie civil. Le vieillissement de ces polymères, et plus particulièrement leur point faible, c'est-à-dire les phénomènes d'hydrolyse en milieu neutre, acide et surtout alcalin va maintenant être développé.

figure 3
Structure d'un polymère semi-cristallin.
(a) représentation schématique d'une sphérolite (d'après [3]),
(b) structure lamellaire (d'après [4]).

a
b

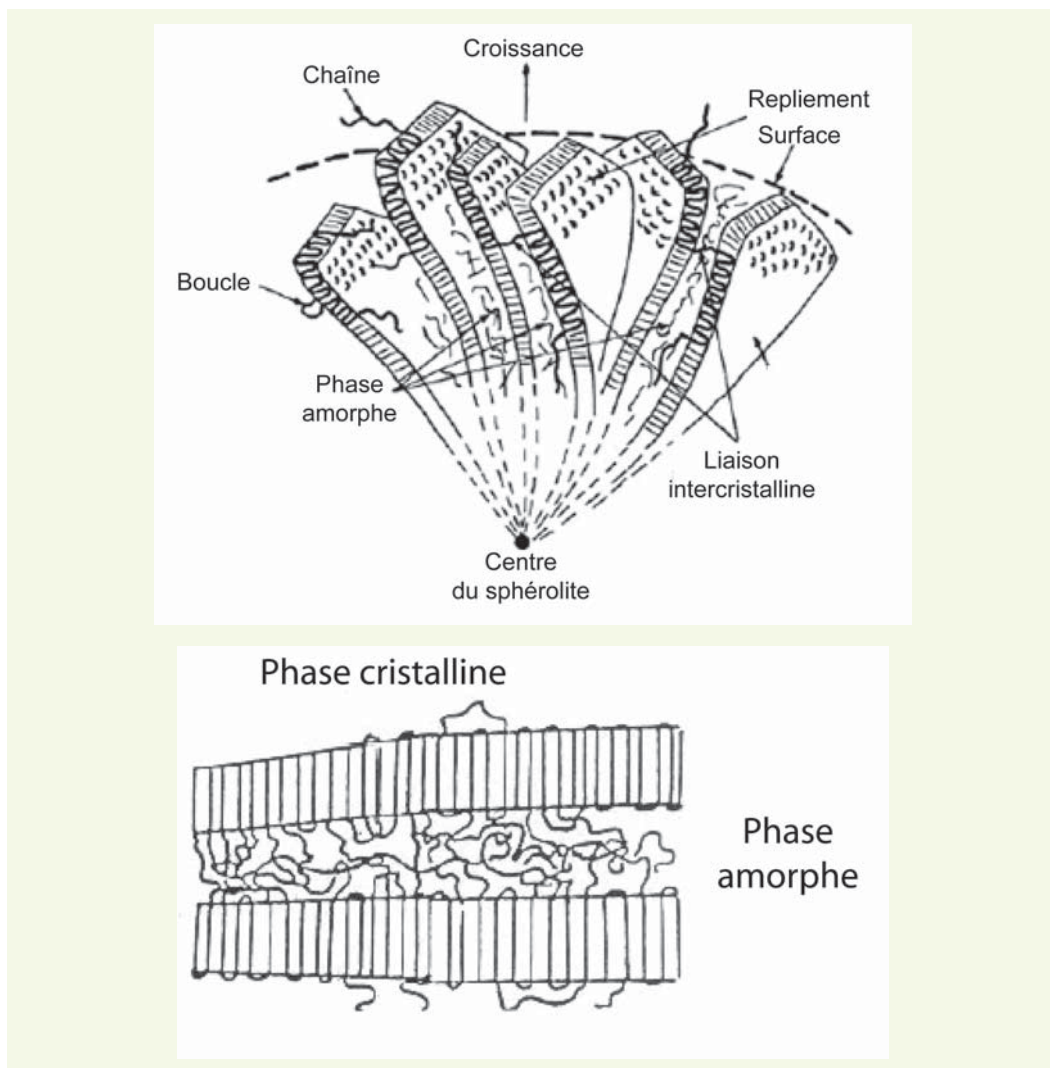


tableau 1
Principales caractéristiques des polyéthylène téréphtalate.
(++ très bonne, - passable, -- mauvaise)
(d'après [9-11])

Propriétés		PET amorphe	PET semi-cristallin	Fibres de PET haute ténacité
Physique	Masse volumique (g/cm ³)	1,30 - 1,34	1,39 - 1,47	1,39 - 1,47
	Paramètre de solubilité (MPa) ^{1/2}	21,9	21,9	21,9
	Absorption d'eau-24 H-23 °C (%)	0,1 - 0,2	0,1 - 0,2	0,1 - 0,3
Thermique	Température de fusion (°C)	/	255	255
	Température de transition vitreuse (°C)	73	73	73 - 80
	Température maximale d'exploitation (°C)	115	/	/
	Température minimale d'exploitation (°C)	- 40	/	/
Mécanique	Contrainte au seuil (rupture) (MPa)	56 - 80	60 - 75	60 - 80
	Allongement au seuil (rupture) (%)	3 - 300	70 - 90	13 - 16
	Module de traction (GPa)	2 - 2,2	2,5 - 3	8 - 11
Résistance chimique	Acides dilués / Acides concentrés	++ / -	/	++ / -
	Alcalins	--	/	--
	Alcools	++	/	++
	Graisses - Huiles	++	/	++
	Halogènes	++	/	-
	Hydrocarbures aromatiques	++	/	++ / -

VIEILLISSEMENT SOUS CONTRAINTES D'USAGE : CAS DE L'HYDROLYSE

Les polyesters saturés peuvent être affectés par des réactions d'oxydation (absorption du rayonnement UV des noyaux aromatiques substitués [12] et thermo-oxydation), mais le vieillissement prématuré de ces matériaux résulte principalement de l'action de l'eau. L'effet d'un milieu humide sur les polymères peut entraîner deux types de vieillissement [13, 14], soit physique, soit chimique.

Pour le vieillissement physique, de nombreux auteurs [6, 15-25] se sont intéressés aux phénomènes de gonflement, de sorption et de diffusion des molécules d'eau dans les polyéthylènes téréphtalates. Ainsi, Sammon *et al.* [6] ont montré que l'eau ne semble pas entraîner de phénomènes de gonflement significatif de ces matériaux. De plus, d'après ces auteurs [6], la diffusion de l'eau dans le PET obéit à une cinétique de type Fickien.

Cependant, la cinétique de diffusion est influencée par un certain nombre de caractéristiques des matériaux [16, 17] comme la masse moléculaire moyenne des chaînes polyester [23], le taux de cristallinité [6, 18-20], l'orientation des chaînes polymères [21] ou encore l'épaisseur des matériaux [24, 25]. À titre d'exemple, il a été montré que les coefficients de diffusion de l'eau dans les PET s'échelonnaient à 25 °C entre 8,18 et $3,93 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ pour des taux de cristallinité compris entre 0 et 29 % [6, 22]. Dans un autre exemple, la concentration d'eau à l'équilibre a été trouvée égale à 0,54 et 0,95 % en masse pour des échantillons ayant respectivement des épaisseurs de 75 et 205 μm [24, 25].

Ainsi, même si le vieillissement physique des polyesters est abondamment décrit dans la littérature [15], toutes les études montrent que, dans le cas des PET, c'est le vieillissement chimique et plus précisément les phénomènes d'hydrolyse qui régissent la durabilité de ces matériaux. L'hydrolyse des ces polymères se traduit par des coupures de chaînes au niveau des fonctions esters situées de part et d'autre du noyau aromatique [26]. Ce type de vieillissement est généralement très lent à température ambiante, du fait de la faible vitesse de l'acte chimique élémentaire et d'une diffusion lente de l'eau au sein de la matrice polymère. De plus, compte tenu des textures très variées des géotextiles polyester, la diffusion est plus ou moins favorisée ; par exemple, il semble que des fibres tissées [27] s'hydrolysent plus difficilement que des fibres isolées.

Les contraintes environnementales peuvent également modifier la cinétique de vieillissement des géotextiles. En effet, les réactions d'hydrolyse des PET peuvent être catalysées par les bases et les acides présents dans le milieu, et de ce fait, entraîner une chute plus ou moins importante de leurs propriétés et donc de leur durée de vie. Par exemple, dans le cas des PET utilisés dans les applications telles que le renforcement des sols, les caractéristiques de ces sols peuvent influencer sur les phénomènes d'hydrolyse des polyesters. Suivant la nature des sols [28-30], le pH s'échelonne généralement entre 5,5 et 8,5 (sols calcaires : $\text{pH} > 7$ - sols argileux : $\text{pH} < 7$) mais peut descendre jusqu'à 3 pour les sols très acides et atteindre plus de 11 pour des sols traités. Les environnements alcalins les plus fréquemment rencontrés en génie civil sont les sols argileux traités à la chaux, la grave ciment (pH de 9,5 à 11,0), le béton durci (pH de 9,5 à 10,5) et dans les cas les plus extrêmes le béton frais (pH supérieur à 12,0). L'utilisation de géotextiles PET en présence de béton frais est exclue du fait d'une très forte accélération de la cinétique de dégradation de ce polymère et donc d'une durée de vie très courte.

Pour évaluer cette durabilité, les différentes études réalisées sur les géotextiles en polyéthylène téréphtalate se fondent généralement sur les propriétés mécaniques comme indicateurs du vieillissement [31]. Ainsi, la cinétique de vieillissement est déduite de l'évolution de ces propriétés en fonction du temps. De plus, celles-ci sont intimement liées à la microstructure et à la morphologie de ces polymères : diamètre et masse par unité de longueur des fibres, indice de viscosité, masse moléculaire moyenne, indice de polydispersité, quantité de groupes carboxyles en fin de chaînes et taux de cristallinité, qui peuvent évoluer au cours du temps.

Par exemple, il semblerait qu'un large diamètre des fibres pourrait retarder l'hydrolyse et éventuellement réduire la chute des propriétés mécaniques [32]. De plus, il est généralement admis que les polymères sont moins fragiles et s'opposent d'autant plus à la propagation des fissures que leur masse moléculaire moyenne est élevée et donc que la proportion de bouts de chaînes est faible. Or, le vieillissement du PET peut modifier la quantité de fonctions carboxyles terminales. Ces fonctions, alors plus accessibles et donc plus réactives, favorisent localement les réactions de dégradation. La teneur en groupes terminaux COOH dans les polyesters ou leur masse moléculaire moyenne en nombre (Mn) ou en poids (Mp) peuvent donc être assimilées indirectement à des indicateurs de vieillissement [33].

■ Hydrolyse en milieu acide et neutre

En milieu acide, les réactions d'hydrolyse sont catalysées par des ions H^+ (figure 4). Cet effet catalytique des acides a souvent été suggéré, mais jamais clairement démontré. Cependant, la vitesse de réaction est d'autant plus rapide que la concentration en ions H^+ est importante, donc que le pH est faible. De plus, il faut noter qu'à ces valeurs de pH la réaction n'est pas totale.

En milieu neutre, le mécanisme de la réaction est semblable, mais celle-ci est plus lente qu'en milieu acide. Dans ces deux milieux, il est mentionné que la réaction d'hydrolyse est en plus auto-catalysée par les groupements COOH terminaux eux-mêmes (figure 5) [34].

Dans ces différentes conditions de pH, diverses études révèlent que l'eau diffuse au sein de la matrice polymère et entraîne une dégradation relativement homogène des fibres de polyester. Cette dégradation se traduit par des scissions aléatoires [35, 36] des chaînes au sein du matériau, d'où une diminution de la masse moléculaire moyenne (en masse et en poids) des polymères, de l'indice de viscosité et une augmentation de la quantité de groupements carboxyliques terminaux (CEG : Carboxyl End Group). Malgré cet endommagement, la masse des fibres reste constante. Doll *et al.* [37] soulignent même que des chutes de l'indice de viscosité de plus de 60 % n'entraînent pas de variation de masse des fibres de polyester.

figure 4
Mécanisme d'hydrolyse
du PET en milieu neutre
et acide.

