THESE

Présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE
L'ECOLE NATIONALE DES PONTS ET CHAUSSEES

Spécialité : Matériaux et Structures

Présentée par :

Guillaume DEROMBISE

Sujet de la thèse :

Comportement à long terme des fibres aramides en milieux neutres et alcalins

Soutenue le 18 septembre 2009

Composition du jury :

A. R. BUNSELL	*Rapporteur*
J.-F. CARON	*Examinateur*
Th. CHAUSSADENT	*Co-Directeur de thèse*
P. DAVIES	*Co-Directeur de thèse*
Ph. DELMAS	*Examinateur*
L. VAN SCHOORS	*Examinateur, Conseillère d'études*
J. VERDU	*Rapporteur*

Remerciements

Cette étude a été réalisée au Laboratoire Central des Ponts et Chaussées (LCPC) au sein de la Division Physico-Chimie des Matériaux (PCM), en collaboration avec l'IFREMER. Je remercie d'abord Loïc DIVET, chef de la Division PCM de m'avoir accueilli et mis à ma disposition tous les moyens nécessaires à la réalisation de ce travail. Merci également à Yvon LE GUEN de m'avoir accueilli au sein du service Matériaux et Structures de l'IFREMER.

J'ai conscience de l'honneur que m'ont fait les membres du Jury d'avoir accepté d'évaluer mes travaux de thèse. A ce titre, je voudrais les remercier.

Je remercie M. Anthony BUNSELL, Professeur à l'Ecole des Mines de Paris, d'avoir accepté d'être rapporteur de ma thèse et d'avoir toujours témoigné d'une grande curiosité à l'égard de mon sujet. Je garderai un souvenir très agréable de nos discussions aux Rencontres Géosynthétiques et au LCPC.

Un grand merci à M. Jacques VERDU, Professeur à l'ENSAM, de l'intérêt qu'il a porté au vieillissement des fibres aramides en acceptant d'être rapporteur de cette étude. Je tiens à le remercier pour ses remarques qui ont largement contribué à approfondir ma réflexion sur les mécanismes de dégradation.

Merci également à M. Philippe DELMAS, Professeur titulaire de la Chaire de Géotechnique au CNAM, Président du Jury, d'avoir apporté son regard de spécialiste des géosynthétiques dans le cadre de l'évaluation de ce travail. Je voudrais le remercier pour son accessibilité et la pertinence de ses questions.

Enfin, mes remerciements s'adressent à M. Jean-François CARON, Professeur à l'Ecole des Ponts ParisTech, pour nos discussions qui ont permis d'expliquer, par une approche « mécanique », l'évolution des propriétés mécaniques des fibres en relation avec leur structure. Merci à lui pour sa patience, sa disponibilité et sa grande pédagogie.

Je voudrais ensuite remercier l'ensemble de mes encadrants d'avoir fait preuve d'une complémentarité exemplaire, et d'avoir toujours été très efficaces et présents dans les moments les plus critiques. Ces trois années au sein de la « Dream Team » resteront pour moi une expérience extraordinaire…

Je remercie d'abord Peter DAVIES, mon Directeur de thèse, d'avoir suivi et encadré cette thèse de près malgré les 600 km qui nous séparaient. Je voudrais le remercier pour sa disponibilité, sa réactivité, son calme et sa culture qui m'ont énormément apporté, tant sur le plan scientifique que sur le plan personnel. Je tiens à lui exprimer tout mon respect et ma plus grande reconnaissance.

Je remercie également Thierry CHAUSSADENT, mon co-Directeur de thèse, pour ses jugements constructifs qui ont permis d'améliorer considérablement ce travail.

Je souhaite ensuite remercier Laëtitia VAN SCHOORS, ma conseillère d'études, qui a été pour moi un véritable « mentor » tout au long de cette thèse. Je tiens à la remercier d'avoir toujours été si professionnelle, si impliquée, si humaine et si généreuse. MERCI pour tout ce que tu m'as appris, pour tout ce que tu m'as donné. Laëtitia, pour t'dire la vérité, c'que j'vais t'dire ça va pas t'faire plaisir, mais ces trois années inoubliables, je te les dois.

Merci également à Emmanuel CHAILLEUX pour le rôle décisif qu'il a joué en fin de thèse pour la partie « modélisation » du sujet. Je le remercie pour sa bonne humeur, sa curiosité scientifique et sa disponibilité.

Je n'aurais pu mener à bien ce travail sans l'aide d'un certain nombre de personnes du LCPC et de l'IFREMER que je voudrais remercier : Dominique DURAGRIN, Nicolas BARBERIS, Béatrice DUCHESNE, Arnaud PLANTET, Gonzague SIX, Nicolas LACOTTE, Bertrand FOREST, Luc RIOU et Philippe CRASSOUS. Un merci particulier à Alain BOURMAUD de l'Université de Bretagne pour les essais de nanoindentation. Je remercie vivement Stéphane LAVAUD, Gérard PLATRET, Sandrine MARCEAU, Frédéric BOINSKI, Alba MARCELLAN, Serge BOURBIGOT, Xavier COLIN, Yves MOUTON et Robert LEROY de m'avoir fait la faveur de discussions scientifiques toujours très instructives. Merci également à mes stagiaires Marie-Fleur MESSOU et Amaury DUCLOUX pour leur contribution importante à ce travail.

Je suis infiniment reconnaissant envers Matoren KHAY et Dominique LOZACH du CER Rouen d'avoir répondu à mes (trop) nombreuses questions et d'avoir mis en place les vieillissements de géotextiles sur site.

Je souhaite également remercier Jean-Paul DUCOL, Jacques TANKERE et Germain AURAY de la Société Texinov pour leur coopération matérielle et scientifique.

Un immense merci à Otto GRABANDT, Bertil VAN BERKEL, Enno KLOP, Anton SCHOTMAN et Fritz ELKINK de Teijin Aramid pour leur collaboration scientifique et technique. Je tiens à les remercier pour leur aide tout au long de la thèse. Bedankt veel voor uw hulp !

Je ne saurais oublier les différents post-docs, thésards, stagiaires, membres de la pause café et autre agents du LCPC et de l'IFREMER qui ont rendu cette aventure si géniale : à Stéphane L., Frédéric, Charlène, Issam, Nicolas H., Nicolas B., Florent, Walter, Alexandre, Philippe, Jonathan, Tiffany, Stanislas, Jean, Bruno, Sarah, Meriam, Jean-Michel, Carlota, Clémence, Stéphane F., Elise, Thierry B., Emmanuel, Annie, Amélie, Benoît, Mélanie, Denise, Pierre-Yves, Dominique et à tous les autres, très sincèrement merci…

J'ai une pensée particulière pour ma famille qui je l'espère, en assistant à la soutenance, a mieux compris la passion qui m'a animé au cours de ma thèse. Je les remercie pour leur soutien, leurs encouragements et leur confiance depuis toujours. Cette thèse vous est dédiée.

Enfin, merci à celle qui me donne tous les jours la force d'atteindre mes objectifs. Nesrine, merci de m'avoir encouragé, soutenu et écouté avec patience quand je te racontais qu'à pH9 et à pH11, la taille latérale apparente des cristallites augmente parce que les fibrilles d'attache se dégradent pour chimi-cristalliser à la surface des cristallites préexistantes…

SOMMAIRE

SOMMAIRE

SOMMAIRE **1**

INTRODUCTION **5**

PARTIE 1 : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE **7**

I. Introduction 7
II. Applications 8
II.1 Géotextiles 8
II.1.1 Définition 8
II.1.2 Fonctions 8
II.1.3 Modes d'assemblage 9
II.1.4 Géotextiles à base de fibres aramides 9
II.2 Applications maritimes 10
II.2.1 Les différents types de cordages 10
II.2.2 Câbles et cordages en fibres aramides 12
III. Fibres aramides 14
III.1 Fibres Twaron et Kevlar 14
III.1.1 Synthèse et mise en œuvre 14
III.1.2 Structure et morphologie 15
III.1.3 Propriétés mécaniques en traction 22
III.1.4 Propriétés mécaniques en compression axiale 27
III.1.5 Propriétés mécaniques en cisaillement transverse 29
III.2 Fibres Technora 30
III.2.1 Synthèse et mise en œuvre 30
III.2.2 Structure 31
III.2.3 Propriétés mécaniques en traction 32
III.3 Relations structure - propriétés mécaniques en traction 34
III.3.1 Influence de l'orientation des cristallites 34
III.3.2 Influence de la perfection cristalline 35
III.3.3 Influence de la taille des cristallites 37
III.3.4 Influence de la masse molaire moyenne des chaînes 38
IV. Vieillissement hydrolytique 40
IV.1 Hydrolyse en milieu neutre 40
IV.2 Hydrolyse en milieux acides et basiques 43
IV.3 Hydrolyse en eau de mer 47
V. Comportement mécanique à long-terme 48
V.1 Fluage et relaxation 48
V.1.1 Mécanismes de déformation en fluage 48
V.1.2 Lois de comportement en fluage 49
V.1.3 Influence du fluage sur les caractéristiques mécaniques en traction 51
V.2 Modélisation du comportement viscoélastique et viscoplastique 52
V.3 Fatigue et chargements cycliques 54
V.3.1 Fatigue en tension cyclique 54
V.3.2 Fatigue en compression cyclique 57
V.3.3 Fatigue en flexion cyclique 57
VI. Conclusion 58

PARTIE 2 : MATERIAUX & TECHNIQUES EXPERIMENTALES **60**

I. Matériaux 60
II. Méthodes de vieillissement 61
III. Techniques d'analyses et de caractérisations 62
III.1 Caractérisations physico-chimiques 62
III.1.1 Spectrométrie Infrarouge à Transformée de Fourier 62
III.1.2 Viscosimétrie capillaire 63
III.1.3 Chromatographie d'Exclusion Stérique 64
III.1.4 Analyse Thermogravimétrique 65
III.1.5 Densimétrie 65
III.2 Caractérisation morphologique : Microscopie Electronique à Balayage 66

III.3 Caractérisation structurale : Diffraction des Rayons X aux Grands Angles 66
III.3.1 Diffraction équatoriale 68
III.3.2 Diffraction méridionale 69
III.4 Caractérisations mécaniques 70
III.4.1 Essais de traction 70
III.4.2 Essais d'abrasion 71
III.4.3 Nanoindentation 72
III.4.4 Essais de fluage-recouvrance 75

PARTIE 3 : DEGRADATION HYDROLYTIQUE DES FIBRES ARAMIDES 77

A. MECANISMES DE DEGRADATION 77

Publication N°1 : Degradation of aramid fibres under alkaline and neutral conditions: relations between chemical characteristics and mechanical properties 78
I. Abstract 78
II. Introduction 78
III. Experimental 80
III.1 Materials 80
III.2 Aging methods 80
III.3 Analysis and characterization 81
IV. Results and discussion 82
IV.1 Evaluation of the surface degradation: FTIR 82
IV.2 Evaluation of the bulk degradation: viscosity measurements 84
IV.3 Influence of PPTA chains degradation on the tensile properties 87
IV.3.1 Tensile strength 88
IV.3.2 Tensile modulus 91
V. Conclusions 93
VI. Acknowledgements 93
VII. References 94

Publication N°2 : Structural evolution of aramid fibres aged in alkaline environments 98
I. Abstract 98
II. Introduction 98
III. Experimental 100
III.1 Materials 100
III.2 Aging methods 100
III.3 Analysis and characterization 100
III.3.1 Wide angle x-ray scattering 100
III.3.2 Scanning Electron Microscopy 101
III.3.3 Tensile testing 101
III.3.4 Size Exclusion Chromatography 102
IV.1 Structural evolution 102
IV.1.1 Lateral Apparent Crystallite Size 102
IV.1.2 Longitudinal Apparent Crystallite Size 105
IV.2 Tensile breaks 106
IV.3 Mass distribution evolution 107
V. Conclusions 110
VI. Acknowledgements 110
VII References 110

Publication N°3 : Morphological and physical evolutions of aramid fibres aged in a moderately alkaline environment 114
I. Abstract 114
II. Introduction 114
III. Experimental 116
III.1 Materials 116
III.2 Aging methods 116
III.3 Analysis and characterization 116
III.3.1 Density measurements 116
III.3.2 Scanning Electron Microscopy 117
III.3.3 Nanoindentation 117
IV. Results and discussions 119
IV.1 Density evolutions 119

IV.2 Morphological examinations ... 122
IV.2.1 Surface state ... 122
IV.2.2 H_2SO_4-etched sections ... 122
IV.3 Nanoindentation ... 123
V. Conclusions ... 125
VI. Acknowledgements ... 126
VII. References ... 126

Publication N°4 : Degradation of Technora fibres in alkaline and neutral environments ... 130
I. Abstract ... 130
II. Introduction ... 130
III. Experimental ... 131
III.1 Materials ... 131
III.2 Aging methods ... 131
III.3 Analysis and characterization ... 132
III.3.1 Fourier Transformed Infrared spectrometry ... 132
III.3.2 Viscosity measurements ... 132
III.3.3 Thermogravimetric analysis ... 132
III.3.4 Density measurements ... 132
III.3.5 Scanning Electron Microscopy ... 133
III.3.6 Tensile tests ... 133
IV. Results and discussion ... 133
IV.1 Evaluation of the surface degradation: FTIR-ATR ... 133
IV.2 Evaluation of the bulk degradation ... 135
IV.2.1 Viscosimetry ... 135
IV.2.2 Thermogravimetry analysis ... 135
IV.3 Physical evolutions: density measurements ... 136
IV.4 Surface state evolutions: SEM ... 137
IV.5 Mechanical properties evolutions ... 138
V. Conclusion ... 139
VI. Acknowledgments ... 140
VII. References ... 140

B. INFLUENCE DE L'ENSIMAGE ... 142

Publication N°5 : Influence of finish treatment on the durability of aramid fibres aged under an alkaline environment ... 143
I. Abstract ... 143
II. Introduction ... 143
III. Experimental ... 144
III.1 Materials ... 144
III.2 Aging methods ... 145
III.3 Analysis and characterization ... 145
IV. Results and discussion ... 146
IV.1 Influence of the finish on the surface degradation ... 146
IV.1.1 *Twaron* fibres ... 146
IV.1.2 *Technora* fibres ... 147
IV.2 Influence of the finish on the bulk degradation ... 149
IV.2.1 *Twaron* fibres ... 149
IV.2.2 *Technora* fibres ... 150
IV.3 Influence on the thermal characteristics ... 151
IV.3.1 *Twaron* fibres ... 152
IV.3.2 *Technora* fibres ... 152
IV.4 Influence of the finish on the surface state ... 154
IV.4.1 *Twaron* fibres ... 154
IV.4.2 *Technora* fibres ... 155
IV.5 Influence on the mechanical properties ... 156
IV.5.1 *Twaron* fibres ... 156
IV.5.2 *Technora* fibres ... 157
V. Conclusions ... 158
VI. Acknowledgements ... 159
VII. References ... 159

C. QUELLE SOLUTION POUR LE RENFORCEMENT DES SOLS BASIQUES ? 161

Publication N°6 : Comparison of the mechanical performance of three high tenacity fibres in an alkaline environment *162*
I. Abstract 162
II. Introduction 162
III. Materials and methods 164
III.1 Studied materials 164
III.2 Aging methods 164
III.3 Mechanical characterization: tensile tests 164
IV. Results and discussion 165
IV.1 Consequences of aging on mechanical properties 165
IV.1.1 Residual tensile strength 165
IV.1.2 Residual stiffness 168
V. Conclusion 170
VI. Acknowledgement 171
VII. References 171
VIII. Complément: prédiction de la durée de vie des fibres aramides en milieux alcalins 173
VIII.1 Conditions d'utilisation de la loi d'Arrhenius 173
VIII.2 Prédictions des durées de vie des fibres Twaron 1000 174
VIII.2.1 Vieillissements à pH11 174
VIII.2.2 Vieillissements à pH9 177
VIII.3 Références 179

PARTIE 4 : COMPORTEMENT VISCOELASTIQUE ET VISCOPLASTIQUE DES FIBRES ARAMIDES 180

Publication N°7 : Long-term mechanical behaviour of aramid fibres in sea water *181*
I. Abstract 181
II. Introduction 181
III. Experimental 184
III.1 Materials 184
III.2 Aging methods 185
III.3 Fourier Transformed Infrared analysis 185
III.4 Static tensile tests 187
III.5 Characterization of the viscoelastic and viscoplastic behaviour 187
III.5.1 Creep-recovery system 187
III.5.2 Creep-recovery sequence 188
III.5.3 Identification of the model parameters 189
III.5.4 Test conditions 190
IV. Results and discussion 190
IV.1 Static tensile properties 190
IV.1.1 *Twaron 1000* fibres aged in sea water 190
IV.1.2 *Technora T200w* fibres aged in sea water 192
IV.2 Viscoelastic and viscoplastic properties 193
IV.2.1 Comparison between *Twaron 1000* and *Technora T200w* fibres 193
IV.2.2 Influence of sea water on the viscoelastic and viscoplastic parameters of *Technora T200w* fibres 195
IV.2.3 Influence of aging on the viscoelastic and viscoplastic parameters of aramid fibres 197
V. Conclusions 201
VI. References 202

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES 204

ANNEXE 1 : CALCUL DE LA DENSITE APPARENTE 208

I. Calcul de la densité de l'ensimage des fibres *Twaron* 209
II. Détermination du taux d'ensimage résiduel 210
III. Densité apparente des fibres *Twaron* 211
IV. Densité apparente des fibres *Technora* 213

ANNEXE 2 : INFLUENCE DE L'ENSIMAGE SUR LA RESISTANCE EN ABRASION 214

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 218

INTRODUCTION

INTRODUCTION

Les fibres polyamides aromatiques (ou fibres « aramides ») sont des fibres polymères synthétiques à hautes performances connues pour leur utilisation dans les matériaux composites, les gilets pare-balles, les câbles et les cordages, ou les vêtements de protection contre le feu. Leurs excellentes propriétés mécaniques en traction (module élastique et résistance mécanique élevés, faible déformation), leur faible densité et leur bonne résistance chimique ont rendu leur emploi adapté à d'autres domaines comme les géotextiles pour des applications de renforcement des sols et les câbles à applications maritimes.