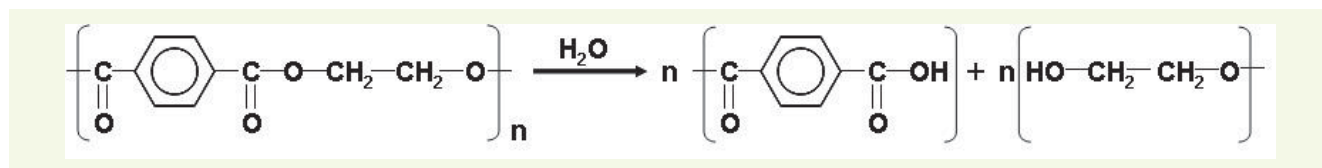
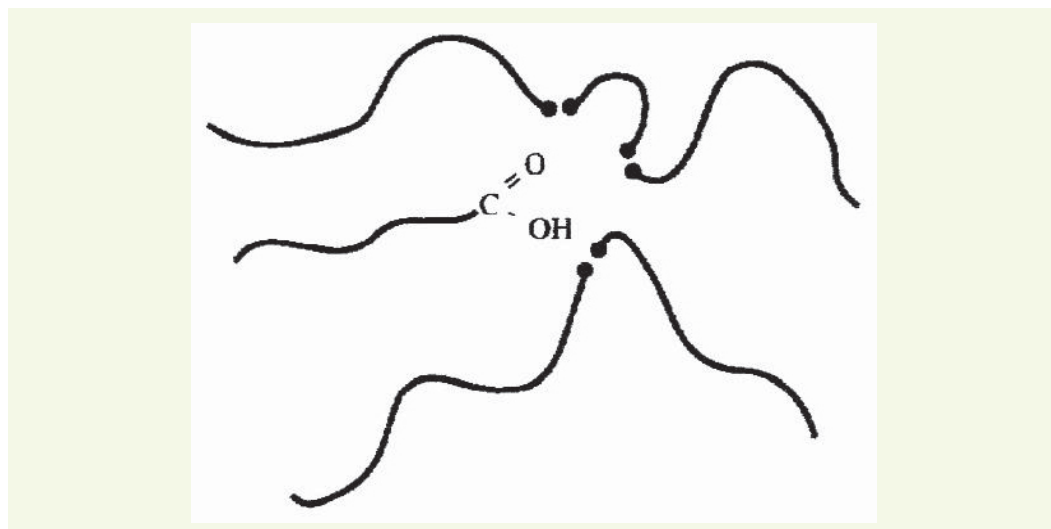


figure 5
Effet auto-catalytique des
fonctions acides terminales
(CEG) (d'après [34]).



culaire d'un facteur 3 (M_n initiale = 30 000 g/mol) entraînait une perte de la résistance mécanique d'un facteur 2. Pour déterminer l'évolution de ces propriétés au cours du temps, quelques études sur l'évolution des propriétés mécaniques ont porté sur la résistance à la traction ou la ténacité qui ont été observées et quantifiées dans ces différentes conditions en fonction du temps. De ce fait, la cinétique de dégradation a pu être estimée en se basant sur la loi d'Arrhenius.

Même si de nombreux auteurs ont constaté une diminution de la résistance à la traction d'autant plus importante que le pH est faible, il est rare que la cinétique de dégradation des PET ait été évaluée en fonction de ces valeurs de pH. Elias *et al.* [32] font partie des quelques auteurs à avoir estimé cette cinétique. Ils ont montré qu'une perte de 20 % de la résistance à la traction de PET tissés haute ténacité (CEG 18,4 meq/kg ; $M_n \approx 30\,600$ g/mol) était observée après plus de 6 ans d'exposition à 50 °C en milieu neutre (pH = 7) et seulement au bout de 1 an et demi à pH 1. Par extrapolation de leurs résultats par des lois de type Arrhenius, ces auteurs ont pu prédire que ces matériaux perdaient environ 0,21 % par an de leur résistance à la traction à 20 °C au pH le plus agressif, c'est-à-dire 1. Si, pour une application donnée, les maîtres d'ouvrage assimilent la durée de vie de ces géotextiles à une diminution des propriétés mécaniques de 20 % (résistance à la traction), ces matériaux peuvent alors être garantis à 20 °C pendant 95 ans à pH égal à 1 et plus du double à pH neutre.

Bellenger *et al.* [34] proposent que le critère de fin de vie, lors du processus d'hydrolyse en milieu neutre de polyester linéaire initialement ductile, corresponde à leur transition ductile fragile. Ils donnent même une relation (1) liant ce critère de fin de vie à une masse moléculaire critique des polyesters :

$$t_L \approx \frac{150\phi}{kRH} \quad \phi = \frac{1}{aDP_0} \left(\frac{M_{n_0}}{M_c} - 1 \right) \quad (1)$$

où

t_L : temps de vie

RH : humidité relative

ϕ : constante liée à la masse moléculaire moyenne initiale et à la structure du polymère

k : constante de vitesse qui obéit à la loi d'Arrhenius

a : nombre de fonction ester par unité monomère

DP_0 : degré moyen de polymérisation

M_{n_0} : masse moléculaire moyenne en nombre initiale

M_c : masse moléculaire critique correspondant à la limite d'enchevêtrement (M_c correspond à la transition ductile-fragile)

Cette relation montre que la durée de vie est également affectée par la structure des produits. En effet, l'hydrolyse en milieu neutre ou acide est fortement liée à la géométrie et à la structure de ces géotextiles. D'après différentes études, la vitesse d'hydrolyse des matériaux non tissés est supérieure à celle des tissés ou des enrobés. Selon Zimmerman et Kim [39], les phénomènes de diffusion sont ralentis dans les matériaux tissés : pour les PET tissés, une diminution de 20 % de la contrainte à la rupture à 50 °C nécessite environ 10 % de temps en plus que pour les PET non tissés.

Concernant la microstructure, différents auteurs ont montré que la diffusion de l'eau s'effectuait exclusivement dans les zones amorphes des PET et que, par conséquent, les zones cristallines étaient insensibles à l'hydrolyse. Par chromatographie d'exclusion sphérique, Launay *et al.* [36] ont ainsi étudié l'hydrolyse de films de PET amorphe ($M_p = 27\,000$ g/mol) dans de l'eau distillée à 100 °C. Ces auteurs ont tout d'abord montré que ces matériaux cristallisent ($\chi_c = 35\%$) après 2 minutes d'immersion dans l'eau à 100 °C et ils ont évalué que la masse molaire moyenne en nombre des chaînes polymères de PET diminuait de 17,6 à une valeur asymptotique de 2 000 g/mol

après 25 jours d'immersion dans de l'eau distillée à 100 °C. Cette valeur de 2 000 g/mol correspondrait à la longueur des chaînes, représentative de l'épaisseur des lamelles cristallines. Pour le taux de cristallinité qui peut évoluer au cours de l'hydrolyse, différentes études ont révélé que la cristallisation était favorisée par l'effet plastifiant de l'eau, la réduction de la masse moléculaire des chaînes de polyester et la température. Ce phénomène est appelé « chemicrystallisation » [7, 35, 40, 41]. Il résulterait d'une migration, puis d'une cristallisation au sein de la phase cristalline initiale de segments de chaînes amorphes libérés par scission, lors du processus d'hydrolyse.

Ces études ont ainsi permis de révéler que le vieillissement hydrolytique en milieu neutre et surtout acide n'était pas sans conséquences sur les évolutions microstructurales de ces polymères et sur leurs propriétés mécaniques. Cependant, d'après les études d'Elias et Salman [32, 42], ces matériaux ont tout de même des durées de vie de plusieurs décennies à température ambiante.

Par ailleurs, Belan *et al.* [41] proposent une solution pour ralentir la dégradation des polyesters insaturés en milieu neutre. Ces auteurs ont en effet constaté que l'introduction d'isocyanates lors de la synthèse du polymère permettait d'inhiber l'effet catalytique des bouts de chaînes COOH et, de ce fait, d'augmenter notablement leur durée de vie.

■ Hydrolyse en milieu alcalin

En milieu basique, la réaction d'hydrolyse est catalysée par les ions OH⁻. Lors de ces réactions, les fonctions esters sont transformées de manière irréversible en fonctions alcool et en ions carboxylate (figure 6), puis en sels d'acide carboxylique (sodium, potassium...).

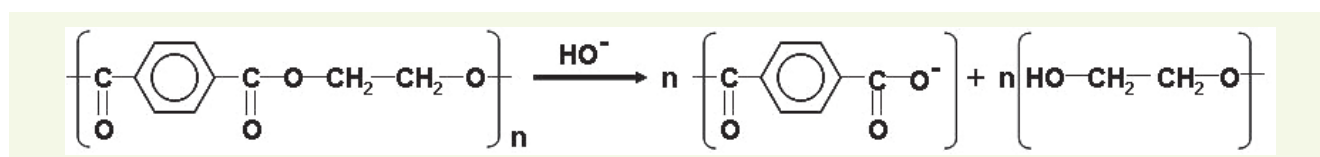
Dans ces conditions, les différentes études révèlent que l'attaque des fibres par les ions hydroxyde est localisée en surface. Cette localisation est liée à la faible polarité du PET qui limite la diffusion de ces espèces ioniques au cœur du polymère. D'après Elias *et al.* [32], les ions hydroxydes modifient les propriétés diélectriques de la surface des polyesters, surface qui peut être assimilée à une barrière, bloquant la pénétration des ions OH⁻ au cœur du matériau. De ce fait, l'hydrolyse s'intensifie à la surface, d'où la formation de chaînes polymères plus courtes et solubles dans la solution alcaline environnementale.

Cette érosion surfacique engendre une réduction progressive du diamètre des fibres de polyesters ainsi qu'une perte de masse. D'après Haghghat Kish et Nouri [43], la perte de masse est proportionnelle au carré du diamètre des fibres. Contrairement à l'hydrolyse acide ou neutre, la masse moléculaire moyenne des chaînes polyester au cœur du matériau ne varie quasiment pas avec le temps de vieillissement [44].

De plus, Halse *et al.* [45] ont constaté que l'hydrolyse modifie également la morphologie de la surface des fibres. Ces auteurs ont montré que des PET aiguilletés non tissés présentent des microcavités dont l'orientation semble parallèle à l'axe des fibres après un vieillissement de 120 jours à pH 12 et à température ambiante (figure 7). La distribution de ces microcavités n'est pas homogène à la surface des fibres. Cette hétérogénéité a été interprétée par d'autres auteurs qui ont observé cette même tendance sur des films de polyesters insaturés. D'après Gu *et al.* [46], les microcavités se forment initialement dans les zones les plus hydrophiles. Ces microcavités deviennent elles-mêmes très hydrophiles et, de ce fait, la dégradation se poursuit préférentiellement en leur sein où les produits de dégradation hydrophiles se sont formés lors de l'hydrolyse. Cette dégradation de surface assez hétérogène est donc attribuée à un processus auto-catalytique de croissance des cavités.

figure 6

Mécanisme d'hydrolyse du PET en milieu alcalin.