Il y a encore quelques années, les géotextiles à base de fibres polyesters notamment étaient largement utilisés pour le renforcement des sols alcalins. Cependant, leur dégradation prématurée dans ces environnements spécifiques a nécessité le développement de solutions alternatives, telles que les géotextiles à base de fibres aramides, employés depuis une dizaine d'années. De même, depuis une trentaine d'années, les fibres synthétiques, dont les fibres aramides, sont de plus en plus utilisées dans les câbles et cordages à applications maritimes. En effet, leur légèreté et leurs bonnes propriétés mécaniques spécifiques en traction, ont conduit au remplacement progressif des câbles en acier. Les fibres aramides sont ainsi employées pour des applications nécessitant des capacités de charge importantes, telles que le gréement des bateaux, l'amarrage de plateformes pétrolières ou les câbles d'instrumentation et de manutention en mer.

Ces deux applications soulèvent une problématique commune : les fibres aramides constituent-elles une solution durable (1) pour le renforcement des sols basiques et (2) pour l'utilisation en mer ? La connaissance du comportement à long-terme de ces fibres est primordiale, en génie civil où les durées de vies requises peuvent atteindre une centaine d'années, et pour l'utilisation prolongée et/ou répétée des câbles et cordages à applications maritimes.

L'objectif de ce travail sera de répondre à cette problématique en réalisant des vieillissements accélérés en laboratoire dans différents milieux proches des conditions d'utilisation. Il s'agira pour cela d'évaluer la dégradation en identifiant des indicateurs de vieillissement fiables, et de contribuer à une meilleure compréhension des mécanismes de dégradation mis en jeu dans ces environnements spécifiques. Pour les applications maritimes, l'objectif sera également d'évaluer l'influence de l'eau de mer et du vieillissement en eau de mer sur le comportement en fluage-recouvrance des fibres aramides.

Pour atteindre ces objectifs, cette étude sera divisée en quatre parties :

La **première partie** présentera un état de l'art sur les fibres aramides utilisées dans les applications qui nous intéressent.

Dans la première sous-partie, le contexte de l'utilisation des fibres aramides pour le renforcement des sols et pour les câbles et cordages à applications maritimes sera présenté.

La deuxième sous-partie décrira les fibres aramides étudiées en abordant des aspects tels que la synthèse, la mise en œuvre, la structure et la morphologie, les propriétés mécaniques et les différentes relations structure-propriétés établies.

La troisième sous-partie dressera un état de l'art des études de durabilité réalisées dans différents milieux humides.

Enfin, la dernière sous-partie traitera du comportement en fluage et en fatigue des fibres aramides.

- La **deuxième partie** sera dédiée à la présentation des types de fibres aramides étudiées et des conditions de vieillissement auxquelles elles ont été soumises. Les techniques d'analyse et de caractérisation physico-chimiques, structurales, morphologiques et mécaniques, ainsi qu'une méthode d'essai permettant de déterminer les paramètres viscoélastiques et viscoplastiques seront également décrites dans cette partie.

- La **troisième partie** traitera de différents aspects du vieillissement hydrolytique des fibres aramides.

Dans les quatre premières sous-parties (*), les mécanismes de dégradation seront étudiés à différentes échelles, de l'échelle macromoléculaire à l'échelle morphologique en passant par l'échelle microstructurale. Les évolutions induites par le vieillissement seront mises en relation avec les propriétés fonctionnelles, c'est-à-dire les propriétés mécaniques.

La sous-partie suivante (*) portera sur l'influence de l'ensimage, dont le rôle premier est de protéger les fibres vis-à-vis de l'abrasion, sur la dégradation hydrolytique.

La dernière sous-partie (*) présentera une étude comparative du vieillissement des fibres aramides et polyesters en milieu modérément basique. Les conclusions de cette étude devraient permettre de justifier ou non de l'utilisation des fibres aramides comme solution de remplacement des fibres polyesters pour le renforcement des sols alcalins. Nous terminerons cette partie en tentant d'estimer la durée de vie des fibres aramides en conditions basiques.

- La **quatrième partie** (*) sera consacrée à l'étude du comportement viscoélastique et viscoplastique des fibres aramides. L'objectif de cette dernière partie sera d'évaluer l'influence de l'eau de mer et du vieillissement sur la déformation en fluage-recouvrance, et de conclure sur la nécessité de prendre en compte ou non ces facteurs dans le dimensionnement des câbles à applications maritimes.

- Enfin nous conclurons et proposerons diverses perspectives relatives à cette étude.

(*) Ces parties ou sous-parties sont rédigées en anglais et présentées sous forme d'articles soumis dans différents journaux à comités de lecture. Ce choix n'a cependant que peu de conséquences sur l'organisation des parties qui, étant suffisamment découplées les unes des autres, sont rédigées comme l'auraient été deux parties en français.

- PARTIE 1 -

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I. Introduction

Depuis les années 80, les fibres aramides connaissent un fort développement dans de multiples secteurs.

Parmi les applications les plus « récentes », on trouve les géotextiles utilisés pour le renforcement des sols mais aussi les câbles et cordages à applications maritimes. Ces applications requièrent à la fois de très bonnes propriétés mécaniques spécifiques en traction et une faible déformation en fluage, ainsi qu'une bonne conservation de ces propriétés au cours du temps dans les conditions environnementales concernées.

Cette étude bibliographique vise à définir l'état de l'art sur le comportement à long terme des fibres aramides : elle sera composée de quatre parties.

La première partie définira les applications relatives à cette étude, en l'occurrence les géotextiles et les câbles et cordages à applications maritimes, en citant quelques exemples d'utilisation actuelle des fibres aramides dans ces domaines. La deuxième partie présentera indépendamment les deux grandes catégories de fibres aramides étudiées, c'est-à-dire les fibres *Twaron* (de même nature chimique que les fibres *Kevlar*) et les fibres *Technora*. Après un bref rappel sur leur mode de synthèse et de mise en œuvre, les différents modèles structuraux seront décrits ; puis une description approfondie de leur comportement mécanique sous différents types de sollicitations, à savoir en traction mais aussi en compression axiale et en cisaillement transverse, sera réalisée. Enfin, dans cette partie, nous relaterons les relations structure-propriétés établies par différents auteurs. Une troisième partie recensera les études de durabilité dans différents milieux humides, en décrivant les mécanismes de dégradation hydrolytique mis en jeu ainsi que les conséquences sur les propriétés mécaniques. Enfin, la quatrième et dernière partie traitera du comportement des fibres aramides en fluage et en fatigue. Un modèle permettant de prédire le comportement viscoélastique et viscoplastique des fibres aramides sera également détaillé.

II. Applications

L'utilisation des fibres aramides dans les géotextiles pour des applications de renforcement et dans les câbles et cordages à applications maritimes est relativement récente.

II.1 Géotextiles

II.1.1 Définition

Les géotextiles sont utilisés en France depuis les années 70 [1]. Ils appartiennent à la famille des géosynthétiques désignant l'ensemble des matériaux de synthèse utilisés en géotechnique pour les travaux de renforcement et d'assainissement [2].

Les géosynthétiques comportent deux grandes catégories à distinguer de par leur comportement vis-à-vis de l'eau [2]:

- les géomembranes, produits minces, souples, continus et étanches aux liquides ;
- les géotextiles et produits apparentés (géogrilles, géoespaceurs, géoconteneurs…), matériaux perméables pouvant être tissés, non tissés ou tricotés, pouvant remplir des fonctions mécaniques et hydrauliques notamment.

II.1.2 Fonctions

Les fonctions mécaniques assignées aux géotextiles sont [2]:

- le renforcement : amélioration de la stabilité et de la résistance d'une structure par l'utilisation des propriétés mécaniques du géotextile ;
- la protection : amortissement des agressions externes sur une structure afin d'en préserver les caractéristiques fonctionnelles ;
- la résistance à l'érosion externe : prévention de la dégradation d'un matériau par entraînement de particules sous l'action d'agressions climatiques ;
- la séparation : prévention du mélange, sous action mécanique, de deux matériaux différents adjacents tels que des sols, des déchets solides ou des matériaux granulaires.

Les fonctions hydrauliques considérées sont [2]:

- la filtration : rétention d'une fraction calibrée de sol, de déchet ou de matière en suspension tout en laissant librement circuler les fluides ;
- le drainage : collecte et évacuation des liquides et des gaz.

II.1.3 Modes d'assemblage

On distingue deux modes d'assemblage [2]:

- les tissés qui sont des nappes constituées d'un entrecroisement de nappes de fils ou de bandelettes ;

- les non-tissés qui se présentent sous forme de nappes constituées de filaments continus ou de fibres coupées, disposés de façon aléatoire et liés pas différents procédés mécaniques, thermiques ou chimiques.

II.1.4 Géotextiles à base de fibres aramides

Il y a encore quelques années, les géotextiles à base de fibres polyéthylène téréphtalate étaient couramment utilisés pour le renforcement des sols. Compte-tenu de leur vieillissement prématuré en milieu alcalin (sols traités à la chaux, au ciment, au laitier, ou au voisinage de la peau superficiel de béton durci), il est maintenant établi d'exclure leur emploi à des pH ≥ 10 et de considérer leur utilisation à pH9 avec prudence [3]. Des solutions de remplacement telles que les géotextiles à base de fibres polyaramides, utilisées depuis une dizaine d'année pour le renforcement des sols, ont donc été envisagées.

Ainsi, Blivet *et al.* [4] ont rapporté une étude de cas portant sur l'utilisation de géotextiles bi-module, composés à la fois de câbles aramides et de câbles polypropylène. Ces géotextiles ont été employés pour le renforcement des remblais et de la structure d'une chaussée présentant des risques d'effondrements due à la présence de carrières sous-terraines (Figure 1). Les auteurs précisent que le géotextile de renfort utilisé est destiné à limiter les déformations en surface occasionnées par un éventuel effondrement du sol, jusqu'à réparation de l'ouvrage. La structure de la chaussée étant composée de limons traités à la chaux et au ciment, dont le pH est proche de 11, le dimensionnement du renforcement a été réalisé en prenant en compte un coefficient de sécurité lié à l'environnement physico-chimique (1,05). Un autre coefficient de sécurité liée au fluage du géotextile (1,54) a également été considéré.

Figure 1 : Mise en place du géotextile de renforcement de la déviation sud-ouest de Meaux (source : www.n-schilling.com)

D'autres exemples d'utilisation des géotextiles aramides ont également été rapportés. Ainsi, des géotextiles comportant des fibres aramides et des fibres polyesters ont été développés pour renforcer une chaussée construite au dessus d'un passage souterrain [5]. Cependant, aucune précision quant à l'environnement physico-chimique du géotextile n'est apportée par les auteurs.

II.2 Applications maritimes

Les fibres aramides sont utilisées depuis une trentaine d'années pour les câbles et cordages à applications maritimes. Les différentes structures et utilisations des cordages seront présentées dans cette partie.

II.2.1 Les différents types de cordages

Il existe trois principaux types de cordages [6]:

- les cordages torsadés (Figure 2)

Ils sont fabriqués en torsadant des « mèches » en « mèches pliées », puis en torsadant les « mèches pliées » en « torons », et enfin en torsadant les « torons » en « cordage ». En général, un léger torsadage des « mèches » permet d'améliorer la résistance mécanique en traction. Pour les cordages, un torsadage « excessif » améliore la résistance en fatigue mais diminue la résistance mécanique en traction.

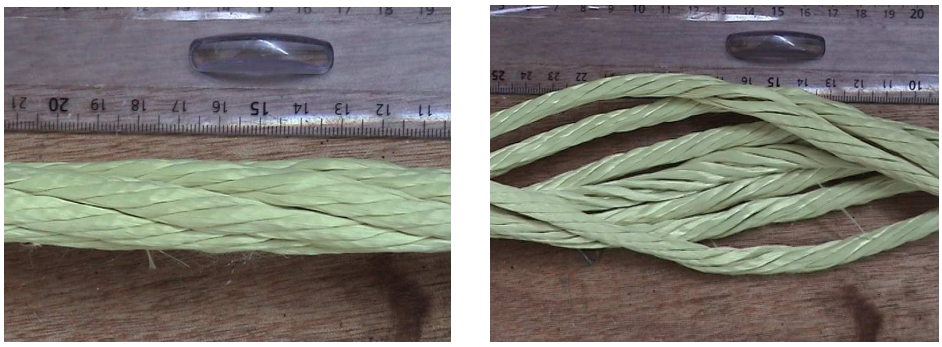


Figure 2 : Cordage 1 + 6 toronné (25 tonnes) à base de fibres aramides

Le torsadage est défini par le « twist multiplier », TM , tel que :

$$TM = \frac{tpi \times \sqrt{denier}}{73} \quad (1)$$

Dans cette équation, *tpi* caractérise le torsadage en « turns/inch », et *denier* représente la masse linéique[1]. La dépendance du twist-multiplier vis-à-vis de la résistance mécanique des mèches résulte de la combinaison du transfert de charge entre filaments et de la concentration de contrainte qui se produit lorsque les filaments de plus faible déformation à la rupture rompent. Lorsqu'on impose un torsadage à une mèche, on augmente le transfert de charge entre filaments ce qui permet d'obtenir une rupture en traction « nette » : dans ce cas, seuls les filaments qui rompent au voisinage de la contrainte à la rupture contribuent à une concentration de contrainte. Cependant, le torsadage augmente également l'angle d'hélice des filaments vis-à-vis de l'axe de la mèche, ce qui engendre une augmentation de la non-uniformité du chargement des filaments de la mèche. Il existe donc un *TM* pour lequel la résistance mécanique est optimale : pour les mèches de fibres *Kevlar*, celui-ci vaut 1,1. Notons par ailleurs que Goreishi *et al*. [7, 8] ont modélisé le comportement d'un cordage torsadé à partir du comportement des fibres.

- les cordages tressés (Figure 3)

Ils sont fabriqués par entrecroisement d'un même nombre de fils ou de filaments. Un fil passe alternativement au-dessus et en-dessous d'un ou plusieurs autres fils.

Figure 3 : Cordage tressé à base de fibres aramides (Technora T220) avec une enveloppe de fibres polyesters tressées et une gaine élastomère

- cordages à « filaments parallèles » (Figure 4)

Les filaments sont disposés parallèlement. Les fibres sont ainsi orientées dans l'axe du cordage, permettant d'optimiser la résistance mécanique longitudinale. Les fibres peuvent être imprégnées d'une résine polyuréthane afin de conserver leur orientation. Pour les applications maritimes, une gaine à flottabilité positive peut être employée de façon à augmenter le rapport « résistance mécanique/masse » du cordage.

[1] La masse linéique s'exprime généralement en *denier* (1 *denier* = 1 gramme/ 9 000 mètres de longueur) ou en tex (1 tex = 1 gramme/ 10 000 mètres de longueur).

Figure 4 : Extrémité d'une ligne d'instrumentation à base de fibres aramides (Kevlar 29) protégée par une gaine de polyéthylène retirée sur 35 mm

II.2.2 Câbles et cordages en fibres aramides

Depuis les années 80, les principales applications mécaniques en milieu maritime des câbles et des cordages à base de fibres aramides sont les suivantes :

- Les cordages utilisés pour le gréement des bateaux, en remplacement des câbles en acier [9]. Dans ce cas, les cordages sont de type « cordages tressés » et sont enveloppés de câbles tressés en *Nylon* ou en polyester pour protéger les fibres aramides de l'abrasion externe et de la dégradation sous UV. Pour minimiser l'abrasion interne, en particulier lorsqu'ils sont utilisés avec des poulies, les fils peuvent être enveloppés de fils polyesters ou mélangés à des fibres polypropylène par exemple [9].

- Les câbles utilisés pour déployer, localiser et récupérer les ancres employées pour l'amarrage de plates-formes ou des navires de forage marin [9].

- Les câbles d'amarrage de plates-formes pétrolières [9]. Riewald [10] rapporte que, dans les années 80, l'utilisation des fibres aramides pour des applications offshores s'est soldée par un échec. En effet, plusieurs « grosses » lignes d'amarrage (représentant plusieurs centaines de tonnes de force à la rupture) préinstallées en attendant la mise en place d'une plate-forme flottante, ont rompu à de faibles charges. Cet échec a été attribué à un manque de connaissance du comportement en compression des fibres aramides. Cette expérience, très coûteuse, a retardé l'introduction des câbles synthétiques offshore, mais la réussite de l'amarrage de plates-formes avec des lignes en polyester depuis les années 90 [11-14] a relancé l'intérêt pour les fibres hautes performances. Aujourd'hui, on s'intéresse en particulier aux câbles polyaramides et HMPE (polyéthylène haut module) pour la mise en place d'équipement en grande profondeur (> 2000 mètres).

- Les câbles de remorquage et d'amarrage de bateaux [15]. Swenson [16] rapporte que jusque dans les années 80, l'amarrage naval était exclusivement assuré par des câbles en *Nylon*, en polyester et en polypropylène. Les accidents fréquents de rupture de câbles ont conduit au développement et à l'utilisation de câbles à base de fibres *Kevlar* et de câbles « composites » *Kevlar-Nylon* [16].

Les fibres aramides sont également utilisées pour d'autres applications telles que le renforcement de câbles conducteurs (pour l'acquisition de données en mer ou pour effectuer des opérations en fonds marins) ou le renforcement de câbles à fibres optiques [9].

A l'IFREMER, les câbles et cordages à base de fibres aramides sont principalement utilisés pour deux types d'applications [17]:

- Les câbles aramides sont utilisés depuis une quinzaine d'années pour les lignes de mouillage d'instrumentation en mer (Figure 4). Il s'agit de câbles présentant une charge à la rupture de 3 ou 5 tonnes, auxquels sont fixés des instruments de mesure de température et des courants marins par exemple. Les longueurs utilisées sont de l'ordre de 3 à 4 km. Ces câbles peuvent rester un à deux ans en mer avant d'être retirés. A l'IFREMER, ces lignes d'instrumentation sont à usage unique pour le mouillage d'instrumentation coûteuse mais peuvent être réutilisées pour des applications moins critiques. Les charges subies par les câbles lors de l'utilisation sont relativement faibles ; les contraintes les plus élevées sont appliquées durant l'installation et la récupération des câbles.

- Depuis plusieurs années, des cordages à base de fibres aramides (Figure 3 et 5) sont également utilisés pour la manutention en mer. Ces applications nécessitent de descendre des équipements pesant jusqu'à 5 tonnes dans les fonds marins (jusqu'à 6000 mètres de profondeur), afin de réaliser des opérations de forage, de carottage ou de dragage, puis de remonter les équipements en surface. Dans le cas du carottage, des échantillons sont extraits des fonds marins, ce qui requiert une capacité de charge plus importante.

Figure 5 : Le « Suroît », bateau de l'IFREMER, équipé de 6 km d'un cordage tressé à base de fibres Technora pour des opérations de manutention en profondeur

Maintenant que les différentes applications relatives à notre étude ont été décrites, nous allons nous intéresser aux fibres aramides utilisées, et plus spécifiquement à leur mode de synthèse et de mise en œuvre, leur structure et leur morphologie, et enfin à leurs propriétés mécaniques.

III. Fibres aramides

Deux grandes catégories de fibres aramides sont utilisées pour les applications de renforcement de sols et la câblerie marine : les fibres poly(*p*-phénylène téréphtalamide) (PPTA) parmi lesquelles on distingue les fibres *Twaron* et *Kevlar*, et les fibres copoly(*p*-phénylène/3,4'-diphényl éther téréphtalamide) ou fibres *Technora*. Ces deux types de fibres seront présentés indépendamment.

III.1 Fibres Twaron et Kevlar

III.1.1 Synthèse et mise en œuvre

Synthétisée pour la première fois en 1965 par Kwolek de la société Du Pont de Nemours [6], la fibre para-aramide a été commercialisée dés 1972 sous la marque déposée *Kevlar*® (Figure 6). A partir des années 80, d'autres fibres « para-aramides » telles que le *Twaron*® de Teijin ont été produites et commercialisées.

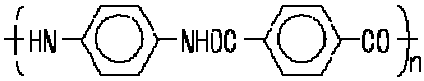


Figure 6: poly(p-phénylène téréphtalamide) (Twaron et Kevlar) [6]

Le poly(*p*-phénylène téréphtalamide) (PPTA) est obtenu par polycondensation d'une diamine aromatique et d'un dichlorure d'acide, en solvant organique [18]. Le hexaméthylphosphoramide, le N-méthyl pyrrolidone et le diméthyl acétamide peuvent être utilisés en tant que solvants, seuls ou mélangés, bien souvent en présence d'un sel inorganique tel que le chlorure de lithium ou le chlorure de calcium [18]. Le schéma réactionnel de la synthèse du *Kevlar* est présenté en Figure 7 [6].

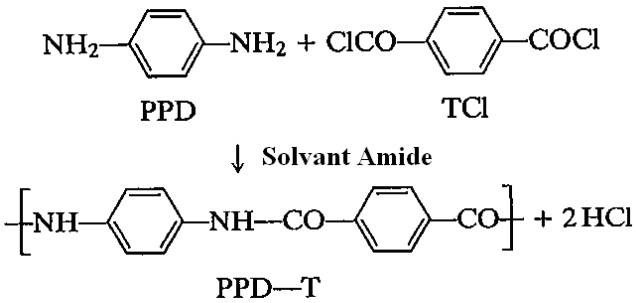


Figure 7 : Synthèse du PPD-T (ou PPTA) par polycondensation du p-phénylène diamine (PPD) et du chlorure de téréphtaloyle (TCl) [6]

Le polymère issu de cette réaction est ensuite isolé par précipitation dans l'eau, neutralisé, lavé et finalement séché. Les fibres sont alors mises en œuvre par un procédé développé par Blades [19, 20] : le « dry-jet wet spinning », ou « filage à voie humide en jet sec » (Figure 8).

Une solution anisotropique de PPTA/H_2SO_4 à 20% massique en polymère est extrudée à 80°C au travers d'une filière, à la vitesse de 0,1-0,6 m/s. La solution passe ensuite au travers d'un espace d'air d'environ 5 mm d'épaisseur et précipitée dans de l'eau à 1°C. Ce procédé permet de conserver l'orientation cristalline de la solution anisotrope. Enfin, les filaments ainsi obtenus sont lavés, neutralisés, séchés et finalement bobinés.

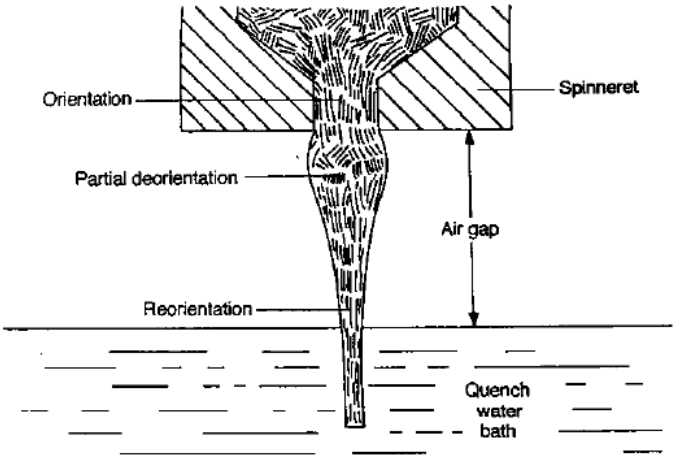


Figure 8 : Schéma du procédé de mise en œuvre du Kevlar par « dry-jet wet spinning » [6]

Bien souvent, la mise en œuvre des fibres synthétiques comporte une ou plusieurs étapes pendant lesquelles un ensimage est appliqué en surface. Cet ensimage peut avoir différentes fonctions comme par exemple limiter les phénomènes d'abrasion liés à la mise en œuvre et/ou à l'application spécifique [21]. Cet ensimage est généralement composé d'un mélange complexe de lubrifiants, d'antistatiques, d'émulsifiants, etc. [21]

III.1.2 Structure et morphologie

Différentes études ont montré que la structure des fibres PPTA était intimement liée à leur procédé de synthèse et de mise en œuvre [6, 22, 23]. Les principaux modèles de structure, à savoir la structure moléculaire, la structure des défauts cristallins, la structure fibrillaire, la structure en « feuillets plissés », la structure « peau-cœur », ainsi que la distribution des microvides proposés par différents auteurs [24-31], seront développés ici.

III.1.2.1 Structure moléculaire

A partir d'études de Diffraction des Rayons X, Northolt [32] a proposé un modèle pour le cristal et la structure moléculaire des chaînes de PPTA, dans lequel la maille élémentaire est de type monoclinique centrée (ou pseudo-orthorhombique). L'auteur suggère également que des liaisons hydrogène sont formées dans les plans (100) entre chaînes adjacentes, comme représenté en Figure 9.

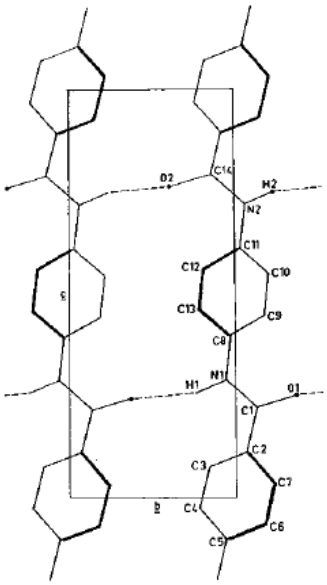


Figure 9 : Représentation d'un plan de liaisons hydrogène entre deux chaînes adjacentes. Projection parallèle à l'axe a [32]

III.1.2.2 Structure des défauts cristallins et arrangement des cristallites

Panar *et al*. [27] ont mis en évidence par Microscopie Electronique en Transmission (MET), l'existence de plans de défauts normaux à l'axe de la fibre et équidistants de 30 à 40 nm, pour les fibres PPTA préalablement attaquées à l'acide chlorhydrique et exposées à un rayonnement plasma (la méthode n'est pas détaillée par les auteurs). Les auteurs précisent, après avoir déterminé la viscosité inhérente des fibres attaquées, que la distance entre les plans de défauts correspondrait à la taille des chaînes de PPTA. Ils suggèrent donc que ces plans de défauts constituent des sites d'attaque préférentiels pour les protons H^+.

Par ailleurs, les auteurs ont également déterminé par Diffraction des Rayons X aux Grands Angles (WAXS), une taille longitudinale apparente des cristallites de 80 nm (d'après les auteurs, cette valeur est proche de la taille longitudinale réelle des cristallites pour le pic de diffraction (001)) qui représente plus de deux fois la périodicité de 30-40 nm des plans de défauts. A partir de ces observations, Panar *et al*. ont proposé un modèle de structure (Figure 10) dont les plans de défauts seraient constitués de près de 50% des bouts de chaîne et seraient traversés par une même proportion de chaînes étirées.

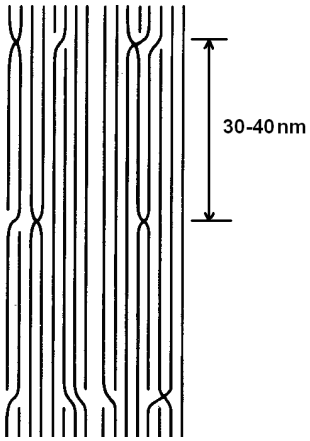


Figure 10 : Modèle de structure des bouts de chaîne par Panar et al. [27]

Morgan *et al*. [26], quant à eux, ont observé par Microscopie Électronique à Balayage (MEB) le faciès de rupture en traction de fibres *Kevlar 49*[2] avant et après une attaque à l'acide chlorhydrique. Les auteurs ont ainsi proposé un modèle structural pour l'arrangement des cristallites de PPTA (Figure 11) tel que les bouts de chaînes seraient disposés aléatoirement en zone de peau et auraient tendance à se regrouper en zone de cœur. D'après les auteurs, ces défauts formeraient en zone de cœur des plans perpendiculaires à l'axe de la fibre, et distants d'environ 200 nm, soit près de six fois l'épaisseur des cristallites du modèle de Panar *et al*. Les auteurs affirment que cette distance entre les plans riches en bouts de chaînes correspondrait à la longueur moyenne des chaînes macromoléculaires. Dans ce modèle, les cristallites sont assimilées à des cylindres de 60 nm de diamètre.

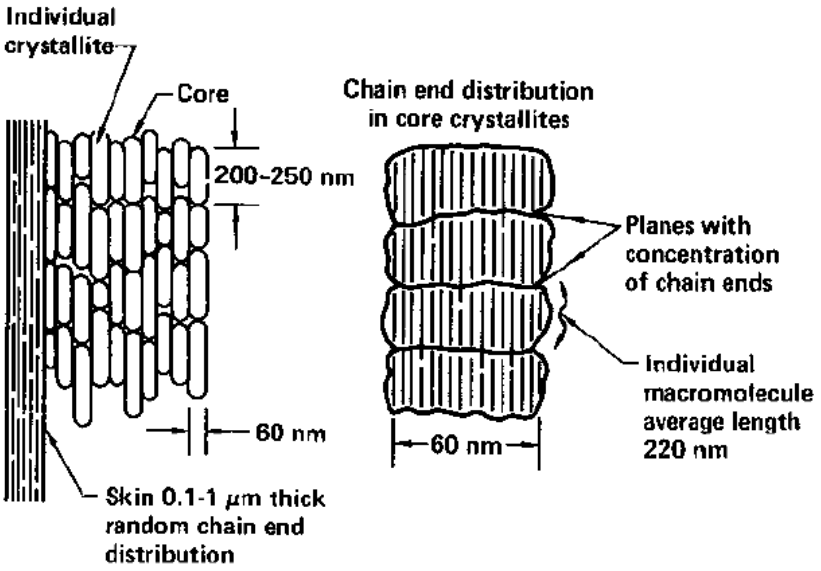


Figure 11 : Modèle de structure des bouts de chaîne par Morgan et al. [26]

[2] Il existe différents types de fibres *Kevlar* (*Kevlar 29*, *Kevlar 49*, *Kevlar119*, etc.) et Twaron (*Twaron 1000*, *Twaron 2300*, *Twaron 2200*) qui diffèrent par leur méthode de mise en œuvre et par la composition et la proportion d'ensimage. Par exemple, les fibres *Kevlar 49* résulteraient d'un post-traitement à 600°C des fibres *Kevlar 29*.

Enfin, Li *et al.* [31] ont défini un modèle de structure des défauts cristallins en se basant sur des observations par MEB de profils de rupture en traction des fibres *Kevlar* et *Kevlar 49* après attaque à l'acide chlorhydrique, et sur des observations par MET et par MEB de sections longitudinales et transversales après bombardement ionique à l'argon. Les auteurs ont ainsi mis en évidence que le cœur des fibres est constitué de cristallites cylindriques d'environ 200 nm de longueur (distance qui correspondrait d'après les auteurs à la longueur moyenne des chaînes macromoléculaires) et de 50 nm de diamètre, dont les extrémités forment des plans normaux à l'axe de la fibre. Ce modèle structural, représenté en Figure 12, est similaire à celui proposé par Morgan *et al.* [26]. Li *et al.* [31] suggèrent que la résistance mécanique dans l'axe de la fibre est assurée par la présence de cristallites plus longues qui traversent ces plans « faibles », mais aussi par la présence de chaînes qui assurent la cohésion entre deux couches de cristallites consécutives. D'après les auteurs, la cohésion latérale entre les cristallites ne serait assurée que par des liaisons de van der Waals. Ces auteurs ont également observé un arrangement radial des cristallites.

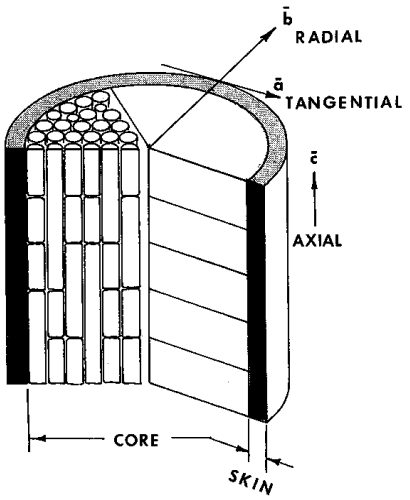


Figure 12 : Modèle structural de Li et al. [31]

III.1.2.3 Structure fibrillaire

Panar *et al.* [27] rapportent que la rupture en traction des fibres PPTA est de type « fibrillaire ». Par ailleurs, les auteurs indiquent que l'observation par MET de la surface de fibres PPTA après attaque à l'acide chlorhydrique révèle l'apparition de lignes longitudinales distantes de 600 nm et traversées par des bandes de défauts périodiques équidistantes de 35 nm. Les auteurs ont confirmé l'existence d'une structure fibrillaire en observant par microscopie optique la dissolution d'une fibre PPTA dans l'acide nitrique à 80% : la fibre PPTA aurait tendance à se diviser en fibrilles individualisées avant d'être intégralement dissoute. D'après les auteurs, cette expérience révèle que le solvant pénètre préférentiellement dans les régions interfibrillaires. A partir de ces observations, Panar *et al.* [27] ont proposé un modèle de structure fibrillaire superposé à la structure des défauts cristallins, constitué de fibrilles de 600 nm de diamètre environ, soit environ dix fois le diamètre des cristallites cylindriques déterminé par Li *et al.* [31] et Morgan *et al.* [26]. Ces fibrilles seraient orientées dans l'axe de la fibre et seraient liées entre elles par des « fibrilles d'attache », comme illustré en Figure 13. Notons que l'existence de ces fibrilles d'attache n'est pas mentionnée dans les modèles structuraux de Li *et al.* [31] et de Morgan *et al.* [26].