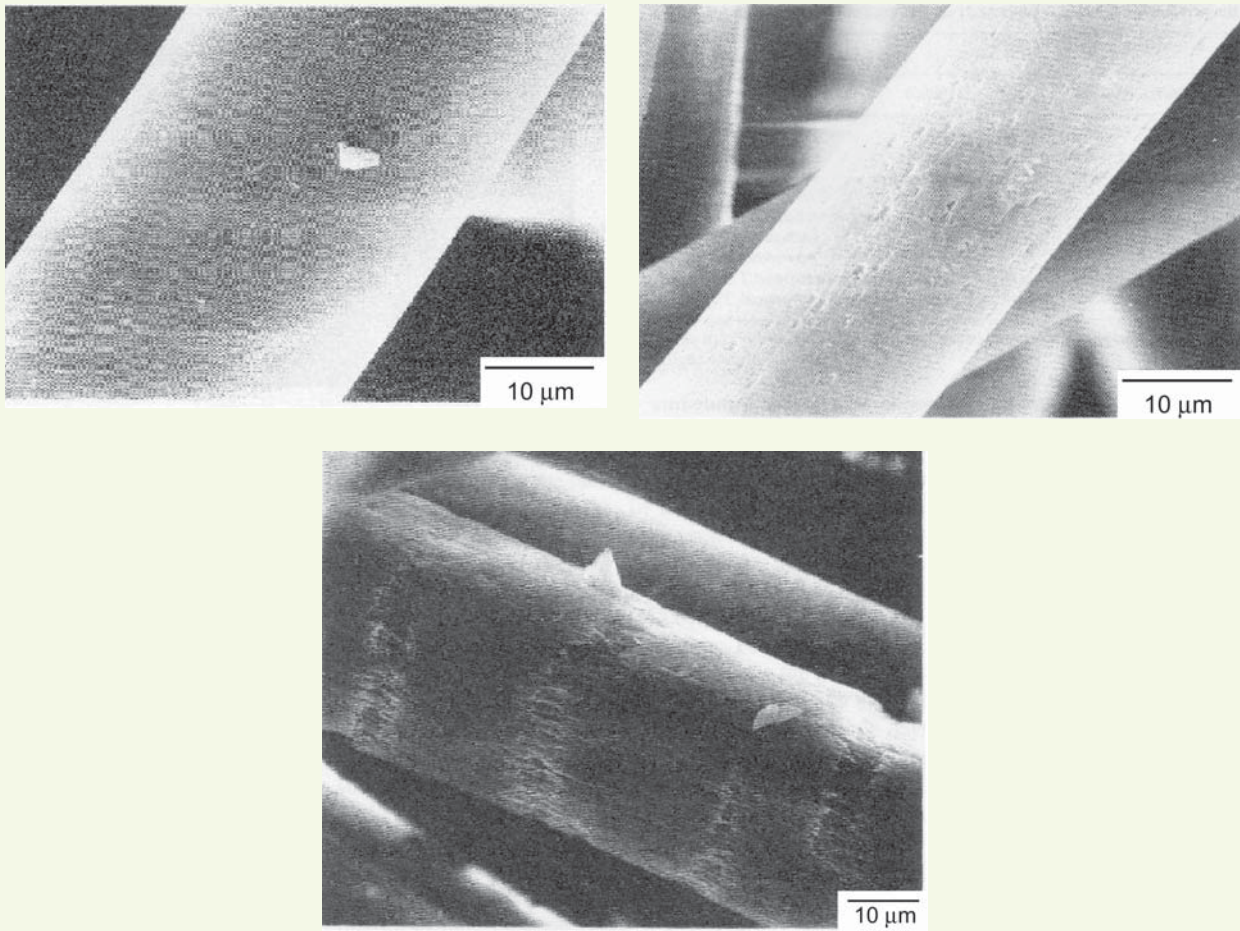


figure 7

Morphologie de surface de tissus PET de haut poids moléculaire aiguilletés non tissés.

(a) avant hydrolyse, (b) et (c) après 120 jours dans une solution de NaOH à pH 12 (d'après [45]).

a|b
c

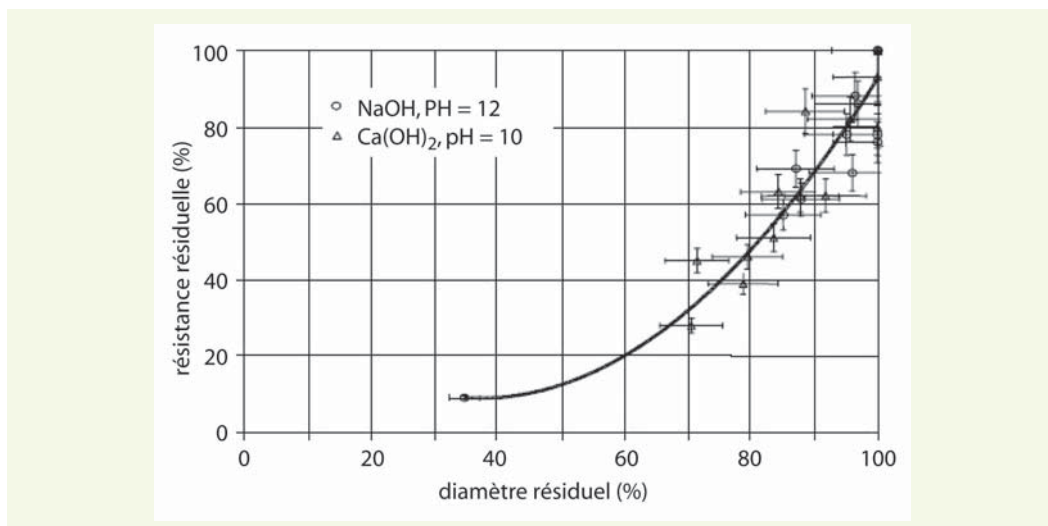
Toutes ces évolutions ont bien évidemment des conséquences sur les propriétés mécaniques. Avant d'aborder l'effet de l'hydrolyse alcaline sur les propriétés mécaniques des polyéthylènes téréphthalates, on note que, pour la plupart des études, le pH des solutions dans lesquelles ont vieilli les polymères a été mesuré au début des expériences. Comme les ions hydroxydes sont consommés au cours de la réaction d'hydrolyse, le pH descend spontanément [27]. Les auteurs ne précisent que très rarement le réajustement du pH au cours du vieillissement. Ainsi, les variations de propriétés et donc la durabilité déterminées à partir des expériences de laboratoire peuvent être surestimées car la valeur du pH dans les ouvrages est constante. Dans les différentes études qui suivent, il convient donc de garder à l'esprit que les valeurs de pH annoncées diminuent peut-être au cours du temps.

Concernant les relations structure / propriétés, Elias *et al.* [32] ont par exemple constaté que la diminution du diamètre des fibres causée par l'hydrolyse alcaline entraînait une baisse de la résistance à la rupture (figure 8), comme on pouvait s'y attendre.

D'autres caractéristiques mécaniques peuvent également être affectées par les modifications microstructurales. Mathur *et al.* [47] ont montré que la résistance de géotextiles PET non tissés diminuait d'environ 15 % après 25 semaines de vieillissement dans une solution de NaOH à pH 10 et à 70 °C. Une chute de module d'environ un tiers est également observée sur des PET (Mn = 18 200 g/mol ; CEG = 44,7 meq/kg) non tissés vieillis 26 jours à 50 °C dans une solution de NaOH à pH 12 [32].

figure 8

Perte de la résistance en traction en fonction de la diminution du diamètre des fibres de PET non tissées, due à l'hydrolyse en milieu fortement alcalin (d'après [32]).



Même si globalement toutes les études mettent en évidence une diminution des propriétés mécaniques lors du processus d'hydrolyse, différents facteurs vont influencer ces variations :

- des facteurs environnementaux tels que le pH de la solution alcaline, la nature chimique de la solution et la température de vieillissement ;
- des paramètres intrinsèques au polymère, c'est-à-dire la texture et la microstructure des PET.

› pH des solutions basiques

L'influence de la valeur du pH sur les modifications des propriétés mécaniques de polyesters a fait l'objet de nombreuses études. Dans les solutions alcalines de type NaOH ou Ca(OH)₂, l'augmentation du pH affecte notablement les propriétés mécaniques. Après 120 jours de vieillissement à température ambiante, Halse *et al.* [45] ont estimé une chute de résistance de tissus PET non tissés thermoliés de seulement 1 % après immersion dans une solution de NaOH à pH 10 et de plus de 31 % à pH 12. Toutes les études confirment cette tendance.

Compte tenu des forts endommagements observés à des pH élevés, Orsat et Mc Creath [27] recommandent de ne pas utiliser des géotextiles en polyéthylène téréphtalate dans des environnements où le pH est supérieur à 9.

› Nature chimique de la solution basique

Les différentes études concernant l'hydrolyse alcaline des polyesters ont été effectuées principalement dans des solutions de NaOH et de Ca(OH)₂.

Halse *et al.* [45, 48] ont étudié l'influence de solutions de NaOH et de Ca(OH)₂ de même pH sur des géotextiles en PET non tissés. Ils se sont notamment intéressés au phénomène d'écoulement d'eau à travers ces tissus préalablement immergés dans les deux solutions alcalines à température ambiante. Les auteurs ont montré que le temps d'écoulement est très supérieur pour les matériaux immergés dans la chaux, quel que soit le pH des solutions (10 ou 12) et le temps d'immersion (30 ou 120 jours). Ces temps d'écoulement longs en présence de Ca(OH)₂ proviendraient principalement de la formation d'un précipité constitué d'un mélange d'hydroxyde et de carbonate de calcium à la surface des géotextiles, obstruant la structure des géotextiles PET et donc limitant leurs applications en filtration.

Ces auteurs se sont également intéressés aux conséquences de l'hydrolyse sur la résistance mécanique de ces mêmes matériaux immergés dans ces deux solutions pendant 120 jours à température ambiante. Dans ces conditions de vieillissement, l'action de NaOH accentue la chute des propriétés. À titre d'exemple, à pH 10, la résistance mécanique diminue de 23 % dans NaOH et seulement de 9 % dans Ca(OH)₂. Cette tendance est également observée à pH 12.

Comme mentionné précédemment, les auteurs de cette étude ne précisent pas si le pH a été contrôlé tout au long du vieillissement en laboratoire. De plus, ce vieillissement a été effectué sous air. Or, il est bien connu que dans ces conditions, des phénomènes de carbonatation de Ca(OH)_2 par le CO_2 dissous peuvent se produire (figure 9) [30]. Cette réaction induit une diminution du pH de la solution d'hydroxyde de calcium. Ainsi, la faible chute de la résistance à la rupture observée pour les PET immergés dans la solution de Ca(OH)_2 est peut-être tout simplement due à la baisse du pH de la solution lors de l'étape de vieillissement en laboratoire ou éventuellement à la protection de la surface des fibres par le précipité.

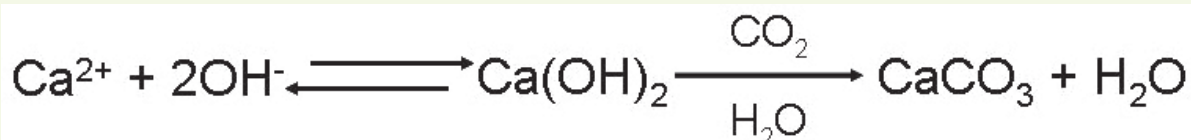


figure 9

Réaction de carbonatation de l'hydroxyde de calcium.

Haghighat Kish et Nouri [43] ont étudié l'influence de la nature de la solution alcaline (NaOH ou Ca(OH)_2) de même pH ($\approx 12,5$) sur la perte de masse de polyesters tissés. Les caractéristiques des fibres ne sont pas précisées. Ce vieillissement a été effectué pendant 60 minutes à 130°C . Dans ces conditions, les auteurs ont montré que les solutions de Ca(OH)_2 favorisaient davantage la perte de masse liée au phénomène d'hydrolyse que les solutions de NaOH (figure 10).

Ces deux études se révèlent contradictoires. Cette différence est peut-être liée au phénomène de carbonatation et à la différence de structure des deux géotextiles (tissé et non tissé).

De plus, ces études ont été effectuées à des températures très distinctes. On peut donc se demander si ces différentes températures n'influent pas sur les mécanismes d'endommagement des PET.

► Température

La température a évidemment une forte influence sur les phénomènes d'hydrolyse alcaline des polyéthylènes téréphtalates. De nombreux auteurs [33, 49-51] ont montré que, plus la température était élevée, plus la chute des propriétés des matériaux était importante. Elias *et al.* [32] ont ainsi constaté qu'au bout de 400 jours de vieillissement dans une solution de NaOH à pH 10, des PET tissés ($M_n = 30\,600\text{ g/mol}$; $\text{CEG} = 18,4\text{ meq/kg}$) perdaient environ 50 % de leur résistance mécanique à 70°C et moins de 10 % à 50°C (figure 11). Par l'utilisation d'une loi de type Arrhenius, ces auteurs ont ainsi pu estimer que ces PET tissés perdaient environ 0,35 % de leur résistance à la rupture par an à 20°C à pH 10.