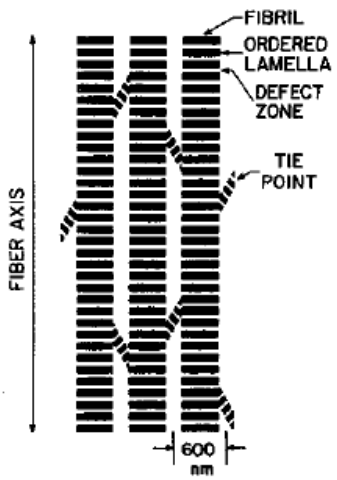


Figure 13 : Modèle de structure fibrillaire par Panar et al. [27]

III.1.2.3 Structure en « feuillets plissés »

Dobb *et al*. [29, 30] ont montré l'existence d'une structure en « feuillets plissés » superposée à la structure fibrillaire, pour les fibres *Kevlar 49*, en combinant WAXS et Microscopie Electronique en champ sombre. D'après les auteurs, ces feuillets sont des plans constitués de chaînes parallèles liées entre elles par des liaisons hydrogène et sont empilés radialement (Figure 14). Les plis entre les segments de la structure en « feuillets plissés » sont, d'après les auteurs, distants de 250-300 nm et forment des angles de 170° environ [29]. Ils suggèrent que ces feuillets peuvent être assimilés à un regroupement de cristallites de même orientation.

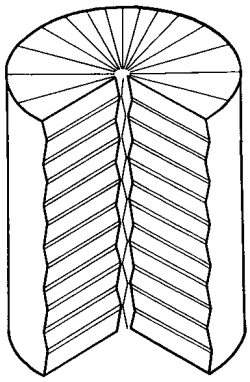


Figure 14 : Modèle structural en « feuillets plissés » par Dobb et al. [29]

Ce type de structure a également été mis en évidence par Panar *et al.* [27] (Figure 15). En effet, les auteurs ont constaté par MEB que la rupture fragile d'une fibre PPTA attaquée à l'acide chlorhydrique présente des « marches » de 250-300 nm minimum au niveau de la section. D'après les auteurs, ce profil de rupture proviendrait du fait que la dégradation se produirait préférentiellement au niveau des « plis » de la structure, où les chaînes seraient sous tension et donc plus réactives. Ils ont également observé la périodicité de 500-600 nm de la structure plissée par microscopie optique.

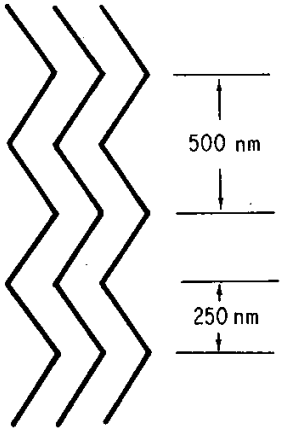


Figure 15 : Schéma des « feuillets plissés » par Panar et al. [27]

III.1.2.4 Structure « peau-cœur »

Enfin, Panar *et al*. [27] ont montré par MEB et par Microscopie optique que les fibres PPTA présentent une structure de type peau-cœur (Figure 16), superposée à la structure en « feuillets plissés ». Les auteurs ont mis en évidence une structure fibrillaire très orientée dans la zone de peau, et une structure fibrillaire moins orientée associée à la présence de la majorité des microvides dans la zone de cœur. Ce niveau structural est également représenté dans les modèles de Morgan *et al.* [26] et de Li *et al.* [31]. Dobb et Robson [24] ont de plus montré par MET que l'épaisseur de la zone de peau varie suivant le type de fibres PPTA. Ainsi, ils rapportent que l'épaisseur de la zone de peau des fibres *Kevlar 29* et *Kevlar 49* (respectivement 12,6 et 12,1 µm de diamètre) varie de 0,3 à 1,0 µm ; celle-ci serait de l'ordre de 0,15 µm pour les fibres *Twaron* (12,5 µm de diamètre).

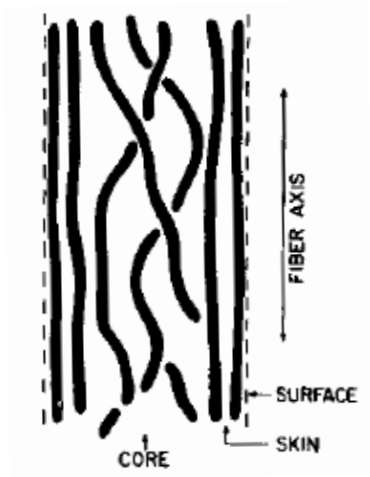


Figure 16 : Modèle de structure peau-cœur par Panar et al. [27]

III.1.2.5 Porosité

Différents auteurs se sont intéressé à la présence de porosité au sein de la structure des fibres PPTA. Ainsi, Dobb *et al.* [28] ont caractérisé la taille et la distribution des microvides des fibres *Kevlar 29* et *Kevlar 49* par Diffraction des Rayons X aux Faibles Angles (SAXS) et par MET. D'après leurs observations, les auteurs indiquent que ces microvides peuvent être assimilés à des cylindres de taille régulière, dont la longueur est orientée parallèlement à l'axe de la fibre. Dobb *et al.* ont également déterminé la largeur des microvides par SAXS. Ils rapportent des valeurs de l'ordre de 7,6 nm pour les fibres *Kevlar 29* et de 10,6 nm pour les fibres *Kevlar 49*. En observant par MET des fibres *Kevlar 29* et *Kevlar 49* imprégnées de sulfure d'argent, les auteurs déterminent également un rapport longueur sur largeur d'environ 4. Lee *et al.* [33] ont déterminé par SAXS des dimensions différentes. En effet, ces derniers rapportent une largeur de 10,8 nm pour une longueur de 10,6 nm pour les microvides des fibres *Kevlar 29*, et une largeur de 4,7 nm pour une longueur de 10,7 nm pour les microvides des fibres *Kevlar 49*. Lee *et al.* [33] suggèrent que le diamètre des microvides des fibres *Kevlar 49* est plus faible que celui des fibres *Kevlar 29* du fait que les fibres *Kevlar 49* subissent un post-traitement à 600°C sous tension. En se basant sur leurs résultats de SAXS et sur leurs mesures de densité, les auteurs indiquent que des vides de plus grandes dimensions existent également au sein de la structure des fibres *Kevlar 49*.

Dobb *et al*. [28] ont également observé par MET que les microvides des fibres *Kevlar 29* et *Kevlar 49* imprégnées de sulfure d'argent sont particulièrement concentrés dans les zones périphériques. Les auteurs font remarquer que ces observations entrent en contradiction avec le modèle de structure peau-cœur proposé par Panar *et al.* [27]. Dobb *et al*. suggèrent donc l'existence de deux populations de microvides : les microvides isolés non-imprégnés de sulfure d'argent qui ne peuvent pas être observés par MET, et les microvides connectés à la surface de la fibre par de fins capillaires. Dans une autre étude, Dobb *et al*. [24] ont mis en évidence par MEB l'existence de vides entre les segments de la structure en « feuillets plissés » dans la zone de cœur des fibres *Twaron*. Les auteurs expliquent que ces défauts se développeraient lors la mise en œuvre par évaporation du solvant et de la solution coagulante au cours de l'étape de séchage [24, 28].

Par ailleurs, Morgan et Pruneda [25] et Penn et Larsen [34] ont détecté des traces d'impuretés de Na_2SO_4 issues du procédé de mise en œuvre dans les fibres *Kevlar 49*. Morgan et Pruneda [25] suggèrent que ces impuretés sont piégées dans les zones interfibrillaires lors de l'étape de séchage. Ces impuretés imposeraient une pression osmotique dans les régions environnantes ce qui génèrerait des microvides de forme sphérique. Les auteurs suggèrent que les microvides sphériques adopteraient, après étirage du *Kevlar 29*, une forme ellipsoïdale pour le *Kevlar 49*.

Cette partie a mis en évidence l'existence d'une structure complexe (arrangement des cristallites, structure fibrillaire, structure en « feuillets plissés », structure peau-cœur) et de défauts au sein de la structure des fibres PPTA (plans de bouts de chaînes, microvides). Dans la partie suivante, nous décrirons les mécanismes de déformation et de rupture en traction des fibres PPTA en relation avec l'évolution de l'organisation structurale détaillée précédemment.

III.1.3 Propriétés mécaniques en traction

III.1.3.1 Comparaison des caractéristiques mécaniques

Le Tableau 1 présente un inventaire des caractéristiques physiques et des propriétés mécaniques en traction de différents types de fibres PPTA, relevées dans la littérature.

A titre comparatif, Yang [6] rapporte que la résistance mécanique spécifique des fibres *Kevlar* est 5 fois plus importante que celle d'un câble en acier, deux fois plus importante que celle des fibres de *Nylon*, de polyester et de verre. De même, il précise que le module spécifique des fibres *Kevlar* est environ deux fois supérieur à celui de l'acier et des fibres de verre, quatre fois supérieur à celui des polyesters, et neuf fois supérieur à celui des fibres de *Nylon*.

Intéressons-nous désormais aux mécanismes de déformation mis en jeu sous sollicitation mécanique en traction.

III.1.3.2 Mécanisme de déformation en traction

Les mécanismes de déformation en traction des fibres PPTA ont été largement étudiés par Northolt *et al.* [35-38]. Ainsi, les auteurs suggèrent que la déformation totale résulte de la rotation et de l'élongation des cristallites [36]. Ils ont montré que l'élongation des cristallites constitue une déformation purement élastique, alors que la rotation des cristallites, gouvernée par les liaisons hydrogène entre chaînes adjacentes, résulte d'une composante réversible et d'une composante irréversible. Ces mécanismes de déformation ont été illustrés par Ericksen [39] (Figure 17).

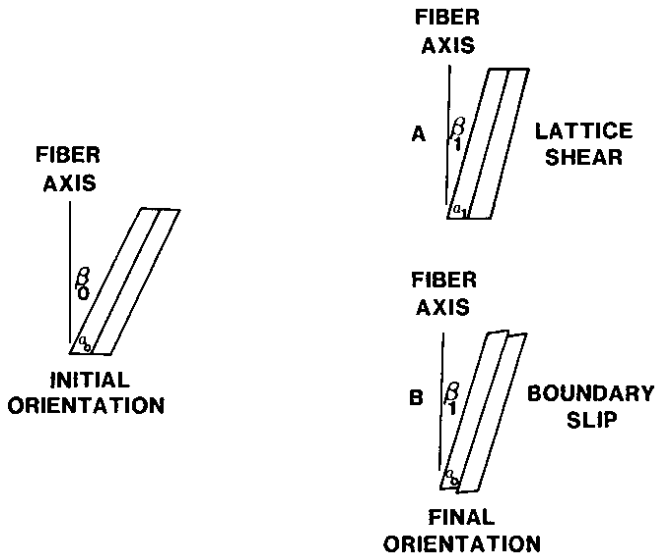


Figure 17 : Représentation de la rotation de deux cristallites, d'un angle β_0 par rapport à l'axe de la fibre à un angle β_1. La rotation (A) est réalisée par déformation du réseau cristallin (l'angle de valence des cristallites passe de a_0 à a_1). La rotation (B) est réalisée via le glissement des cristallites et l'angle de valence des cristallites reste constant. [39]

Tableau 1 : Caractéristiques physiques et propriétés mécanique de différentes fibres PPTA commerciales

	Kevlar 29	*Kevlar 49*	*Kevlar 119*	*Kevlar 149*	*Kevlar 981*	*Twaron*
Densité	1,44 [9]	1,45 [9]				1,44 [40]
Diamètre (µm)	12,2 [9] 12,6 ± 0,5 [24] 12 [41]	11,9 [9] 12,1 ± 0,5 [24] 12,56 ± 0,88 [42] 12 [41]		11,9 ± 0,5 [24]	9,5 ± 0,6 [24]	12,5 ± 0,5 [24]
Résistance mécanique (GPa)	3,45* [9] 2,76 [9] 2,6 ± 0,5 [24]* 3,3 ± 0,6 [43]* 2,58 ± 0,07 [44] 2,6 ± 0,3 [41]*	3,45* [9] 2,8 ± 0,5 [24]* 3,06 ± 0,5 [42]* 2,8 ± 0,5 [43]* 2,40 ± 0,07 [44] 2,43 ± 0,2 [41] 2,6 [45]	2,96 ± 0,09 [44]	2,2 ± 0,3 [24]* 2,1 ± 0,3 [43]* 2,15 ± 0,06 [44]	3,5 ± 0,6 [24]*	3 ± 0,4 [24]* 2,8 [40] LM : 3,6 ± 0,4 [43]* IM : 3,4 ± 0,3 [43]* HM : 2,9 ± 0,4 [43]*
Module d'Young (GPa)	82,8* [9] 77,1 ± 8,4 [24]* 93 ± 11 [43]* 78 ± 1 [44] 67,0 ± 6,4 [41]*	131* [9] 123,0 ± 8,4 [24]* 144 ± 16 [42]* 123 ± 8 [43]* 113 ± 2 [44] 101,7 ± 5,3 [41]* 113 [45]	61 ± 1 [44]	166,6 ± 11,0 [24]* 141 ± 6 [43]* 138 ± 2 [44]	120,2 ± 14,6 [24]*	78,8 ± 6,5 [24]* 80 [40] LM : 78 ± 5 [43]* IM : 93 ± 6 [43]* HM : 108 ± 8 [43]*
Allongement à la rupture (%)	4 [9] 2,9 ± 0,4 [24]* 3,1 ± 0,4 [43]* 3,1 ± 0,1 [44] 3,2 ± 0,4 [41]*	2,4 [9] 2,2 ± 0,4 [24]* 2,34 ± 0,18 [42]* 2,2 ± 0,4 [43]* 2,5 ± 0,1 [44] 2,4 ± 0,4 [41]* 2,5 [45]	4,1 ± 0,1 [44]	1,2 ± 0,2 [24]* 1,4 ± 0,3 [43]* 1,5 ± 0,1 [44]	2,8 ± 0,4 [24]*	3,3 ± 0,4 [24]* 3,5 [40] LM : 3,5 ± 0,4 [43]* IM : 3,2 ± 0,4 [43]* HM : 2,5 ± 0,3 [43]*

**essais réalisés sur fibres unitaires*

LM : faible module
IM : module intermédiaire
HM : haut module

Allen et Roche [46] ont également étudié le comportement en traction des fibres *Kevlar 29*, *Kevlar 49* et *Kevlar 149* (Figure 18).

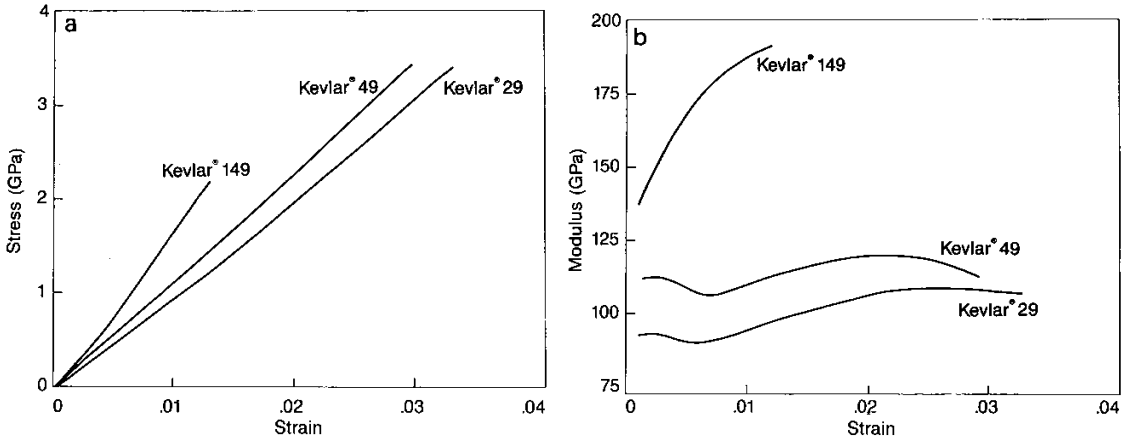


Figure 18 : (a) Courbes contrainte-déformation et (b) module-déformation de différentes fibres Kevlar [46]

Les auteurs rapportent que le module des fibres *Kevlar 29* et *Kevlar 49* est relativement constant dans la gamme de déformation 0,1-0,4%. Autour de 0,5% de déformation, ils observent une chute du module correspondant à un léger épaulement de la courbe contrainte-déformation. Au-delà de 0,5% de déformation, le module augmente avec la déformation jusqu'à un plateau ou jusqu'à la rupture. Leurs résultats révèlent également que le comportement en traction des fibres *Kevlar 149* est différent : le module augmente continuellement et plus fortement avec la déformation. Les auteurs ont attribué la déformation en traction des fibres PPTA à une ouverture réversible des plis de la structure en « feuillets plissés » décrite par Dobb *et al*. [29, 30] et Panar *et al.* [27].

Cette interprétation est en accord avec les résultats d'une étude antérieure, combinant mesures de biréfringence sous charge statique, diffraction laser et microscopie optique, réalisée par Yang *et al.* [47] sur les fibres *Kevlar* et *Kevlar 49*. Les auteurs ont attribué l'augmentation de la biréfringence au cours de la déformation à l'évolution de la structure macroscopique et de la structure microscopique. Ainsi, ils ont montré qu'à faible déformation (gamme de déformation pour laquelle le module est relativement constant) l'augmentation de la biréfringence pouvait être due à une réorientation d'espèces macroscopiques, telles que les fibrilles ou les segments de la structure en « feuillets plissés ». A plus forte déformation (gamme de déformation pour laquelle le module augmente rapidement), les auteurs ont interprété l'augmentation de la biréfringence comme le résultat de la réorientation des cristallites.

Northolt *et al.* [37] ont observé, pour les fibres PPTA, une même évolution de module avec la déformation en traction. Ils expliquent cette évolution par la combinaison de l'orientation séquentielle des cristallites dans l'axe de la fibre qui conduit à une augmentation de module, et de la rotation plastique des cristallites qui conduit à une diminution de module. La dépendance du module vis-à-vis de l'orientation des cristallites sera plus amplement détaillée dans la partie III.3.1.

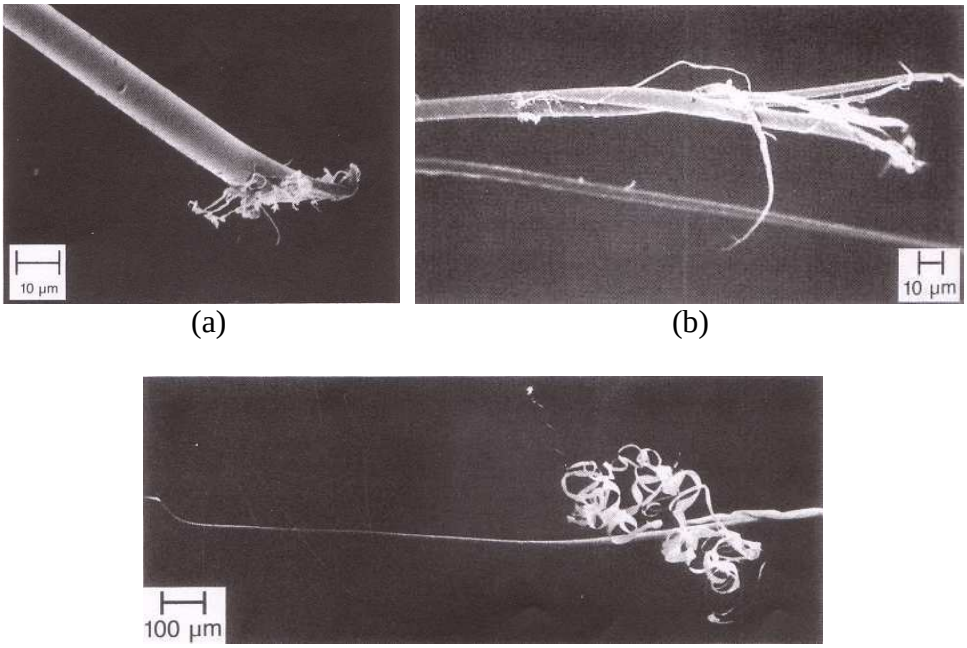
Enfin, Yeh et Young [43] ont eux aussi étudié le comportement en traction des fibres *Kevlar 29*, *Kevlar 49* et *Twaron.* Les courbes module-déformation des fibres *Kevlar* présentées par ces auteurs ne comportent pas de chute de module entre 0,4 et 0,5% de déformation ; ils observent une augmentation monotone du module jusqu'à la rupture. En se basant sur les travaux de Northolt *et al.* [35, 36, 38], les auteurs interprètent cette augmentation de module comme le résultat de l'orientation progressive des cristallites dans l'axe de la fibre.

Intéressons-nous maintenant aux mécanismes de rupture en traction.

III.1.3.3 Mécanisme de rupture en traction

Différentes études ont été réalisées pour expliquer les mécanismes de rupture en traction. Les fibres peuvent présenter différents faciès de rupture [48]. Hodson *et al.* [49] ont observé, par MEB, trois faciès de rupture pour des fibres unitaires de *Kevlar 49*, attribués à différents modes de propagation des fissures.

- Le premier mode de rupture impliquerait essentiellement une propagation transversale des fissures à travers la zone de peau et de cœur [26, 49, 50]. La rupture est perpendiculaire à l'axe de la fibre, Figure 19-(a) [49].
- Le second mode de rupture impliquerait une combinaison complexe de propagation transversale et longitudinale des fissures à travers la zone de peau et de cœur [26, 49, 50]. La rupture engendre un « éclatement » axial des fibrilles, Figure 19-(b) [49].
- Enfin, le dernier mode de rupture serait initiée par la propagation transversale d'une fissure à travers une portion de la zone de peau (généralement pas sur toute la circonférence de la fibre), suivie de la propagation longitudinale de la fissure le long de la fibre [26, 49, 50]. La rupture, représentée en Figure 19-(c) [49], donne lieu à une excoriation hélicoïdale de la zone de peau.



(a) (b)

(c)

Figure 19 : (a) Rupture perpendiculaire à l'axe de la fibre, (b) rupture par éclatement axial, (c) rupture par excoriation, observées par Microscopie Electronique à Balayage [49]

D'après Bunsell [42] la rupture en traction des fibres *Kevlar 49* est caractérisée par l'éclatement axial des fibrilles (rupture « fibrillaire »). De même, Hearle *et al.* [51] ont rapporté que la rupture des fibres *Kevlar 29* et *Kevlar 49* est de type fibrillaire.

Pour expliquer la rupture en traction des fibres *Kevlar 49*, Morgan *et al.* [26] ont proposé un mécanisme basé sur la structure des bouts de chaînes. La Figure 20 illustre la propagation en deux dimensions d'une fissure au travers des zones de fortes concentrations en bouts de chaîne et de la zone de peau. D'après les auteurs, la propagation d'une fissure dans les directions longitudinales, qui nécessite seulement la rupture des liaisons hydrogène, serait privilégiée [26].

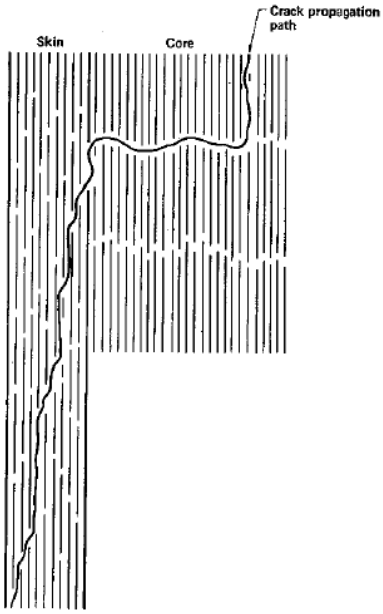


Figure 20 : Propagation d'une fissure à travers les zones riches en bouts de chaînes macromoléculaires dans une fibre PPTA [26]

Konopasek et Hearle [52] ont également proposé une explication quant à l'origine du profil de rupture en traction des fibres unitaires de deux types de *Kevlar*. D'après ces auteurs, une fissure se développerait au niveau d'une imperfection en surface. Ainsi, les contraintes de cisaillement se concentreraient au niveau de ce défaut à mesure que la charge augmente. Comme le module et la résistance mécanique sont plus élevés en traction qu'en cisaillement, la fissure se propagerait dans les directions longitudinales provoquant l'éclatement axial d'un premier « paquet » de fibrilles. Un nouvel interstice serait ainsi ouvert, ce qui conduirait de nouveau à une concentration des contraintes de cisaillement au niveau de ce défaut et à l'éclatement axial d'un second « paquet » de fibrilles. La rupture serait ainsi propagée de « paquets » en « paquets » jusqu'à la rupture totale de la fibre. Ce schéma de rupture est présenté en Figure 21.

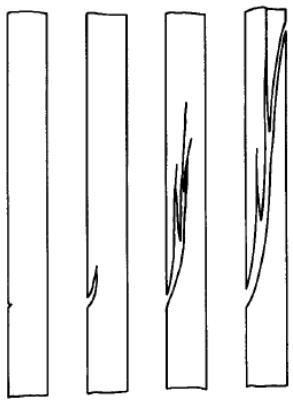


Figure 21 : Représentation schématique du développement d'une rupture en traction de fibres Kevlar [52]

Lee *et al.* [33] ont, quant à eux, proposé un mécanisme de rupture en traction pour les fibres *Kevlar 29* et *Kevlar 49*, en se basant sur des résultats obtenus par SAXS dynamique. Les auteurs considèrent deux populations de microvides : des microvides de 10 nm de longueur et des microvides de taille plus importante (les dimensions ne sont pas précisées). D'après ces auteurs, lorsqu'une contrainte en traction est appliquée, les microvides de petite taille se multiplieraient, alors que les microvides de plus grande taille « grossiraient » dans la direction de l'axe de la fibre. Les auteurs suggèrent que pour une contrainte en traction élevée, les « petits » microvides coalescent. Les auteurs précisent que la croissance des microvides dans les directions longitudinales est en accord avec le mécanisme de rupture en traction proposé par Konopasek et Hearle [52].

Enfin, Brown *et al.* [53] ont mis en évidence par Résonance Paramagnétique Électronique que des coupures de chaînes se produiraient pour une déformation voisine de la déformation à la rupture en traction, pour les fibres *Kevlar 49*. Ces coupures de chaînes sont attribuées aux chaînes qui traversent les plans riches en bouts de chaînes, mentionnés dans les différents modèles structuraux présentés précédemment. D'après ces auteurs, le mode de rupture en traction des fibres *Kevlar 49* résulterait de deux phénomènes compétitifs : un phénomène majoritaire lié au glissement des chaînes les unes par rapport aux autres qui conduirait à leur extraction des cristallites, et un phénomène minoritaire lié aux coupures de chaînes.

D'autres auteurs se sont également intéressés aux propriétés mécaniques sous d'autres types de sollicitations, comme la compression axiale.

III.1.4 Propriétés mécaniques en compression axiale

Deteresa *et al*. [54] ont comparé les caractéristiques mécaniques des fibres *Kevlar 49* en compression axiale et en traction. La Figure 22 [55] présente les courbes contrainte-déformation en traction et en compression axiale de fibres unitaires de *Kevlar 49* et de différents *Twaron*. Pour les fibres *Kevlar 49*, les auteurs ont ainsi déterminé un module élastique similaire (130 GPa) pour les deux modes de sollicitation. Cependant, les auteurs rapportent que la limite d'élasticité en compression (0,5%) représente un cinquième de la déformation à la rupture en traction (2,5%), et que la résistance mécanique en compression axiale (0,7 GPa) représente environ 20% de la résistance mécanique en traction (3,4 GPa).

Les auteurs rapportent cependant que même si la résistance en compression des fibres *Kevlar 49* (0,7 GPa) est inférieure à celle des fibres de verre et de carbone, elle reste supérieure à celle de la plupart des fibres polymères.

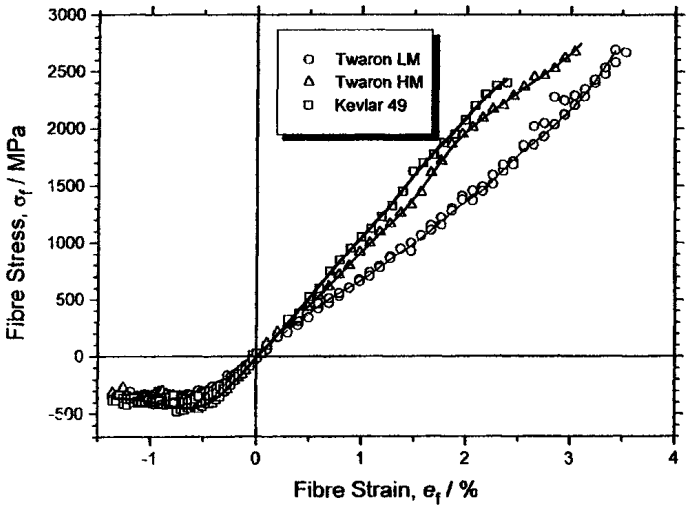


Figure 22 : Courbe contrainte-déformation en traction et en compression du Twaron haut-module (Twaron HM), du Twaron bas-module (Twaron LM) et du Kevlar 49 [55]

Deteresa *et al*. [54] et Andrews *et al*. [55] ont également observé par MEB et par microscopie optique respectivement, les évolutions morphologiques des fibres *Kevlar 49* induites par compression axiale. Ils observent l'apparition de bandes de cisaillement permanentes (c'est-à-dire visibles après déchargement) à partir d'une déformation en compression critique ε_c d'environ 0,5% d'après Deteresa *et al.* (Figure 23-(b)) et entre 0,3 et 0,4% d'après Andrews *et al*. Deteresa *et al.* rapportent que les bandes de cisaillement sont hélicoïdales, inclinées de 50 à 60° par rapport à l'axe de la fibre, et deviennent plus étroites et nombreuses à mesure que la déformation augmente. De même, ces auteurs ont observé qu'à partir d'environ 3% de déformation en compression, des glissements latéraux de segments de fibre se produisent (Figure 23-(c)).

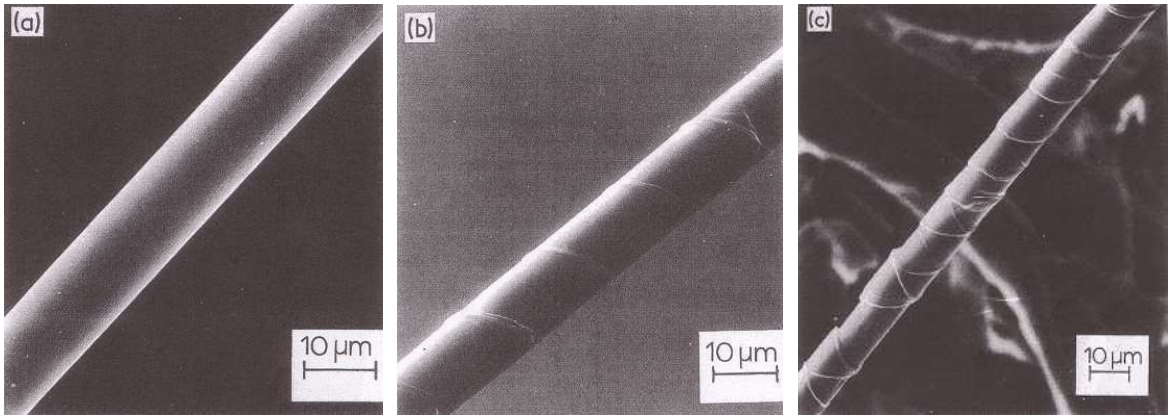


Figure 23 : Images de Microscopie Electronique à Balayage d'une fibre de Kevlar 49 (a) non-compressée, (b) après une déformation en compression d'environ 2% et (c) après une déformation en compression supérieure à 3% [54]

De plus, Deteresa *et al.* [54] ont montré que ces bandes de cisaillement peuvent être annihilées après application d'une faible charge en traction sur la fibre compressée. Les segments de la fibre pourraient ainsi se réaligner et les fibres recouvrer leur module de traction d'origine. Les auteurs interprètent la formation des bandes de cisaillement comme le résultat du pliage, de la rotation et du glissement des chaînes de PPTA les unes par rapport aux autres. Ces mêmes auteurs se sont également intéressés au comportement des fibres *Kevlar 49* en cisaillement transverse.

III.1.5 Propriétés mécaniques en cisaillement transverse

Ainsi, Deteresa *et al*. [54] ont déterminé les propriétés en cisaillement transverse des fibres *Kevlar 49* en réalisant des essais de torsion. Le module de cisaillement des fibres unitaires (1,8 GPa) est environ 70 fois plus faible que le module de traction. Lafitte [56] a déterminé un rapport module de cisaillement sur module de traction de 56 pour les fibres *Kevlar 29*. Par ailleurs, Deteresa *et al.* ont montré que la résistance mécanique en torsion des fibres *Kevlar 49* (0,18 GPa) est environ 20 fois plus faible que la résistance mécanique en traction (3,4 GPa). Enfin, cette étude révèle que la déformation à la rupture en torsion (10%) est 4 fois plus élevée que la déformation à la rupture en traction (2,5%). Les auteurs précisent que le module de cisaillement transverse des fibres *Kevlar 49* est faible devant celui des fibres de verre et de carbone, mais reste supérieur à celui de la plupart des fibres polymères.