Palan et Datye [52] se sont intéressés à l'évolution de la perte de masse et des propriétés mécaniques de PET « tricotés » ($\text{CEG} = 44,8\text{ meq/kg}$) immergés dans une solution de NaOH (pH 14) à différentes températures ($25\text{-}100^\circ\text{C}$) pendant 40 minutes. Ces auteurs ont constaté comme précédemment que l'augmentation de température favorisait la perte de masse ainsi que la chute de la ténacité et de l'allongement à la rupture (figures 12a, 12c, 12d). Cette étude révèle surtout une discontinuité des propriétés (perte de masse, ténacité, allongement à la rupture) dans un intervalle de températures comprises entre 64 et 75°C . Ce domaine de température correspond à la zone de transition vitreuse (T_g). D'après ces auteurs, la chute plus brutale des propriétés au-dessus de T_g résulterait de l'augmentation de la mobilité moléculaire des chaînes polymères qui favoriserait l'extraction des fractions solubles présentes au sein du PET.

De plus, par l'utilisation d'une loi de type Arrhenius (figure 12b), ces auteurs ont constaté dans le cas des PET une augmentation de l'énergie d'activation d'un facteur proche de deux au passage de T_g ($E_a \approx 10\text{ kcal/mol}$ pour $T < T_g$; $E_a \approx 18\text{ kcal/mol}$ pour $T > T_g$). Cette différence de cinétique de dégradation de part et d'autre de la température de transition vitreuse illustre le fait qu'il peut être risqué d'utiliser des résultats issus d'un vieillissement accéléré à haute température ($T > T_g$)

figure 10

Perte de masse du PET.
 (a) en fonction du temps de traitement dans des solutions de 1,288 g/l (pH ≈ 12,5) de NaOH et Ca(OH)₂ à 130 °C,
 (b) en fonction de la concentration de NaOH et Ca(OH)₂ à 130 °C après 60 minutes (d'après [43]).

a
b

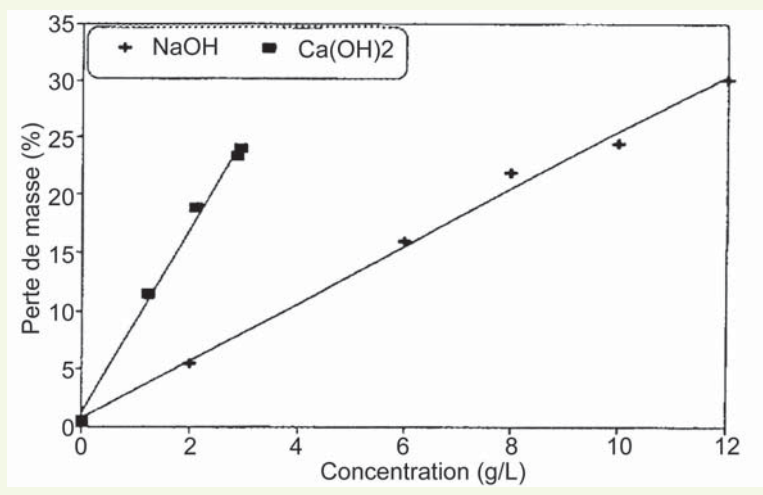
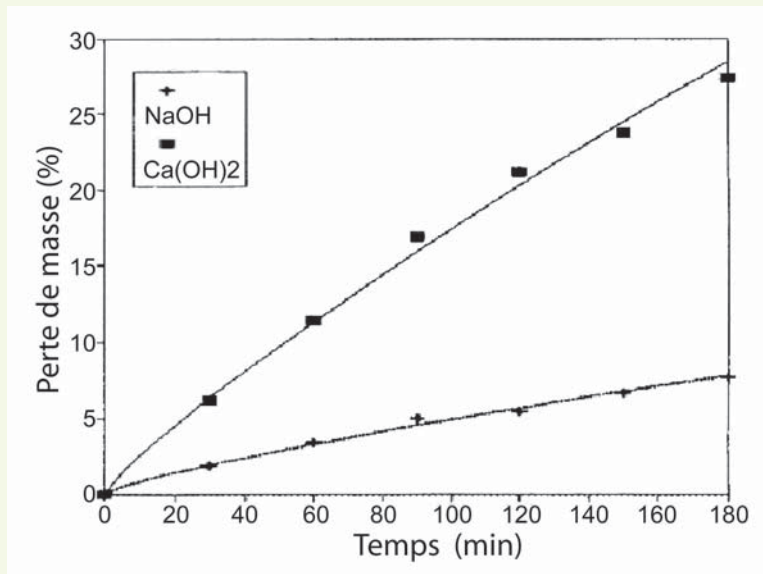
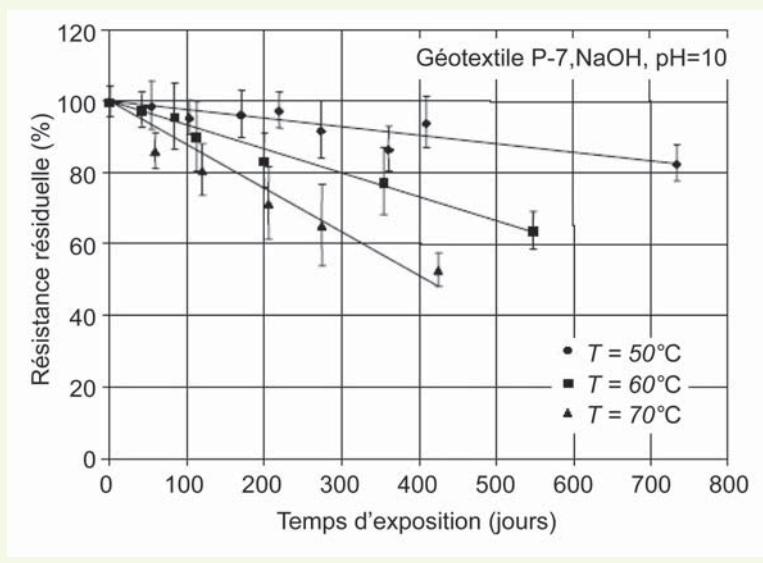
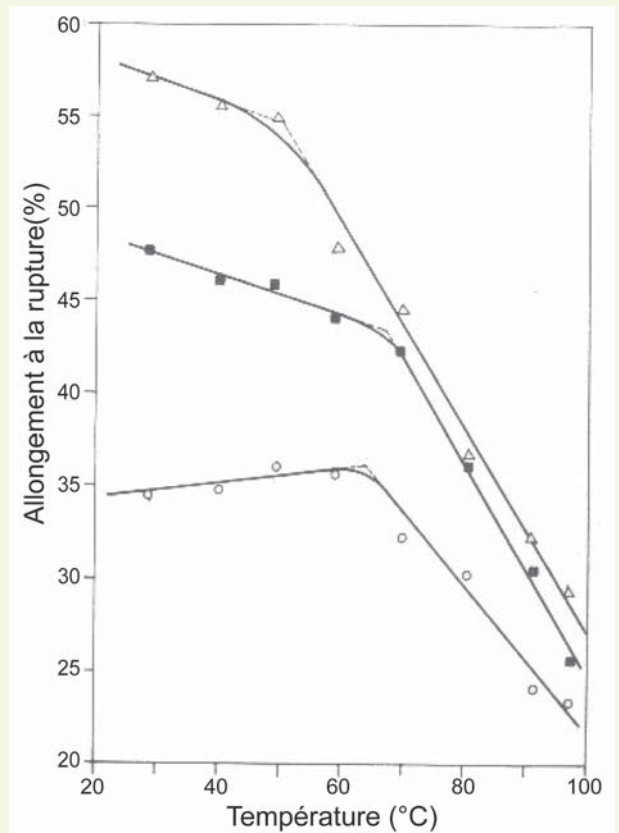
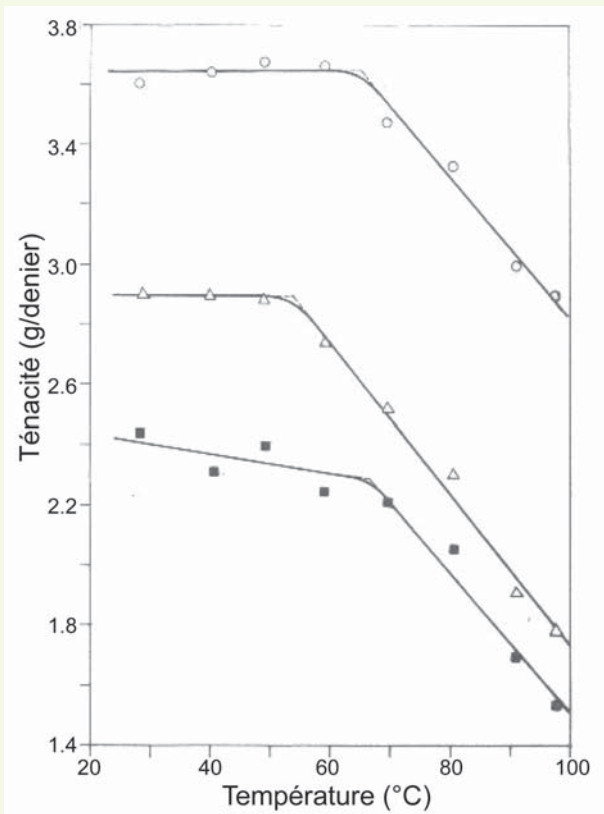
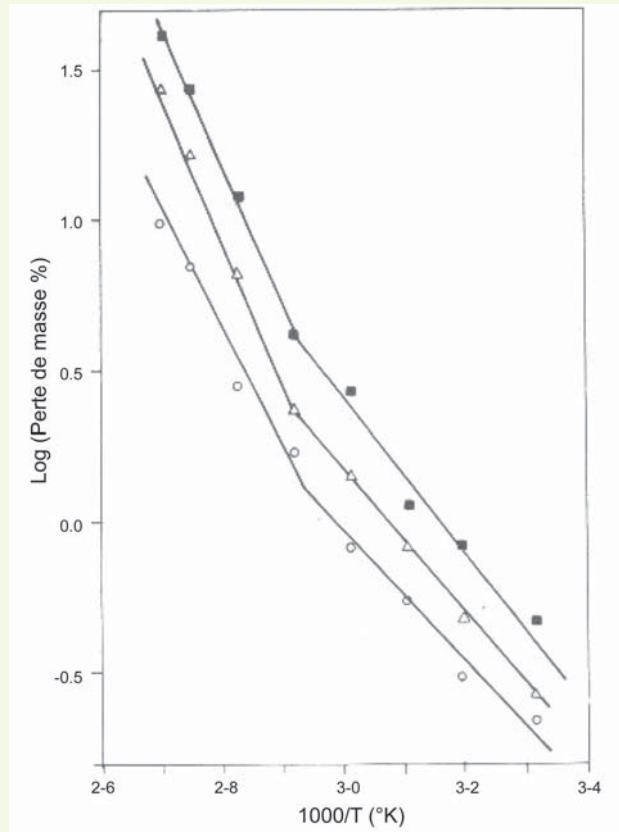
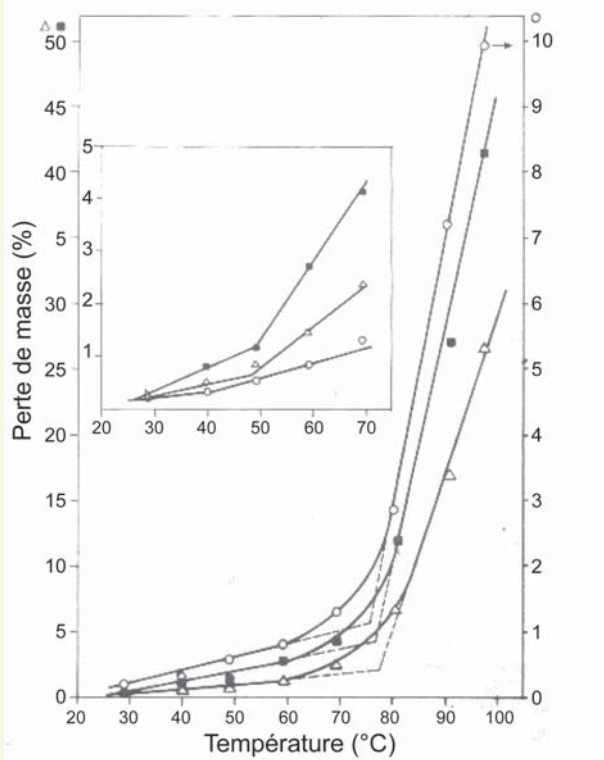


figure 11

Perte de résistance mécanique de PET tissés en fonction du temps d'hydrolyse dans une solution de NaOH à pH = 10 et à différentes températures (d'après [32]).