Deteresa *et al*. [54] ont également étudié le mécanisme de déformation en torsion. Ainsi, ils suggèrent que la déformation plastique en torsion, se produisant pour une déformation supérieure à 10%, serait due à la fissuration longitudinale des fibres. D'après les auteurs, les fissures, probablement générées à la surface des fibres où la contrainte en cisaillement est maximale, se propageraient vers le cœur des fibres avec l'augmentation de la déformation en torsion.

Cette partie a mis en évidence la forte anisotropie des fibres *Kevlar* et *Twaron*. Ainsi, les fibres PPTA sont très « performantes » en traction, mais leur sollicitation en compression axiale et en cisaillement transverse doit être considérée avec précaution, en particulier pour les câbles et les cordages à applications maritimes. Les fibres *Technora*, introduites plus récemment sur le marché, présentent également une forte anisotropie. Dans la partie qui suit, le mode de synthèse et de mise en œuvre, ainsi que la structure des fibres *Technora* seront décrites. Les propriétés mécaniques en traction des fibres *Technora* seront ensuite rapportées et comparées à celles d'autres fibres commerciales, en particulier à celles des fibres PPTA.

III.2 Fibres Technora

III.2.1 Synthèse et mise en œuvre

Les fibres *Technora* (ou copoly(*p*-phénylène/3,4'-diphényl éther téréphtalamide), Figure 24), sont produites par Teijin depuis 1985 [57].

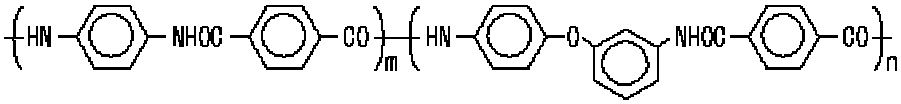


Figure 24 : copoly(p-phénylène/3,4'- diphényl éther téréphthalamide) (Technora®)

Les fibres *Technora* sont considérées comme des fibres para-aramides, au même titre que les fibres PPTA, malgré l'introduction d'un cycle aromatique en configuration méta dans le copolymère. Ces fibres résultent de la copolymérisation du dichlorure de l'acide téréphtalique (TCl), du *p*-phénylène diamine (PPD), et du 3,4'-diaminodiphényl éther (3,4'-POP) [57-59] (Figure 25). La copolymérisation s'effectue en solvant organique en présence de sel alcalin. Les solvants utilisés sont l'hexaméthylphosphoramide (HMPA), le *N*-méthyl-2-pyrrolidone (NMP) ou le diméthyl acétamide (DMAc). Les sels alcalins pouvant être utilisés sont le chlorure de calcium ou le chlorure de lithium. La copolymérisation s'effectue à des températures comprises entre 0 et 80°C durant 1 à 5 heures, et à des concentrations de 6 à 12% en polymère. La réaction est interrompue par ajout d'agents neutralisants tels que l'hydroxyde de calcium, l'oxyde de calcium, le carbonate de calcium ou le carbonate de lithium.

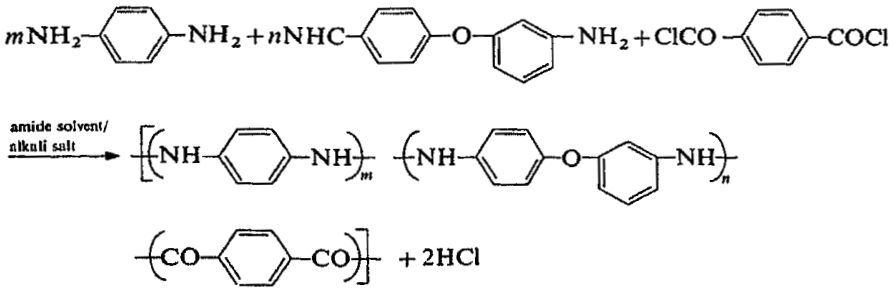


Figure 25 : Synthèse du Technora [57]

Ici, m et n sont exprimés en mol%, et m + n = 100%.

Yang [57] estime que la fraction en 3,4'-POP est d'au moins 30%, et probablement égale à 50%. En considérant une proportion molaire de 50/25/25 de TCl, PPD et 3,4'-POP respectivement, Blackwell *et al.* [60] ont montré par Diffraction des Rayons X que la séquence des comonomères est complètement aléatoire.

Le copolymère est ensuite filtré et extrudé par le procédé « dry-jet wet-spinning » et précipité dans une solution aqueuse contenant 35-50% de $CaCl_2$ ou de $MgCl_2$ [57]. Les filaments obtenus sont finalement lavés, étirés de 6 à 10 fois leur longueur puis séchés à haute température [57].

III.2.2 Structure

III.2.2.1 Conformation de chaîne

La Figure 26 [61] présente la conformation des groupements 3,4'-POP qui ne comporte qu'un léger décalage de l'axe de la chaîne au niveau du pontage C-O-C, et s'approche donc d'une conformation linéaire. Imuro et Yoshida [61] suggère ainsi que les fibres *Technora* peuvent atteindre un haut degré d'orientation par étirement des chaînes macromoléculaires.

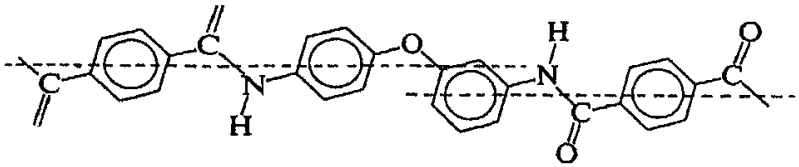


Figure 26 : Conformation de chaîne du 3,4'-POP-T [61]

III.2.2.2 Structure cristalline

Blackwell *et al*. [60, 62, 63] ont étudié la structure des fibres *Technora* par Diffraction des Rayons X. Ces auteurs ont ainsi mis en évidence une orientation cristalline élevée dans l'axe de la fibre. Ils ont également montré par cette technique que les fibres *Technora* sont moins cristallines que les fibres *Kevlar*.

Yang [57] rapporte que même lorsqu'ils sont totalement étirés, les segments flexibles de 3,4'-POP bouleversent l'organisation des liaisons hydrogène entre chaînes de PPD. Par conséquent, ces segments flexibles constituent des zones de défaut au sein de la structure cristalline. Les auteurs rapportent que ces défauts ont généralement tendance à se rassembler et à former des zones amorphes.

Imuro et Yoshida [61] ont proposé un modèle structural des fibres *Technora*, illustré en Figure 27. Ces auteurs suggèrent (sans préciser les techniques d'analyses utilisées) que le copolymère comporte à la fois des séquences aléatoires, et des séquences en « blocs », distribuées alternativement. De même, ils rapportent que les segments rigides de PPD ont une périodicité de 110-130 Å, alors que les segments flexibles de 3,4'-POP ont une périodicité de 70-90 Å : l'unité de répétition est donc de 200 Å environ. Enfin, ces mêmes auteurs ont montré par WAXS et par des mesures de densité que les fibres *Technora* ont une structure dense et uniforme, et que celles-ci ne présentent pas de structure peau-cœur (contrairement aux fibres *Kevlar* et *Twaron*).

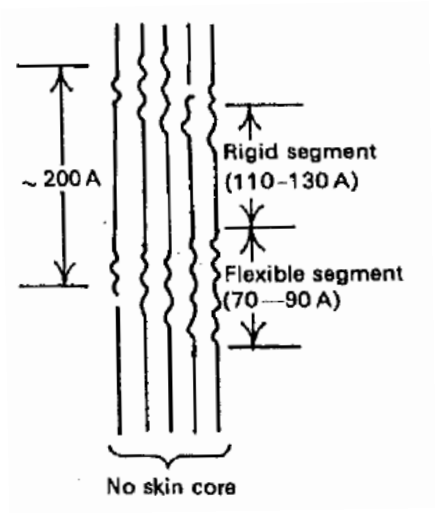


Figure 27 : Modèle structural des fibres Technora [61]

Intéressons-nous maintenant aux propriétés mécaniques en traction des fibres *Technora*.

III.2.3 Propriétés mécaniques en traction

III.2.3.1 Comparaison des caractéristiques mécaniques

Yeh et Young [43] ont réalisé des essais de traction sur des fibres *Technora* unitaires. Les auteurs rapportent une résistance mécanique de 3,3 ± 0,2 GPa, un module d'Young de 73 ± 4 GPa et un allongement à la rupture de 4,7 ± 0,2%. De même, Ferreira [41] rapporte une résistance mécanique de 2,58 ± 0,35 GPa, un module d'Young de 65,0 ± 4,5 GPa et un allongement à la rupture de 3,6 ± 0,5% pour des fibres unitaires de *Technora T221*. L'auteur a également rapporté un diamètre moyen de 12,4 µm pour ces dernières.

A titre comparatif, les courbes contrainte-déformation de câbles de différentes fibres industrielles sont présentées en Figure 28 [64].

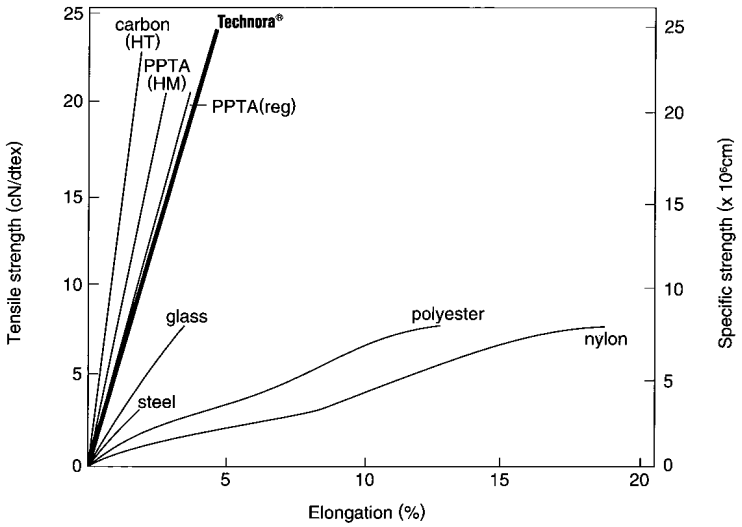


Figure 28 : Courbes contrainte-déformation de différentes fibres et câbles commerciaux [64]

D'après la Figure 28, la résistance mécanique spécifique et le module spécifique des fibres *Technora* sont supérieurs à ceux des fibres de verre, de polyester, de *Nylon* et des câbles en acier. De même, la résistance mécanique spécifique des fibres *Technora* est supérieure à celle des fibres carbone et PPTA, mais le module spécifique des fibres *Technora* est inférieur à celui de ces dernières.

III.2.3.2 Mécanisme de déformation en traction

Différents auteurs se sont intéressés aux mécanismes de déformation en traction des fibres *Technora* et aux conséquences sur le module. Ainsi, Yeh et Young [43] ont montré que le module des fibres *Technora* présente deux maxima, respectivement à 76 GPa (pour 0,3% de déformation) et à 82 GPa (pour 2,6% de déformation) (Figure 29). Comme pour les fibres PPTA, les auteurs interprètent les augmentations du module comme le résultat de l'orientation progressive de l'arrangement des chaînes dans l'axe de la fibre à mesure que la déformation augmente. De même, ils expliquent les diminutions successives de module (qu'ils n'observent pas pour les fibres PPTA) par des glissements entre chaînes.

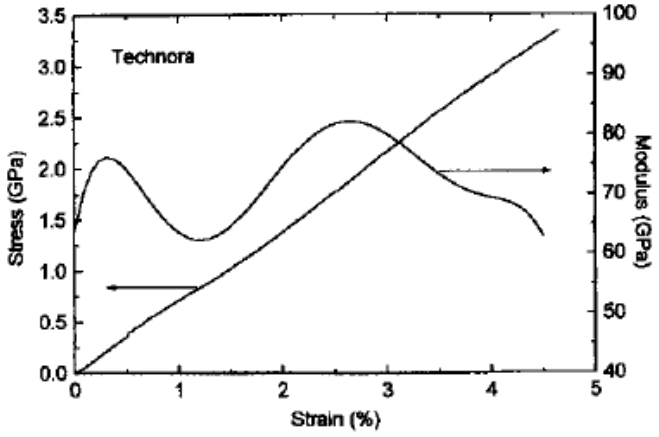


Figure 29 : Courbes contrainte-déformation de fibres Technora [43]

Par ailleurs, Ferreira [41] a comparé la déformation à la rupture des fibres *Technora* et *Kevlar 29* : celle-ci est de l'ordre de 3,6 ± 0,5% pour les fibres *Technora* et de 3,2 ± 0,4% pour les fibres *Kevlar 29*. L'auteur explique cette différence par la présence de groupements éthers flexibles dans les chaînes de *Technora*.

Les mécanismes de déformation en traction explicités dans cette partie illustre la relation étroite entre les propriétés mécaniques en traction et l'organisation structurale, tant pour les fibres PPTA que pour les fibres *Technora*.

III.3 Relations structure - propriétés mécaniques en traction

De nombreux auteurs se sont intéressés aux relations qui lient d'une part la structure cristalline (c'est-à-dire l'orientation et la taille des cristallites, et la perfection cristalline) et d'autre part la taille des chaînes macromoléculaires aux propriétés mécaniques (module élastique et résistance mécanique) des fibres PPTA. Notons qu'aucune étude spécifique aux fibres *Technora* n'a été publiée à notre connaissance.

III.3.1 Influence de l'orientation des cristallites

Northolt *et al.* [36-38, 65] ont proposé un modèle « en série » tel qu'une fibre PPTA est considérée comme un assemblage de fibrilles identiques parallèles les unes aux autres (Figure 30). Chaque fibrille est constituée de cristallites cylindriques disposées bout à bout. Dans chaque cristallite, les chaînes polymères sont parallèles les unes aux autres, mais forment une distribution d'orientation $\rho(\phi)$ autour de l'axe de la fibre.

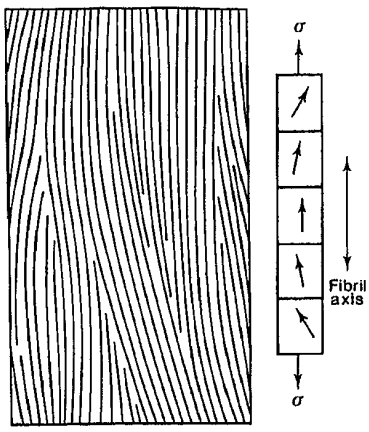


Figure 30 : Représentation schématique d'une fibrille par Northolt [65]

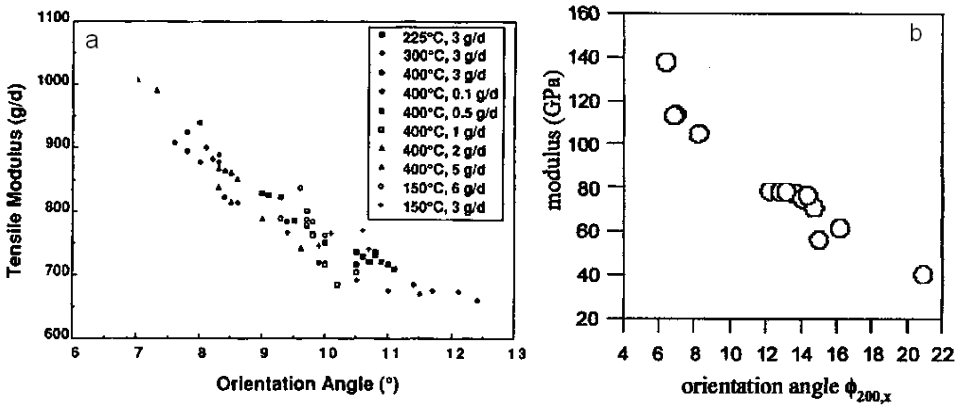
Northolt *et al.* [35, 36] ont ainsi établi une relation entre la complaisance des fibres PPTA, S_{33}, le paramètre de distribution d'orientation des chaînes polymères initiale, $\langle \sin^2 \phi \rangle$, et le module de cisaillement entre les chaînes, g :

$$S_{33} = E_3^{-1} + A\langle \sin^2 \phi \rangle \quad (2)$$

$$\text{avec } A = \frac{1}{g} - \frac{2(1+\nu_{13})}{e_3} \quad (3)$$

où E_3 est le module élastique des cristallites parallèle à leur axe de symétrie, g le module de cisaillement dans un plan qui contient l'axe de symétrie, et ν_{13} le coefficient de Poisson pour une contrainte le long de cet axe. D'après cette relation, plus les cristallites sont orientées dans l'axe de la fibre, plus le module est élevé.