pour prédire la durabilité de PET à température ambiante ($T < T_g$). À titre d'exemple, par extrapolation des droites d'Arrhenius issues des vieillissements au-dessous et au-dessus de T_g , les pertes de masse de PET immergés 40 minutes dans une solution de soude à pH 14 sont estimées respec-



a c
b d

figure 12

Évolution des caractéristiques (a) perte de masse, (c) ténacité, (d) élongation à la rupture de PET « tricotés » (o) et de copolyesters (Δ & ■) en fonction de la température d'hydrolyse dans une solution de NaOH (pH ≈ 13,4) pendant 40 minutes. (b) droite d'Arrhenius associée à la figure (a) (d'après [52]).

tivement à 0,1 % et à 0,015 % à 20 °C. Ainsi, les résultats de cette étude montrent que la chute des propriétés prédites par extrapolation des droites d'Arrhenius sont largement sous-estimées (d'un facteur 8) lorsque le vieillissement accéléré est réalisé à des températures supérieures à la température de transition vitreuse de ces matériaux.

On note que dans l'étude réalisée par Elias *et al.* [32] (cf. **figure 8**), les différentes températures de vieillissement ont été prises en dessous de la Tg des matériaux. Ainsi, les durées de vie prédites par ces auteurs ne sont pas remises en cause.

› Structure des géotextiles PET

Comme déjà mentionné, les géotextiles polyester peuvent se présenter sous forme de fibres tissées, non tissées, aiguilletées, tricotées, thermoliées... Ces produits peuvent avoir différentes masses surfaciques, être enrobés de gaines de polymère (polyéthylène, PVC, résine acrylique)... De plus, des caractéristiques microstructurales telles que la masse moléculaire moyenne, la quantité de groupes carboxyles en fin de chaîne, le taux de cristallinité... varient d'un PET à l'autre.

Ainsi, suivant leur spécificité, toutes les études montrent que ces matériaux ne sont pas égaux face aux phénomènes d'hydrolyse en milieu alcalin.

Elias *et al.* [32] ont par exemple constaté que, dans des conditions environnementales identiques (pH, temps, température), la résistance mécanique diminuait davantage pour des PET non tissés de basse ténacité (Mn = 18 200 g/mol ; CEG = 44,7 meq/kg) que pour des PET tissés de haute ténacité (Mn = 30 600 g/mol ; CEG = 18,4 meq/kg). Cette différence résulterait, d'après ces auteurs, du fait que les PET de basse ténacité seraient plus sensibles à l'hydrolyse car ils ont une masse moléculaire moyenne en nombre (Mn) plus faible et un plus grand nombre de groupes carboxyles en fin de chaîne (CEG) que les PET haute ténacité. On note que ces auteurs ne précisent pas comment ont été déterminés Mn et le taux de CEG. Dans le même esprit, Halse *et al.* [45] ont observé que des PET aiguilletés non tissés de masse surfacique 450 g/m² et 210 g/m² perdaient respectivement 23 % et 8 % de leur résistance mécanique après 124 jours d'immersion dans une solution de NaOH à pH 10 à température ambiante. Dans cette étude, les PET de faible masse surfacique ont, par rapport aux PET de haute masse surfacique, une masse moléculaire initiale plus élevée, ce qui limite la chute de leurs propriétés mécaniques au cours du vieillissement.

Ainsi, même si divers auteurs soulignent le fait que les géotextiles tissés s'hydrolysent plus difficilement que les non tissés, ces différentes études permettent de mettre en évidence que la masse moléculaire moyenne en nombre ou en poids des chaînes polyesters, indépendamment de la texture et de la masse surfacique du produit, est un des paramètres « essentiels » qui gouverne la durabilité de ces matériaux en milieu alcalin. Il n'est donc pas étonnant que, dans le cadre de la normalisation des géotextiles polyester [53], la masse moléculaire ait été choisie comme un des critères de durabilité de ces matériaux. Cette caractéristique couplée à la quantité de fonctions carboxyles en bout de chaînes (Mn > 25 000 g/mol [54] et CEG* < 30 meq/kg [55]) représente *a priori* un gage de qualité pour les géotextiles polyester. Il faut noter que, suivant les caractéristiques des matériaux et de l'environnement dans lequel ils sont utilisés, des coefficients de réduction de durabilité chimiques différents ont été déterminés. Ainsi, pour des PET présentant ces caractéristiques [54, 55], il convient, en l'absence d'essais réalisés suivant le guide ISO/TR20432 [56], d'utiliser des coefficients de réduction de durabilité chimiques compris entre 1,05 et 1,1 pour des milieux ayant des pH compris entre 4 et 8 (T < 30 °C) et entre 1,1 et 1,3 pour des milieux ayant des pH compris entre 8 et 9 (T < 30 °C). Dans le cas où les PET ont des masses moléculaires plus faibles ou des taux de CEG plus élevés, les coefficients de réduction de durabilité peuvent atteindre 3 [57].

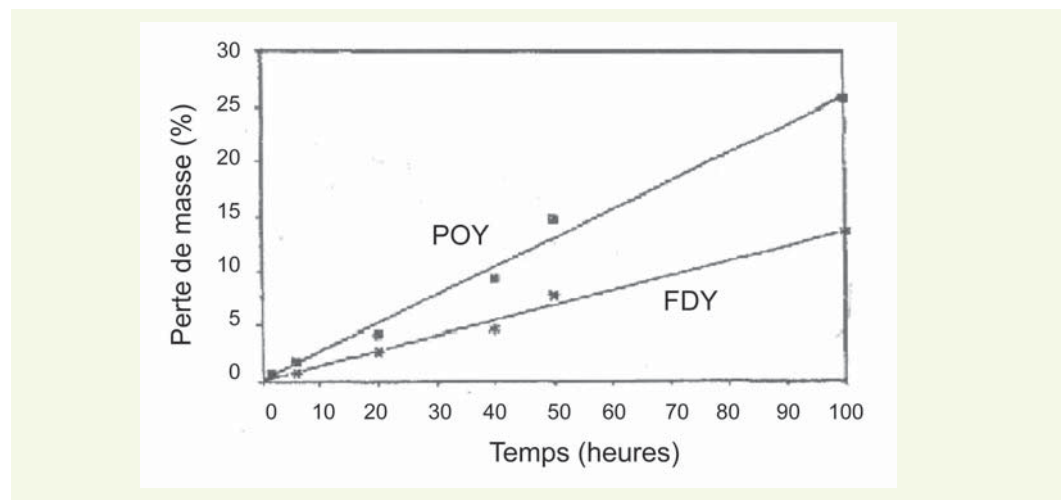
Dans le cadre de la normalisation américaine, il existe d'autres coefficients de réduction liés, d'une part, aux dégradations lors de l'installation des géotextiles PET (RF_{ID} : Reduction Factor for Installation Damage) [58] et, d'autre part, à leurs propriétés de fluage en traction (RF_{CR} : Reduction Factor for Long Term Tension Creep) [58, 59].

Concernant ce taux de CEG déterminé suivant la méthode standard GRI-GG7 [55], Jeon *et al.* [60] ont montré que des polyesters ayant 24 et 30 meq/kg de groupements carboxyles en fin de chaînes perdaient respectivement 3,5 % et 12,5 % de leur résistance mécanique après 4 mois d'immersion dans une solution de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ à pH 9 à 50 °C.

D'autres paramètres tels que le taux de cristallinité des fibres de PET peuvent également influencer la vitesse d'hydrolyse des PET en milieu alcalin. Haghikish *et al.* [61] se sont intéressés à la perte de masse de PET présentant divers taux de cristallinité immergés dans une solution de NaOH à 10 % (pH = 14) à 28 °C pendant 2 à 100 heures. Ces auteurs ont constaté une perte de masse d'autant plus importante que le matériau est « désordonné », c'est-à-dire peu cristallin (figure 13). Les auteurs en concluent que les cristallites limitent les phénomènes d'hydrolyse alcaline.

figure 13

Perte de masse de PET partiellement cristallins (POY : taux de cristallinité de 6 %, FDY : taux de cristallinité de 31 %) en fonction du temps (d'après [61]).



Enfin, concernant l'enrobage ou le gainage des fibres PET par des polymères, Elias *et al.* [32] ont montré que les couches de polychlorure de vinyle (PVC) limitent notablement les phénomènes d'hydrolyse alcaline des polyesters. Pour que ce gainage protège chimiquement les fibres, il faut bien évidemment qu'il ne soit pas endommagé au cours de la mise en œuvre sur chantier lors par exemple du compactage des couches granulaires, d'où la nécessité de vérifier par des essais normalisés l'état de la gaine.

De plus, tous les polymères d'enrobage n'ont pas la même stabilité vis-à-vis des milieux alcalins. D'après Jeon *et al.* [60], l'enrobage en PVC protège mieux les fibres de PET en milieu alcalin que l'enrobage en copolymère acrylique styrène. Ces gaines ont également pour rôle de protéger mécaniquement les fibres de PET lors de la mise en œuvre des géotextiles dans le sol.

Un bref récapitulatif concernant la perte de résistance mécanique de géotextiles polyesters tissés, non tissés et enrobés soumis à différents pH est présenté dans les tableaux 2 et 3.

➤ Effet des contraintes mécaniques - Couplage avec le pH

Pour se rapprocher des conditions réelles d'utilisation de ces géotextiles, des études ont été réalisées sur des fibres de PET sollicitées mécaniquement en milieu aqueux. Différents auteurs se sont intéressés aux effets des contraintes mécaniques sur les phénomènes d'hydrolyse de fibres de PET immergées dans différentes solutions à des températures inférieures à la température de transition vitreuse.

Ainsi, dans des solutions peu agressives telles que l'eau distillée et l'eau salée, Netravali *et al.* [62] ont constaté que des contraintes mécaniques mêmes élevées (260 MPa) n'ont aucune influence sur le processus d'hydrolyse des polyesters. En milieu fortement acide (pH = 1), ces mêmes auteurs ont montré que l'hydrolyse est favorisée uniquement si les sollicitations mécaniques sont supérieures

tableau 2
Propriétés physiques et chimiques de géosynthétiques PET (P5) non tissés de faible ténacité, (P6) enrobés de PVC de haute ténacité, (P7) tissés de haute ténacité à différents pH (d'après [32]).

Géosynthétique	Type	Masse par unité d'aire (g/m ²)	Masse moléculaire moyenne (Mn×10 ³)	CEG (meq/kg)	Résistance en traction (kN/m)	Diamètre des fibres (mm)
P-5*	Géotextile PET non tissé, aiguilleté	496	18,2	44,7	35,8	27
P-6	Géogrille T-811 en fibres de PET enrobés de PVC	334	30,2	26,7	182	21
P-7	Géotextile tissé en fibres de PET	328	30,6	18,4	95,2	17

tableau 3
Estimation par l'utilisation de la loi d'Arrhenius de la vitesse de perte de la résistance en traction (en %/an) du PET à 20 °C (d'après [32]).