Plusieurs auteurs [44, 66, 67] ont vérifié expérimentalement les tendances décrites par la relation de Northolt *et al*. En effet, après différents traitements thermiques, ces études ont confirmé que plus les cristallites des fibres PPTA sont orientées dans l'axe de la fibre, plus le module est élevé (Figure 31). Par exemple, Rao *et al.* [44] ont montré que l'angle d'orientation $\phi_{200,x}$ des fibres *Kevlar 29* soumises à un recuit de 10 heures à 500°C passe de 12,2 à 21° alors que le module diminue de 78 à 42 GPa. Lee *et al.* [66] ont attribué l'orientation des cristallites dans l'axe des fibres, conduisant à une augmentation du module élastique, à la disparition des plis de la structure en « feuillets plissés » décrite précédemment.



(a) (b)

Figure 31 : Évolution du module de traction en fonction de l'angle d'orientation des cristallites de fibres Kevlar, (a) par Lee et al. [66] et (b) par Rao et al. [67]

III.3.2 Influence de la perfection cristalline

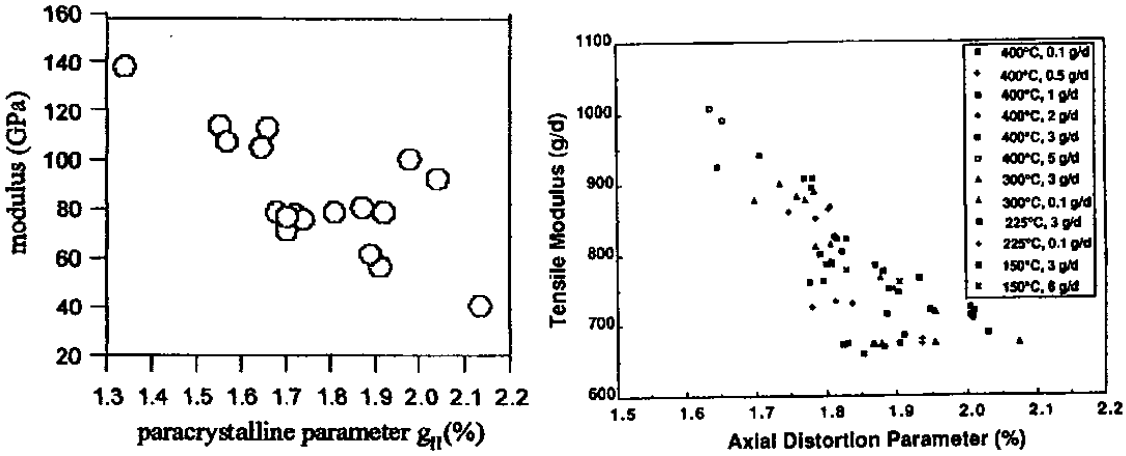
Panar *et al.* [27] ont mis en évidence l'existence d'une structure paracristalline pour les fibres PPTA. La notion de paracristallinité explicitée par Alexander [68] et introduite par Hosemann [69] prend en considération que la dimension des mailles cristallines et que la distribution de la densité électronique varient d'une maille à l'autre. Ces irrégularités au sein de la structure induisent un élargissement des pics de diffraction et donc une sous-estimation de la taille des cristallites [68]. La détermination du paramètre de paracristallinité, g_{II}, permet ainsi de calculer la taille réelle des cristallites [68].

Ainsi, Rao *et al.* [67] rapportent que le module des fibres *Kevlar* est non seulement régi par l'orientation des cristallites, mais aussi par la perfection cristalline. D'après ces auteurs, plus le paramètre de paracristallinité est faible (c'est-à-dire plus la perfection paracristalline est élevée), plus le module de traction est élevé (Figure 32-(a)). En modifiant les équations de Northolt et van Aartsen [35], Rao *et al.* ont établi une relation entre le module et la structure cristalline des fibres :

$$1/E_f = (1/E_0 + D_1 g_{II}^2) + A\langle \sin^2 \phi \rangle \quad (4)$$

avec $\langle \sin^2 \phi \rangle$ le paramètre de distribution d'orientation des chaînes polymères initiale, E_f le module de la fibre, E_0 le module d'une chaîne linéaire, D_1 et A les constantes du matériau [67].

En réalisant des traitements thermiques sous tension, Lee *et al.* [66] ont également mis en évidence l'existence d'une corrélation entre le module de traction et le paramètre de paracristallinité g_{II} des fibres *Kevlar* (Figure 32-(b)). Ces auteurs ont montré que lorsque g_{II} diminue de 2,33 à 1,96%, le module augmente de 75 à 130 GPa [70]. Ils expliquent que la diminution de g_{II}, c'est-à-dire l'amélioration de la perfection cristalline, peut être attribuée à l'alignement des chaînes dans l'axe de la fibre dû à l'élimination de défauts de structure, comme par exemple les chaînes « pliées » de la structure en « feuillets plissés ». D'après les auteurs, l'amélioration de la perfection cristalline conduirait donc à une amélioration de l'orientation des chaînes, et donc à une augmentation de module. Hindeleh [71] a également mis en évidence l'existence d'une relation entre le paramètre de paracristallinité et le module d'Young de fibres *Kevlar 29* soumises à différents traitements thermiques.



(a) (b)

Figure 32 : Évolution du module de traction en fonction du paramètre de paracristallinité de fibres Kevlar, (a) par Rao et al. [67] et (b) par Lee et al. [66]

Dans une autre étude, Hindeleh, Halim et Ziq [72] ont montré, à partir d'essais de traction associés à des analyses par Diffraction des Rayons X, que le module d'Young de fibres *Kevlar 29* augmente avec le taux de cristallinité. Par exemple, après un traitement thermique à 500°C, ils ont déterminé une augmentation de module de 63,9 à 79 GPa alors que le taux de cristallinité passe de 67,6 à 75,2%. De même, Hindeleh et Abdo [45] ont montré que le module des fibres *Kevlar 49* augmente linéairement avec le taux de cristallinité (Figure 33). Par exemple, après un traitement thermique à 500°C, ils ont observé une chute de module de 113 à 30 GPa pour une diminution du taux de cristallinité de 75,5 à 51%. Hindeleh *et al.* [73] ont montré que le paramètre de paracristallinité et le taux de cristallinité des fibres *Kevlar 49* sont directement liés. Les auteurs suggèrent que le taux de cristallinité peut donc être considéré comme une mesure de la perfection cristalline.

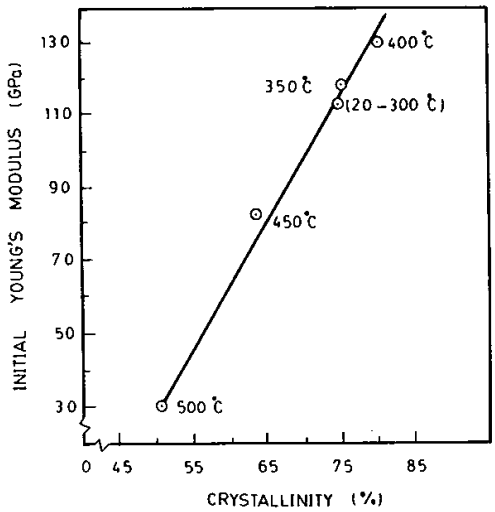


Figure 33 : Évolution du module de traction en fonction du taux de cristallinité de fibres de Kevlar 49 traitées thermiquement [45]

III.3.3 Influence de la taille des cristallites

Plusieurs auteurs se sont également intéressés à l'influence de la taille des cristallites sur les propriétés mécaniques en traction. En comparant les propriétés mécaniques en traction et les caractéristiques structurales déterminées par WAXS de différentes fibres PPTA commerciales, Dobb et Robson [24] suggèrent que le module augmente avec la taille apparente latérale des cristallites. En effet, les modules des fibres *Kevlar 29* et *Kevlar 149* sont respectivement de 77,1 GPa et de 166,6 GPa alors que la taille apparente latérale des cristallites ACS_{110} est de 4,51 nm pour le *Kevlar 29* et de 9,14 nm pour le *Kevlar 149*. Cette même tendance a été confirmée par Hindeleh *et al.* [72] pour des fibres *Kevlar 29* traitées thermiquement. Ainsi, ils ont montré que le module d'Young passe de 63,9 à 79 GPa après 15 minutes à 300°C, alors que la taille apparente latérale des cristallites ACS_{110} passe de 4,37 à 5,92 nm et ACS_{200} passe de 3,56 à 4,22 nm. Cependant, les auteurs n'interprètent pas cette corrélation.

De même, Rao *et al.* [44, 67] ont montré que la résistance mécanique diminue lorsque la taille latérale apparente des cristallites augmente (Figure 34). Ainsi ils rapportent que, pour les fibres *Kevlar 29* exposées 10 heures à 500°C, ACS_{110} et ACS_{200} augmentent respectivement de 44% et de 32%, correspondant à une diminution de résistance mécanique de près de 98% [44]. Les auteurs proposent une analogie avec les métaux pour lesquels la résistance mécanique est d'autant plus importante que la taille des cristaux est réduite.

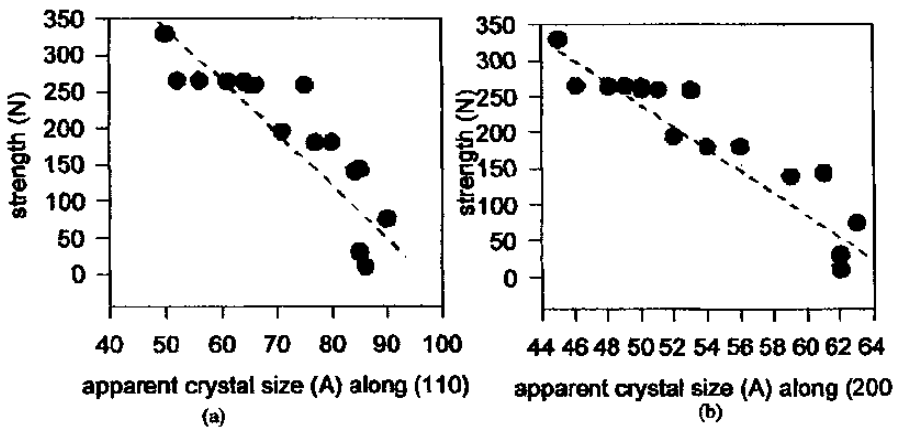


Figure 34 : Évolution de la résistance mécanique avec (a) ACS_{110} et (b) ACS_{200} de fibres de Kevlar 29 [67]

L'ensemble de ces études montre que les propriétés mécaniques en traction des fibres PPTA sont intimement liées aux caractéristiques structurales. Intéressons-nous maintenant à l'influence de la masse molaire moyenne des chaînes polymères.

III.3.4 Influence de la masse molaire moyenne des chaînes

Quelques études ont mis en évidence l'existence d'une corrélation entre la taille des chaînes de PPTA (caractérisée par leur masse molaire moyenne) et les propriétés mécaniques en traction. Ainsi, Yoon [74] a établi un modèle permettant de lier la résistance mécanique de fibres polymères très orientées à la masse molaire moyenne et à la distribution des masses molaires moyennes. L'auteur a développé une approche mathématique en s'appuyant sur la modélisation de la résistance mécanique des matériaux composites renforcés avec des fibres courtes [75]. Dans ce modèle, les auteurs ont considéré que la charge macroscopique est transférée le long de la fibre principalement par les interactions latérales entre chaînes. La rupture de la fibre intervient lorsque la force des interactions entre chaînes adjacentes dépasse une valeur critique. Dans ce modèle, les bouts de chaînes constituent des sites de concentration des interactions entre les chaînes. D'après Yoon, la dépendance de la masse molaire moyenne des chaînes polymères vis-à-vis de la résistance mécanique des fibres est ainsi liée à la relation entre la densité de bouts de chaînes et la masse molaire moyenne. La validation expérimentale de son modèle pour des fibres polyesters aromatiques confirme que la résistance mécanique des fibres très orientées est régie par les interactions intermoléculaires.

Termonia et Smith [76] ont également proposé un modèle permettant d'établir une relation entre la masse molaire moyenne des chaînes et la résistance mécanique des fibres PPTA. Pour ce, les auteurs ont considéré que la déformation en traction totale dépend soit du module de cisaillement associé aux liaisons secondaires (liaisons hydrogène), soit du module de traction des chaînes de fibres PPTA de différentes masses molaires moyennes (M). Ainsi, les auteurs ont calculé que pour des masses molaires inférieures à 10 000 $g.mol^{-1}$, le module de cisaillement est faible devant le module de traction d'où la fibre est testée principalement en cisaillement. Le module théorique de la fibre est alors relativement faible et dépend fortement de la masse molaire moyenne. De plus, entre 10 000 et 100 000 $g.mol^{-1}$, les auteurs montrent que la résistance mécanique théorique des fibres PPTA évolue avec $M^{0,4}$.

Weyland [22] s'est quant à lui intéressé à l'évolution de la ténacité[3] des fibres PPTA en fonction de leur viscosité inhérente (liée à la masse molaire moyenne). L'auteur a ainsi mis en évidence l'existence d'une relation linéaire entre ces deux caractéristiques, à partir de résultats obtenus pour des fibres PPTA issues de différents procédés de mise en œuvre (Figure 35). Cependant, cette tendance n'a pas été interprétée.

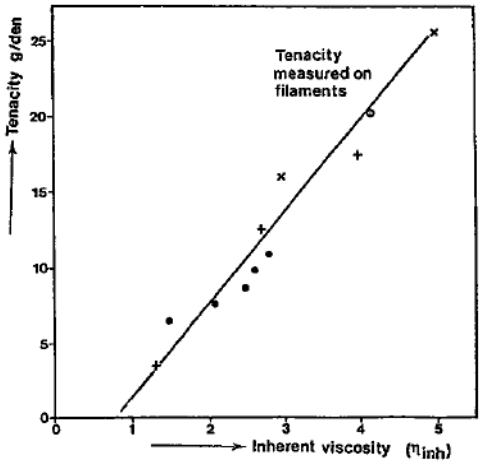


Figure 35 : Ténacité des fibres PPTA en fonction de la viscosité inhérente obtenue par différentes méthodes de mise en œuvre (de différentes sources) [22]

De même, en utilisant les caractéristiques de fibres PPTA mises en œuvre différemment, Northolt *et al.* [23] ont montré que le module sonique[4] et la masse molaire moyenne des fibres PPTA étaient proportionnels. Ainsi, lorsque la masse molaire moyenne en nombre passe de 11 000 à 15 200 $g.mol^{-1}$ (correspondant à une augmentation de la masse molaire moyenne en masse de 34 700 à 45 700 $g.mol^{-1}$), le module augmente de 87,3 à 99,1 GPa. Les auteurs suggèrent que l'augmentation de la taille moyenne des chaînes améliorerait l'orientation des fibres lors de la mise en œuvre, conduisant à une augmentation du module élastique.

Après avoir étudié l'évolution des propriétés mécaniques en traction des fibres PPTA en fonction de différentes caractéristiques structurales et chimiques, la partie suivante traitera de l'évolution des propriétés mécaniques des fibres aramides exposées à différents milieux humides.

[3] Résistance mécanique exprimée en g/denier
[4] Le calcul du module sonique, appelé également « module dynamique » repose sur la détermination du temps de propagation d'une onde acoustique longitudinale de fréquence fixée au sein d'un matériau.

IV. Vieillissement hydrolytique

Les fibres aramides sont soumises à des contraintes environnementales différentes suivant le type d'application envisagé. Ainsi, pour une utilisation en extérieur, les fibres aramides peuvent être exposées au rayonnement ultra-violet (UV). Différentes études ont montré que ces expositions affectaient les propriétés mécaniques [77]. En effet, les rayons UV induisent des mécanismes de formation de radicaux qui peuvent soit conduire à des scissions permanentes de chaînes, soit donner lieu à des recombinaisons développant des irrégularités au sein de la structure moléculaire [78]. Dans le cadre de notre étude, les principales contraintes environnementales considérées sont associées (a) aux sols alcalins pour les fibres aramides utilisées dans les géotextiles et (b) à l'eau de mer pour les câbles à applications maritimes. L'action des UV est négligeable pour ces deux types d'application et ne sera donc pas développée dans cette partie. En revanche, les différentes études traitant de la dégradation en milieu humide sont recensées dans cette partie.

IV.1 Hydrolyse en milieu neutre

Du fait de la présence de fonctions amides, les fibres PPTA et *Technora* sont sensibles à l'hydrolyse. Le mécanisme de l'hydrolyse d'une fonction amide, rapporté par plusieurs auteurs, est présenté en Figure 36 [25, 79, 80].

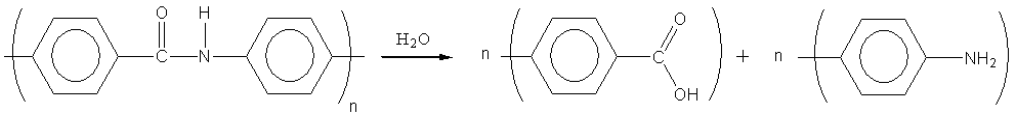


Figure 36 : Mécanisme de l'hydrolyse du PPTA

Ce mécanisme de dégradation induit des scissions de chaînes au niveau de la liaison C-N de la fonction amide qui conduisent à la formation de bouts de chaînes acide et amine.