Géosynthétique	Vitesse de perte de résistance mécanique en traction (%/an)			
	H ₂ SO ₄ pH = 1	H ₂ O pH = 7	NaOH pH = 10	NaOH pH = 12
P-5	1,00	0,31	0,77	25
P-6	0,70	0,05	0,17	1,61
P-7	0,21	0,08	0,35	4,10

à 200 MPa et la température voisine de 70 °C. Enfin, en milieu alcalin, les contraintes mécaniques favorisent notablement l'hydrolyse des fibres de PET. À titre d'exemple, les fibres non contraintes perdent environ 45 % de leur résistance mécanique après un vieillissement d'une semaine en milieu alcalin (pH = 13,7) et plus de 60 % dans les mêmes conditions, mais cette fois sous des contraintes de 100 MPa.

L'hydrolyse alcaline est donc fortement influencée, d'une part, par le niveau des sollicitations et, d'autre part, par la concentration en ions OH⁻ présents dans l'environnement. Concernant les sollicitations mécaniques, East et Rahman [63] ont défini un seuil de contrainte critique (123 MPa) au-dessus duquel les phénomènes d'hydrolyse s'intensifiaient. Ce seuil correspond à la limite élastique de ces polyesters. Ils ont ainsi constaté que la perte de masse de fibres de PET de ténacité 80cN/tex immergées trente jours dans une solution de NaOH (10 %) (pH = 14) à température ambiante était d'environ 33 % pour les matériaux soumis à des contraintes comprises entre 0 et 123 MPa alors que pour des sollicitations supérieures à la limite élastique (246 MPa), la perte de masse avoisinait 55 %. Une analyse morphologique a également permis de mettre en évidence deux types de dégradation à la surface des fibres. L'effet combiné de NaOH à forte concentration (10 %) et de contraintes élevées (246 MPa) provoque la formation de craquelures perpendiculaires à l'axe des fibres, alors que des sollicitations faibles génèrent « seulement » de petites cavités peu profondes (figure 14).

La chute des propriétés mécaniques (contrainte à la rupture, déformation à la rupture, ténacité) est donc fortement accentuée lorsque les PET sont soumis à des contraintes supérieures à leur limite élastique en milieu alcalin. Ces différentes études ont toutefois été effectuées avec des solutions alcalines très agressives par rapport à l'environnement habituel des géotextiles et il conviendrait de vérifier ces conclusions à des pH plus modérés. Cependant, East et Rahman [63] se sont également intéressés aux dégradations induites par le vieillissement sous contraintes de fibres de PET immergées dans une solution de NaOH à 1 % (pH = 13,4) pendant 120 jours. Ces auteurs constatent que ces conditions, certes moins agressives pour le pH mais pendant des temps plus longs, ont des conséquences moins radicales sur la perte de masse (4,5 % sous 246 MPa pour des PET de ténacité 74cN/tex) et les propriétés mécaniques. Néanmoins, la dégradation sous forte sollicitation (246 MPa) entraîne la formation de trous et de fines craquelures à la surface des fibres de PET, même dans cet environnement moins alcalin (figure 15).

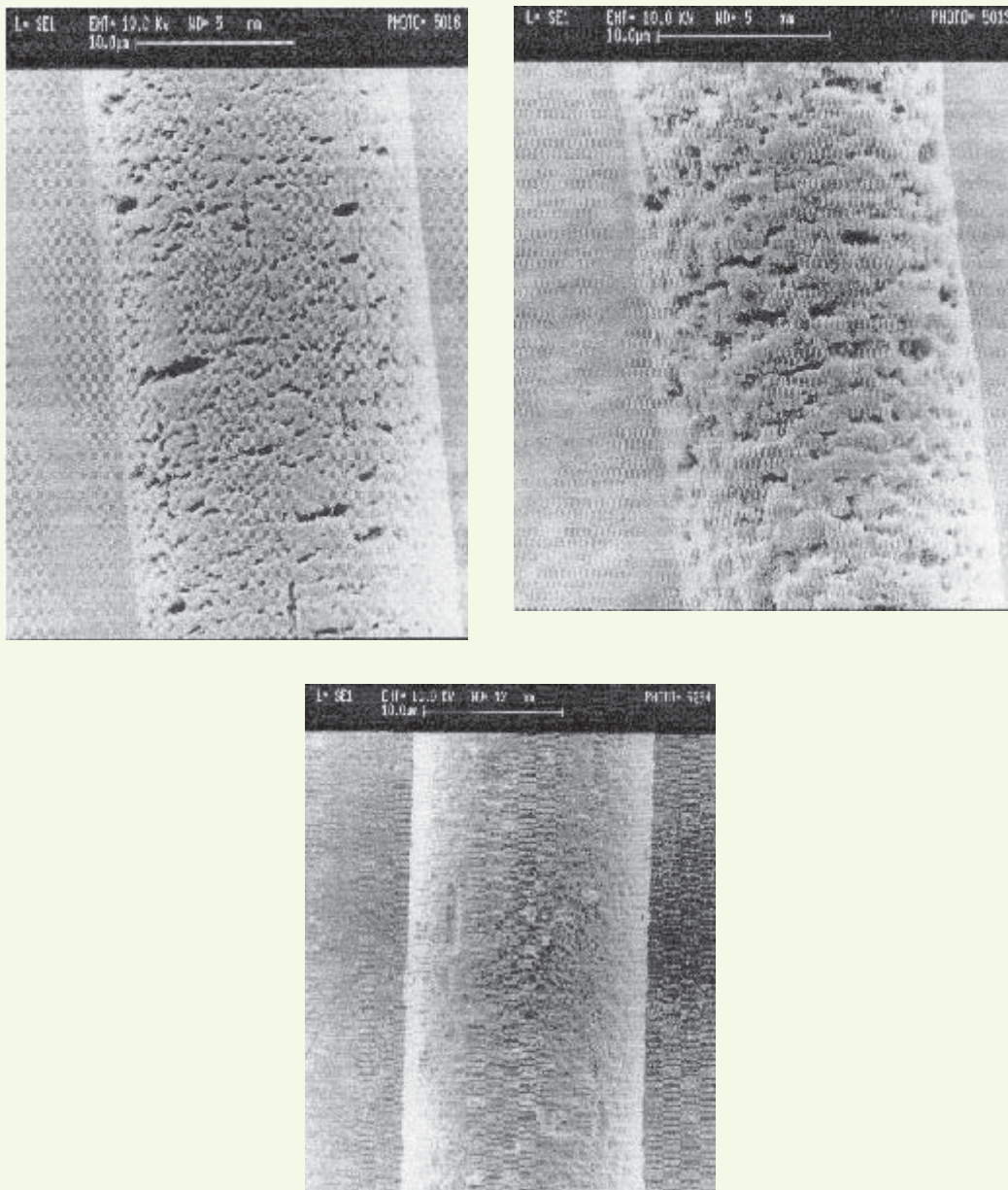


figure 14

Images MEB de fibres de PET vieilles à température ambiante sous charge dans une solution alcaline.

- (a) 10,1 % NaOH/10 jours/ 246 MPa,
- (b) 10,1 % NaOH/20 jours/ 246 MPa,
- (c) 10,1 % NaOH/30 jours /123 MPa (d'après [63]).

a|b
c

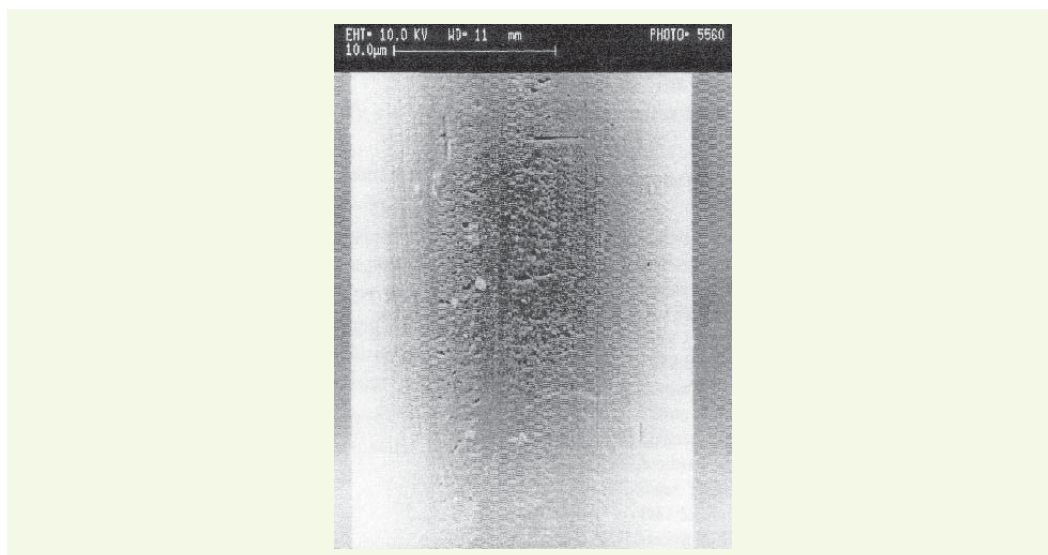
De plus, ces auteurs, contrairement à Halse *et al.* [45, 48], mentionnent qu'aucune craquelure n'apparaît à la surface des polyesters lorsqu'ils sont immergés en milieu alcalin sans contraintes ou dans de l'eau à 90 °C à 246 MPa. Ils en concluent que ces deux effets (milieu alcalin, contraintes mécaniques élevées) agissent en synergie, générant la formation de craquelures et augmentant la vitesse d'hydrolyse.

► Traitement préalable pour limiter le vieillissement

Pour plusieurs conditions d'utilisation, les polyéthylènes téréphtalates semblent donc fortement déconseillés du fait de leur sensibilité à l'hydrolyse en conditions alcalines. Aujourd'hui, pour pallier ce problème, les solutions technologiques proposées peuvent comporter une modification des propriétés de surface des polyesters. Pour en modifier les caractéristiques, différentes techniques peuvent être utilisées tels que le traitement plasma ou l'irradiation par lampes Excimer-UV [64-66]. Cette dernière technique entraîne des coupures de chaînes et la formation d'espèces radicalaires réactives. Opwis *et al.* [64] ont analysé la perte de masse de tissus de PET après un vieillissement de 90 minutes à 60 °C dans une solution aqueuse de NaOH à 25 % avec et sans irradiation préalable

figure 15

Image MEB de fibres de PET vieilles dans une solution de NaOH à 1,0 % (pH ≈ 13,4) à température ambiante sous contrainte de 246 MPa pendant 120 jours (d'après [63]).



par lampe Excimer UV. Ils ont montré que la perte de masse avoisinait 85 % pour le PET non traité, alors qu'une diminution de 63 % était observée pour les matériaux irradiés. Les auteurs interprètent cette évolution par une décarboxylation photochimique à la surface des échantillons irradiés. Cette décarboxylation entraînerait une diminution du nombre de groupements carboxyliques terminaux limitant ainsi les sites d'initiation des réactions d'hydrolyse.

Ces auteurs ont également analysé l'influence de l'irradiation de fibres PET en présence de composés allyliques bi-fonctionnels comme les diallylphthalates. Dans ce cas, ils ont observé une perte de masse voisine de seulement 20 % après le même vieillissement que celui cité précédemment. D'après ces auteurs, les composés allyliques réagissent avec les radicaux libres générés lors de l'irradiation à la surface du PET pour former une couche assimilée à une barrière protectrice. Cette « barrière » protégerait les PET contre les réactions d'hydrolyse comme le montrent les observations microscopiques (figure 16).

Ces auteurs soulignent enfin que l'optimisation de cette méthode (temps d'irradiation plus court) permettrait de produire rapidement, simplement et économiquement, des PET pouvant être utilisés en conditions fortement alcalines. Cependant, aucune précision n'est donnée sur le coût et sur la mise en œuvre d'un tel traitement sur des matériaux de grandes dimensions tels que les géosynthétiques. De plus, on peut se demander si le procédé de fabrication du géotextile (aiguilletage par exemple) n'altère pas le traitement de surface.

Belan *et al.* [41] proposent une autre méthode pour limiter les phénomènes d'hydrolyse. Cette méthode comporte l'introduction d'isocyanates lors de la synthèse du polymère, permettant ainsi d'inhiber l'effet catalytique des bouts de chaînes COOH et, de ce fait, d'augmenter notablement leur durée de vie des polyesters insaturés.

CONCLUSIONS

L'hydrolyse des géotextiles en polyester entraîne de nombreuses modifications microstructurales et morphologiques au sein du matériau, induisant une chute des propriétés mécaniques à plus ou moins long terme. Cependant, ces modifications sont intimement liées, d'une part à l'environnement dans lequel sont mis en service les polyesters, et, d'autre part, aux caractéristiques intrinsèques de ces matériaux.

Ainsi, suivant le pH du milieu dans lequel sont utilisés les PET, les mécanismes d'hydrolyse sont sensiblement différents. En milieu acide et neutre, l'eau diffuse au sein du polyester et entraîne

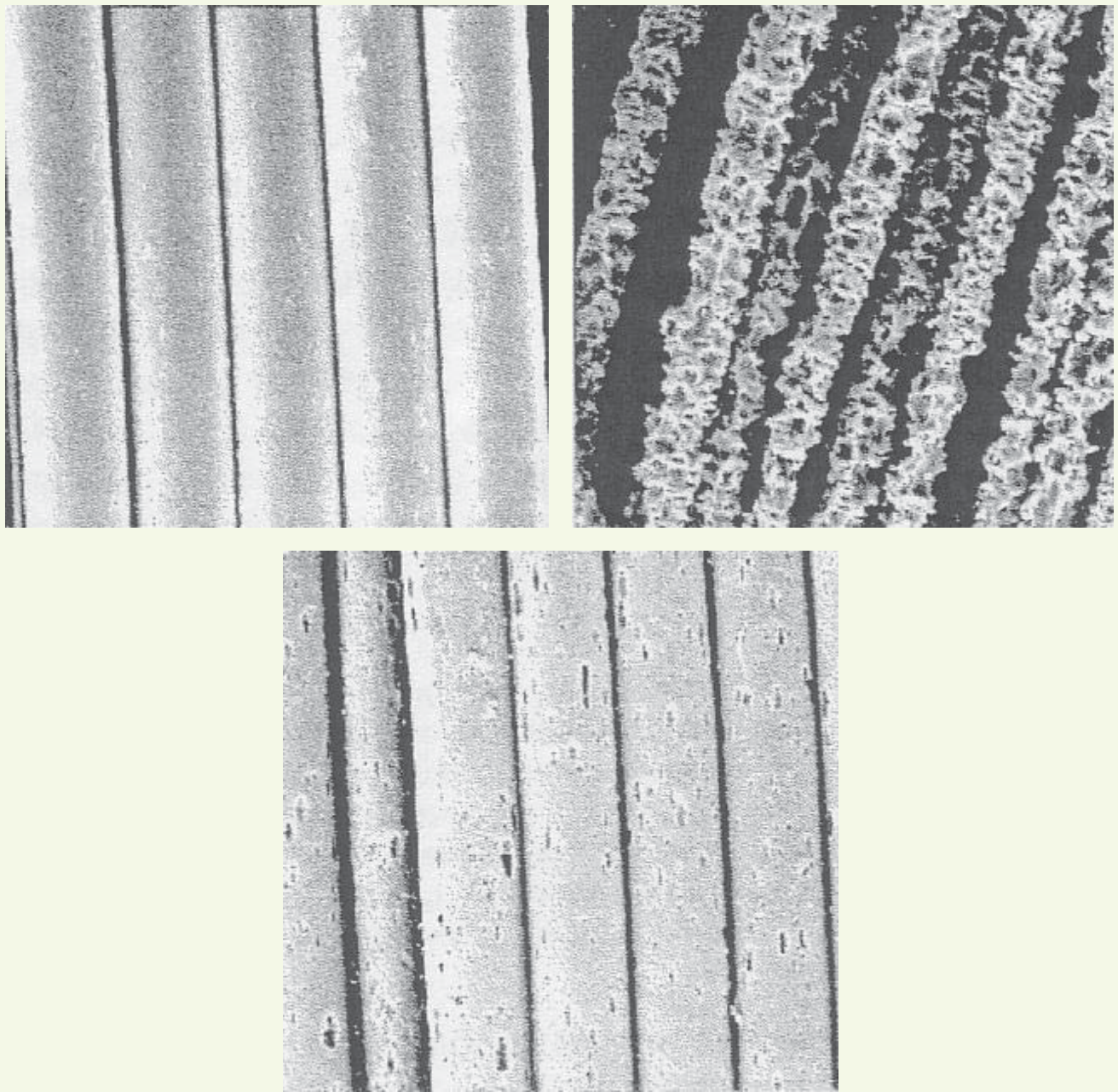


figure 16

Image MEB des tissus PET,
 (a) avant hydrolyse,
 (b) après hydrolyse,
 (c) après hydrolyse
 précédée d'une
 irradiation en présence de
 diallylphthalate
 (d'après [64]).

$\frac{a|b}{c}$

une dégradation relativement homogène des fibres géotextiles. Cette dégradation se traduit par des scissions de chaînes, d'où une diminution de la viscosité intrinsèque et de la masse moléculaire moyenne en nombre et en poids des macromolécules de polyester ainsi qu'une augmentation de la quantité de groupes carboxyles en fin de chaînes (CEG). À l'opposé, la dégradation en milieu très alcalin ($\text{pH} > 9$) est principalement localisée en surface. Dans ce cas, la masse globale ainsi que le diamètre des fibres diminuent, tandis que le taux de CEG, la masse moléculaire moyenne en nombre et en poids et la viscosité intrinsèque des PET restent pratiquement inchangés. Ces modifications sont d'autant plus importantes que le pH du milieu environnemental des PET s'écarte de la neutralité, avec une chute des propriétés mécaniques beaucoup plus importante en milieu alcalin qu'en milieu acide. Compte tenu des chutes de propriétés mécaniques importantes observées à pH élevé, différents auteurs préconisent de ne pas utiliser ces matériaux à un pH supérieur à 9. Ainsi, lorsque l'on souhaite des durées de vie élevées, l'utilisation de polyesters pour le renforcement des sols traités à la chaux n'est *a priori* pas appropriée. En outre, en conditions de service, ces géotex-

tilles polyester sont soumis à des contraintes mécaniques qui peuvent accentuer la dégradation par hydrolyse alcaline et, de ce fait, diminuer leur durabilité.

De plus, suivant leur spécificité, ces géotextiles PET ne réagissent pas de la même façon vis-à-vis de l'hydrolyse. Les différentes caractéristiques de ces matériaux telles que « la texture » (tissée, non tissée, aiguilletée, thermoliée), la masse surfacique, le taux de cristallinité, l'orientation des cristaux et plus encore la masse moléculaire moyenne en nombre et en poids, la distribution en masse des chaînes macromoléculaires, le taux de CEG et la présence de polymères d'enrobage, modifient fortement la cinétique d'hydrolyse et donc leur durabilité. Compte tenu de toutes ces caractéristiques, il semble difficile de définir des lois générales sur la durabilité des PET ; la connaissance des caractéristiques des PET pour chaque application et chaque environnement s'avère donc indispensable pour estimer raisonnablement les durées de vie de ces matériaux.

Par ailleurs, des auteurs ont proposé des traitements tels que l'irradiation de la surface des PET pour limiter leur hydrolyse en milieu alcalin. Cependant, aucune indication n'est donnée sur le coût et sur la faisabilité d'un tel traitement.

Cette étude a également permis de souligner que la température a une influence importante sur les phénomènes d'hydrolyse. En effet, l'hydrolyse est généralement très lente à température ambiante et devient très rapide à température élevée.

Dans les domaines des pH neutres à faiblement acides, la durabilité des polyesters est satisfaisante pour les PET ayant de bonnes caractéristiques physico-chimiques initiales. Pour les pH alcalins, la chute des propriétés dépend fortement du milieu. À pH 10, les pertes de résistance mécanique en traction restent faibles tandis qu'à pH 12 elles peuvent être très importantes. Pour ces pH fortement alcalins (12), les durées de vie ne correspondent donc pas à celles attendues par les maîtres d'ouvrage (supérieures à un siècle). Dans cette gamme de pH, il est maintenant établi d'en exclure l'emploi.

Compte tenu de l'utilisation croissante des géotextiles en génie civil et notamment de l'intérêt des polyesters pour les applications de renforcement de sols, il semble aujourd'hui important de poursuivre les études sur la durabilité et sur les traitements à effectuer pour améliorer la résistance en milieu alcalin de ces matériaux, en particulier pour des pH « moyennement » alcalins (pH 9 à 11). Ces études doivent être réalisées dans le but de dégager les paramètres morphologiques, microstructuraux et physico-chimiques gouvernant leur durée de vie, afin d'établir une relation entre les caractéristiques des différents géotextiles polyesters mis sur le marché et leur cinétique de vieillissement. Ces relations structures-propriétés à long terme pourraient permettre aux maîtres d'ouvrage de choisir le produit et le dimensionnement adaptés aux contraintes de service et aux durées de vie désirées. Ces études pourront limiter les incidences d'un mauvais comportement qui peuvent être lourdes de conséquences techniques et financières, de gênes à l'utilisateur, voire de sécurité liées à la difficulté d'accès au produit et à sa réparation.

Enfin, cette connaissance de l'hydrolyse est également souhaitable pour d'autres familles chimiques de géotextiles comme par exemple les polyaramides ou les polyvinylalcools.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- 1 **CASSIDY P.E., MORES M., KERWICK D.J., KOECK D.J.**, Chemical resistance of geosynthetic material, *Geotextiles and geomembranes*, **1992**, **11**, pp. 61-9.
- 2 **FONTANILLE M., GNANOU Y.**, Structure moléculaire et morphologie des polymères, *Techniques de l'Ingénieur, traité Plastiques et Composites*, **1994**, **A 3 042**.
- 3 **NORTON D.R., KELLER A.**, The spherulitic and lamellar morphology of melt-crystallized isotactic polypropylene, *Polymer*, **1985**, **36**, **5**, pp. 704-716.
- 4 **JOURDAN C.**, *Spectroscopie mécanique et alliages hétérophasés de polymères : application à l'étude des systèmes à base polypropylène*, Thèse, INSA de Lyon, **1987**, 187 pages.
- 5 **LADOUCE L., PEREZ J., VASSOILLE R., VIGIER G.**, Non-linear creep behaviour of PET, *Journal of Materials Science*, **1994**, **29**, **20**, pp. 5399-5406.
- 6 **SAMMON C., YARWOOD J., EVERALL N.**, A FTIR-ATR study of liquid diffusion processes in PET films : comparison of water with simple alcohols, *Polymer*, **2000**, **41**, pp. 2521-2534.
- 7 **ALLEN N.S., EDGE M., MOHAMMADIAN M., JONES K.**, Hydrolytic degradation of poly(ethylene terephthalate). Importance of chain scission versus crystallinity, *European Polymer Journal*, **1991**, **27**, **12**, pp. 373-1378.
- 8 **SHUKLA S.R., MATHUR M.R., HEDAHO V.B.**, Alkaline weight reduction of polyester fibers, *American Dyestuff Reporter*, octobre **1997**, pp. 48-56.
- 9 **ROLLIN A. L.**, Long Term Performance of geotextiles, *57^e congrès canadien de géotechnique*, Québec, octobre **2004**, pp. 15-20.
- 10 **www.goodfellow.com/csp/active/static/F/ Polyethylene_terephthalate.HTML**
- 11 **BRANDRUP J., IMMERGUT E.H.**, *Polymer Handbook*, third edition, A wiley-intercience publication, John Wiley & Sons, **1989**.
- 12 **GIJSMAN P., MEIJERS G., VITARELLI G.**, Comparison of the UV-degradation chemistry of polypropylene, polyethylene, polyamide 6 and polybutylene terephthalate, *Polymer Degradation and Stability*, **1999**, **65**, **3**, pp. 433-441.
- 13 **VERDU J.**, Action de l'eau sur les plastiques, *Techniques de l'Ingénieur, traité Plastiques et Composites*, **2000**, **AM 3 165**.
- 14 **VERDU J.**, Différents types de vieillissement chimique des plastiques, *Techniques de l'Ingénieur, traité Plastiques et Composites*, **2002**, **AM 3 152**.
- 15 **BARANY T., KARGER-KOCSIS J., CZIGANY T.**, Effect of hygrothermal aging on the essential work of fracture response of amorphous poly(ethylene terephthalate) sheets, *Polymer Degradation and Stability*, **2003**, **82**, **2**, pp. 271-278.
- 16 **COMYN J.**, *Polymer permeability*, Kluwer academic Pub, **1985**.
- 17 **FIELDSON G.T., BARBARI T.A.**, The use of FTIR-a.t.r. spectroscopy to characterize penetrant diffusion in polymers, *Polymer*, **1993**, **34**, **6**, pp. 1146-1153.
- 18 **BOVE L., D'ANIELLO C., GORRASI G., GUADAGNO L., VITTORIA V.**, Transport properties of dichloromethane in glassy polymers.6 : Poly(ethylene terephthalate), *Journal of Applied Polymer Science*, **1996**, **62**, pp. 1035-1041.
- 19 **NAYLOR T.**, *Permeation Properties*, Pergamon Press : New York, **1989**, **V2**, pp. 643-687.
- 20 **BOVE L., D'ANIELLO C., GORRASI G., GUADAGNO L., VITTORIA V.**, Transport properties of the mesomorphic form of poly(ethylene terephthalate) *Polymer*, **1996**, **37**, **23**, pp. 5309-5311.
- 21 **CARVALHO G. M., RUVOLLO FILHO A.**, Correlation between Crystallinity, sorption properties, and some bands in the infrared spectra of Poly(ethylene terephthalate) films. *Journal of macromolecular science physics*, **1996**, **B35**, pp. 225-264.
- 22 **RUEDA D.R., VARKALIS A.**, Water sorption/desorption kinetics in poly(ethylene naphthalene-2,6-dicarboxylate) and poly(ethylene terephthalate), *Journal of Polymer Science, Part B : Polymer Physics*, **1995**, **33**, **16**, pp. 2263.
- 23 **MONASSE B.**, Les théories de la cristallisation des polymers, *ENSMP*, **1990**, **V.15**, n° 4-5, pp. 173-200.
- 24 **KLOPPERS M.J., BELLUCCI F., LATANISION R.M., BRENNAN J.E.**, Transport and dielectric properties of poly(ethylene terephthalate) as determined via electrochemical techniques, *Journal of Applied Polymer Science*, **1993**, **48**, **12**, pp. 2197-2205.
- 25 **BELLUCCI F., NICODEMO L.**, Water transport in organic coatings, *Corrosion*, **1993**, **49**, **3**, pp. 235-247.
- 26 **KAY D., BLOND E., MLYNAREK J.**, Geosynthetics durability : A polymer chemistry issue, *57TH canadian geotechnical conference, 5TH joint cgs/iah-cnc conference*, **2004**, pp. 1-14.
- 27 **ORSAT P., Mc CREATH M.**, Reinforcement strips of polyester fibre housed in polyethylene ducts : Study of alkaline hydrolysis in the presence of high pH value, *Rencontres Géosynthétiques 99*, **1999**, pp. 167-172.
- 28 **VOGEL T.M.**, Bioremédiation des sols, *Techniques de l'Ingénieur, Génie de la réaction chimique*, **2001**, **J3982**.
- 29 **BERTHIER J.**, Projet et construction des routes, *Techniques de l'Ingénieur, Génie civil*, **1992**, **C5500**.
- 30 **VENUAT M.**, *Le traitement des sols à la chaux et au ciment*, Éditeur M. Venuat, janvier **1980**, 459 pages.
- 31 **BARTOLOMEO P.**, Vers une prévision de la durée de vie des polymères géosynthétiques : Principes de base, État de l'art, *Bulletin des laboratoires des ponts et chaussées*, **2003**, **243**, pp. 47-69.
- 32 **ELIAS V., SALMAN A., GOULIAS D.**, Effect of pH, resin properties and manufacturing process on laboratory degradation of polyester geosynthetics, *Geosynthetics International*, **1998**, **5**, **5**, pp. 459-490.
- 33 **BELAN F., BELLENGER V., MORTAIGNE B., VERDU J., YANG Y.S.**, Hydrolytic stability of unsaturated polyester prepolymers, *Composite Science and Technology*, **1996**, **56**, pp. 733-737.
- 34 **BELLENGER V., GANEM M., MORTAIGNE B., VERDU J.**, Lifetime prediction in the hydrolytic ageing of polyesters, *Polymer Degradation and Stability*, **1995**, **49**, **1**, pp. 91-97.
- 35 **LAUNAY A., THOMINETTE F., VERDU J.**, Hydrolysis of poly(ethylene terephthalate) : a kinetic study, *Polymer Degradation and Stability*, **1994**, **46**, **3**, pp. 319-324.
- 36 **LAUNAY A., THOMINETTE F., VERDU J.**, Hydrolysis of poly(ethylene terephthalate). A steric exclusion chromatography study, *Polymer Degradation and Stability*, **1999**, **63**, **3**, pp. 385-389.
- 37 **DOLL W.W., GOODRUM R., SPRAGUE C.J.**, Alkaline Hydrolysis Testing of polyester To-Date, *Geosynthetics'95*, **1995**, pp. 975-988.

- 38 **RISSEEUW P., SCHMIDT H.M.**, Hydrolysis of HT polyester yarns in water at moderate temperatures, *Proceedings of the 4th International Conference on Geotextiles, Geomembranes and Related Products*, mai 1990, pp. 691-696.
- 39 **ZIMMERMAN H., KIM N.T.**, Investigations on thermal and hydrolytic degradation of poly(ethylene terephthalate), *Polymer Engineering and Science*, 1980, 20, 10, pp. 680-683.
- 40 **PEGORETTI A., PENATI A.**, Effects of hygrothermal aging on the molar mass and thermal properties of recycled poly(ethylene terephthalate) and its short glass fibre composites, *Polymer Degradation and Stability*, 2004, 86, pp. 233-243.
- 41 **BELAN F., BELLENGER V., MORTAIGNE B.**, Hydrolytic stability of unsaturated polyester networks with controlled chain ends, *Polymer Degradation and Stability*, 1997, 56, pp. 93-102.
- 42 **SALMAN A., ELIAS V., JURAN I., LU S., PEARCE E.**, Durability of geosynthetics based on accelerated laboratory testing, *Geosynthetics'97*, 1997, pp. 217-234.
- 43 **HAGHIGHAT KISH M., NOURI M.**, Effects of sodium hydroxide and calcium hydroxide on polyester fabrics, *Journal of Applied Polymer Science*, 1999, 72, 5, pp. 631-637.
- 44 **COLLINS M.J., ZERONIAN H.S., SEMMELMEYER M.**, Use of aqueous alkaline hydrolysis to reveal the fine structure of poly(ethylene terephthalate) fibers, *Journal of Applied Polymer Science*, 1991, 42, 8, pp. 2149-2162.
- 45 **HALSE Y., KOERNER R.M., LORD JR A.E.**, Effect of high levels of alkalinity on geotextiles, Part 2 : NaOH solution, *Geotextiles and Geomembranes*, 1987, 6, 4, pp. 295-305.
- 46 **GU X., RAGHAVAN D., NGUYEN T., VANLANDINGHAM M.R., YEBASSA D.**, Characterization of polyester degradation using tapping mode atomic force microscopy : exposure to alkaline solution at room temperature, *Polymer Degradation and Stability*, 2001, 74, 1, pp. 139-149.
- 47 **MATHUR A., NETRAVALI A.N., O'ROURKE T.D.**, Chemical aging effects on the physio-mechanical properties of polyester and polypropylene geotextiles, *Geotextiles and Geomembranes*, 1994, 13, 9, pp. 591-626.
- 48 **HALSE Y., KOERNER R.M., LORD JR A.E.**, Effect of high levels of alkalinity on geotextiles, Part 1 : Ca(OH)₂ solutions, *Geotextiles and Geomembranes*, 1987, 5, 4, pp. 261-282.
- 49 **ZERONIAN S.H., WANG H.Z., ALGER K.W.**, Further studies on the moisture-related properties of hydrolyzed poly(ethylene terephthalate), *Journal of Applied Polymer Science*, 1990, 41, 3-4, pp. 527-534.
- 50 **GRANCARIC A.M., KALLAY N.**, Kinetics of Polyester Fiber Alkaline Hydrolysis : Effect of Temperature and Cationic Surfactants, *Journal of Applied Polymer Science*, 1993, 49, 1, pp. 175-181.
- 51 **MOHAMMADIAN M., ALLEN N.S., EDGE M., JONES K.**, Environmental degradation of poly(ethylene terephthalate), *Textile Research Journal*, 1991, 61, 11, pp. 690-696.
- 52 **DATYE K.V., PALAN B.H.**, Effect of alkali on filaments of poly(ethylene terephthalate) and its copolyesters, *Journal of Applied Polymer Science*, 1989, 38, 8, pp. 1447-1468.
- 53 *Projet de norme expérimentale, Dimensionnement et mise en œuvre des ouvrages en sol renforcé par des géosynthétiques, NF G 38064, Annexe B, 2000.*
- 54 **GRI-GG8** - Determination of the Number Average Molecular Weight of PET Yarns Based on Relative Viscosity Value.
- 55 **GRI-GG7** - Carboxyl End Group Content of PET Yarns.
- 56 **ISO/PRF TR 20432** - Guidelines for the determination of the long-term strength of geosynthetics for soil reinforcement, 2008.
- 57 *Specification for Geosynthetic Used as Soil Reinforcement in Mechanically Stabilized Earth Retaining Structures.*
- 58 www.tencate.com/TenCate/Geosynthetics/documents/sp.geosoilreinf.pdf
- 59 **GRI-GG4(b)** - Determination of the Long-Term Design Strength of Flexible Geogrids.
- 60 **ASTM D 5262** - Test Method for Evaluating the Unconfined Tension Creep Behavior of Geosynthetics.
- 61 **JEON H.Y., CHO S.H., MOK M.S., PARK Y.M., JANG J.W.**, Assessment of chemical resistance of textile geogrids manufactured with PET high-performance yarn, *Polymer Testing*, 2005, 24, 3, pp. 339-345.
- 62 **HAGHIGHATKISH M., YOUSEFI M.**, Alkaline hydrolysis of polyester fibers - structural effects, *Iranian Journal of Polymer Science and Technology*, 1992, 1, 2, pp. 56-61.
- 63 **NETRAVALI A.N., KRSTIC R., CROUSE J.L., RICHMOND L.E.**, Chemical stability of polyester fibers and geotextiles without and under stress, *ASTM Special Technical Publication*, 1993, 1190, pp. 207-217.
- 64 **EAST G.C., RAHMAN M.**, Effect of applied stress on the alkaline hydrolysis of geotextile poly(ethylene terephthalate), Part 1 : Room temperature, *Polymer*, 1999, 40, 9, pp. 2281-2288.
- 65 **OPWIS K., BAHNERS T., SCHOLLMAYER E.**, Improvement of the alkali resistance of PET fibers by photochemical modification using excimer-UV lamps, *Chemical Fibers International*, 2004, 54, 2, pp. 116-119.
- 66 **ZHANG J.-Y., BOYD I.W., ESROM H.**, Surface modification of polyethylene terephthalate with excimer UV radiation, *Surface and Interface Analysis*, 1996, 24, 10, pp. 718-722.
- 67 **PRASCHAK D., BAHNERS T., SCHOLLMAYER E.**, PET surface modifications by treatment with monochromatic excimer UV lamps, *Applied Physics A : Materials Science & Processing*, 1998, 66, 1, pp. 69-75.