Différents auteurs ont montré que ces coupures de chaînes entraînent une diminution de la résistance mécanique. Par exemple, en considérant qu'il existe une relation linéaire entre la résistance mécanique et M_w pour des masses molaires moyennes en masse inférieures à 40 000 g.mol^{-1}, et que les constantes cinétiques obéissent à une loi d'Arrhénius, Morgan *et al*. [81] ont établi une relation exprimant la diminution de la résistance mécanique des fibres PPTA, Δ_t, avec le temps d'exposition, t, en atmosphère humide :

$$\Delta_t = (RH/100)k_t t e^{-(E-K_5\sigma_{\%})/RT} \quad (5)$$

avec k_t et K_5 des constantes cinétiques, T la température, RH l'humidité relative du milieu, E l'énergie d'activation de l'hydrolyse et $\sigma_{\%}$ (exprimée en pourcentage de la résistance mécanique de la fibre à un instant t) la contrainte appliquée.

D'après cette relation, l'application d'une contrainte provoquerait une augmentation du taux de dégradation en abaissant la barrière d'énergie associée aux réactions chimiques de dégradation. De même, l'augmentation de la température et de l'humidité relative se manifesterait par une augmentation du taux de dégradation. Enfin, plus les fibres sont exposées longtemps en environnement humide, plus le taux de dégradation est important. Les auteurs ont rapporté les taux de dégradation de la résistance mécanique de fibres *Kevlar 49* exposées à 100% d'humidité relative, de 100 à 200°C et jusqu'à 281 jours (Tableau 2).

Tableau 2 : Taux de dégradation hydrolytique de la résistance mécanique de fibres Kevlar 49 en fonction de la température à 100% d'humidité relative.

Température (°C)	Temps (jours)	Taux moyen de dégradation de la résistance mécanique (%/an)
200	2	12 426
175	4	5 585
175	4	5 466
150	14	1 563
125	32	199
125	40	264
100	162	64
100	281	76-86

Après avoir tracé $\ln(d\sigma/dt) = f(1/T)$ pour leurs données expérimentales et extrapolé les paramètres de l'équation (5) pour des températures plus faibles, les auteurs ont estimé une diminution de la résistance mécanique des fibres *Kevlar 49* exposées à 100% d'humidité relative de 0,6%/an à 23°C et de 12%/an à 65°C.

Imuro et Yoshida [61] se sont quant à eux intéressé à l'évolution de la résistance mécanique de fibres PPTA et *Technora* (HM-50) exposées à 100% d'humidité relative à différentes températures. Les auteurs ont montré qu'après 400 heures (soit ~17 jours) à 120°C, la résistance mécanique des fibres PPTA diminue de plus de 80% alors que la résistance mécanique des fibres *Technora* (HM-50) reste stable (Figure 37). Cependant, au-delà de 120°C, la résistance mécanique des fibres *Technora* diminue (Figure 38). Par exemple, après 100 heures d'exposition à 180°C, les auteurs rapportent une chute de résistance mécanique de l'ordre de 60%.

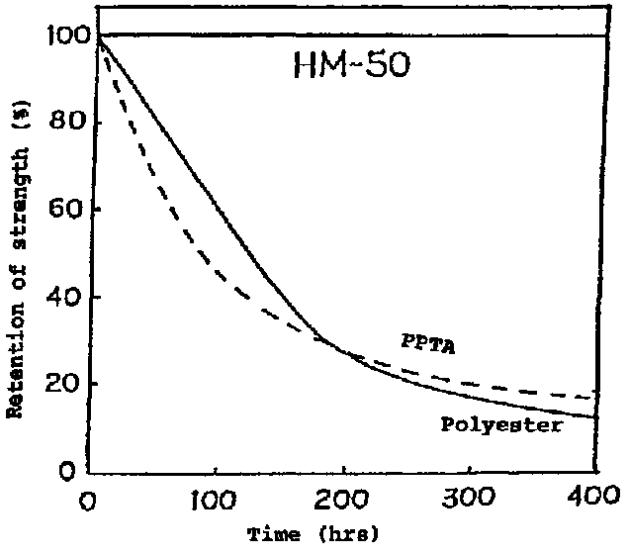


Figure 37 : Résistance des fibres Technora (HM-50), PPTA et polyesters exposées à 100% d'humidité relative à 120°C [61]

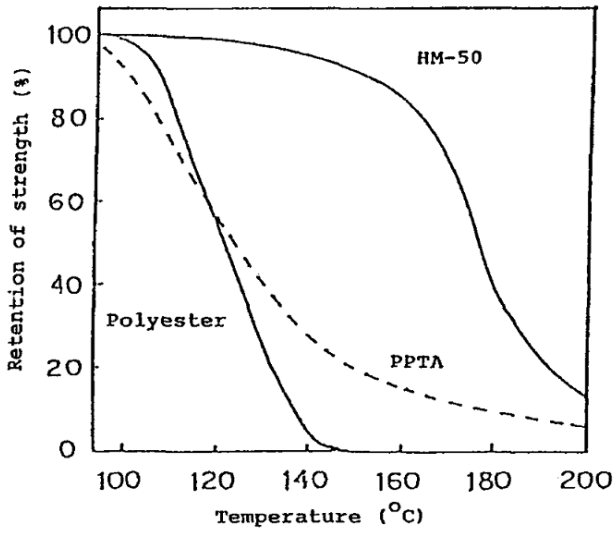


Figure 38 : Résistance des fibres Technora (HM-50), PPTA et polyesters exposées pendant 100 heures à 100% d'humidité relative à différentes températures [61]

Imuro et Yoshida [61] expliquent la meilleure conservation de la résistance mécanique des fibres *Technora* par :

- la présence de liaisons éther moins réactives chimiquement que les liaisons amides,
- l'existence de régions amorphes très orientées qui limitent la pénétration de l'eau et d'agents chimiques au sein des fibres *Technora*,
- l'absence de différence apparente entre les régions cristallines et les régions amorphes, d'où une morphologie uniforme et dense pour les fibres *Technora*.

Le Tableau 3 rassemble des données publiées par la société Teijin quant à la stabilité des fibres *Technora* et PPTA (« ordinaires ») dans l'eau.

Tableau 3 : Résistance mécanique résiduelle des fibres Technora et PPTA après immersion dans l'eau à différentes températures [64]

Température (°C)	Temps (heures)	Résistance mécanique résiduelle (%)	
		Technora	PPTA « ordinaire »
100	100	100	90
160	100	84	17
180	100	40	10

D'après le Tableau 3, les diminutions de résistance mécaniques après immersion dans l'eau sont moins importantes pour les fibres *Technora* que pour les fibres PPTA « ordinaires ». Par ailleurs, il apparaît que les diminutions de résistance mécaniques sont d'autant plus importantes que la température est élevée.

Lee *et al.* [33] se sont quant à eux intéressés aux conséquences de l'hydrolyse sur l'état de surface des fibres *Kevlar 49*. Ainsi, leurs observations par MEB révèlent que la surface des fibres *Kevlar 49* non-vieillies est « lisse », alors qu'elle devient « rugueuse » après différents traitements à 100% d'humidité relative (40 jours à 125°C, 14 jours à 150°C et 2 jours à 200°C). Les auteurs suggèrent que ces dégradations de surface peuvent être à l'origine des diminutions de résistance mécanique observées après hydrolyse. De même, ces auteurs ont remarqué par SAXS que la largeur des microvides des fibres *Kevlar 49* augmente d'un facteur 2 environ après les différents traitements hydrolytiques mentionnés précédemment.

IV.2 Hydrolyse en milieux acides et basiques

Imuro et Yoshida [61] ont comparé les évolutions de la résistance mécanique de fibres PPTA et *Technora* (HM-50) immergées dans une solution aqueuse à 40% massique en H_2SO_4 à 95°C, et dans une solution aqueuse à 10% massique en NaOH à 95°C (Figure 39). Les auteurs ont montré que, dans ces conditions, les fibres *Technora* sont plus stables que les fibres PPTA. En effet, d'après ces auteurs, après 100 heures d'immersion dans la solution d'acide sulfurique, les fibres *Technora* présentent une perte de ~10% de la résistance mécanique, alors que les fibres PPTA présentent une perte de ~90%. De même, après 100 heures d'immersion dans la solution de NaOH, les fibres *Technora* présentent une perte de ~25% de la résistance mécanique, alors que les fibres PPTA présentent une perte de ~80%.

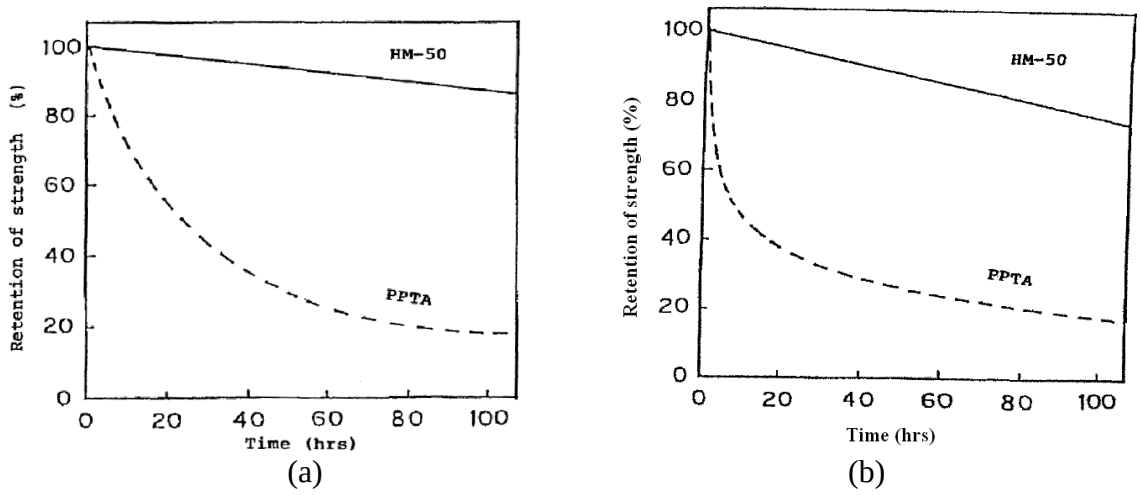


Figure 39 : Résistance des fibres Technora (HM-50) et PPTA (a) dans une solution à 40% massique en H_2SO_4 à 95°C et (b) dans une solution à 10% massique en NaOH à 95°C [61]

La société Teijin a rapporté les résultats d'une étude sur l'évolution de la résistance mécanique des fibres *Technora* et PPTA (« ordinaires » et « haut module ») dans un ciment de Portland[5] (Tableau 4).

Tableau 4 : Résistance mécanique résiduelle (%) des fibres Technora et PPTA dans un ciment de Portland à différentes températures [64]

Température (°C)	Temps (heures)	Résistance mécanique résiduelle (%)		
		Technora	PPTA « ordinaire »	PPTA « haut module »
95	100	98	23	67
180	15	70	13	25

D'après le Tableau 4, les fibres *Technora* sont plus stables que les fibres PPTA dans le ciment de Portland.

Par ailleurs, les données publiées par la société Du Pont de Nemours révèlent que la résistance mécanique des fibres *Kevlar* est plus affectée en milieu basique qu'en milieu acide [82]. La Figure 40 illustre l'influence du pH sur la conservation de la résistance mécanique de fibres *Kevlar* exposées à une atmosphère saturée en eau pendant 16 heures à 154°C. Cette étude révèle que la résistance mécanique résiduelle des fibres *Kevlar* est maximale pour des pH de 6-7. Ainsi, plus on s'écarte des conditions neutres, plus les pertes de résistance mécanique sont importantes. Par ailleurs, il est précisé dans cette étude que la ténacité des fibres *Kevlar* reste inchangée après une exposition à pH7 à 65°C durant plus de 200 jours.

[5] Le pH du ciment est compris entre 12,6 et 13,5

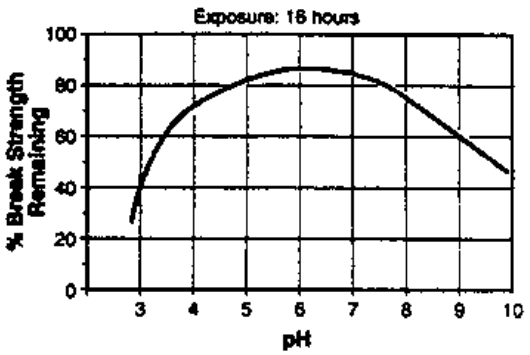


Figure 40 : Stabilité hydrolytique du Kevlar à 154°C en fonction du pH de l'eau [82]

Springer *et al.* [83] ont réalisé des traitements hydrolytiques de fibres *Kevlar 49* et *Twaron 1055* en conditions agressives, à savoir une journée dans l'eau entre 100 et 180°C, 4 jours dans une solution à 10% massique en NaOH à 90°C, et 4 jours dans une solution à 40% massique en H_2SO_4 à 90°C. A titre indicatif, il est rapporté que la résistance mécanique des fibres *Kevlar 49* chute de 46%, 71% et 75% respectivement après 4 jours dans la solution acide à 90°C, 4 jours dans la solution basique à 90°C et une journée dans l'eau à 180°C. De même, les auteurs précisent que le module diminue de 16%, 27% et 41% respectivement après 4 jours dans la solution acide à 90°C, 4 jours dans la solution basique à 90°C et une journée dans l'eau à 180°C. Ces valeurs montrent que la résistance mécanique est plus affectée que le module dans les conditions étudiées. La Figure 41 présente l'évolution du module de traction de fibres *Kevlar 49* et *Twaron 1055* immergées dans différents milieux [83]. De même, la Figure 42 [83] illustre la diminution de la résistance mécanique de fibres *Kevlar 49* et *Twaron 1055* immergées dans la solution basique à 90°C.

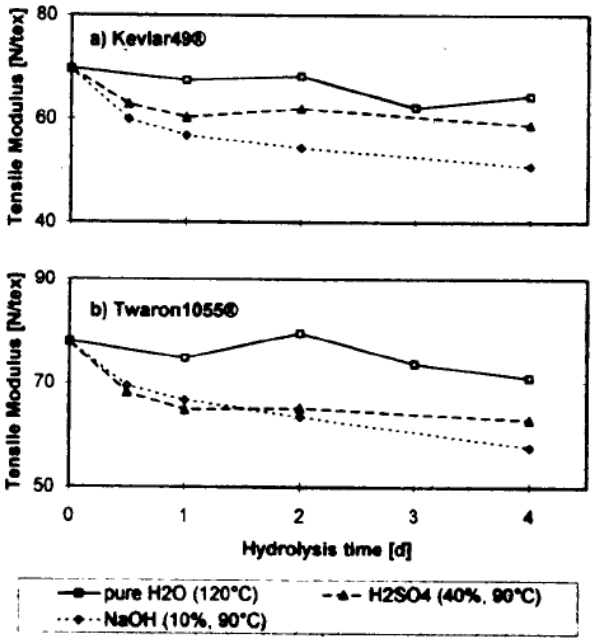


Figure 41 : Évolution du module de traction (a) des fibres Kevlar 49 et (b) des fibres Twaron 1055 en fonction du temps d'immersion dans différentes solutions à différentes températures [83]

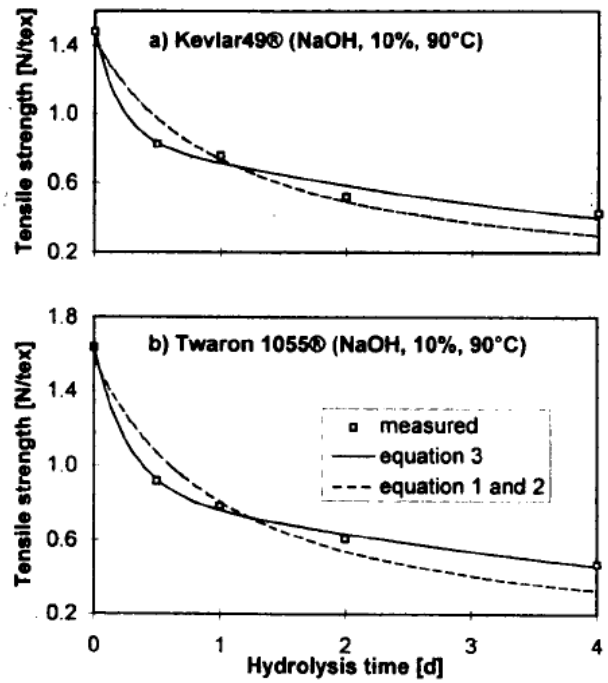


Figure 42 : Évolution de la résistance mécanique (a) des fibres Kevlar 49 et (b) des fibres Twaron 1055 en fonction du temps d'immersion dans une solution basique à 90°C [83]

A partir de leurs données expérimentales, Springer *et al.* ont ainsi établi une relation entre la résistance mécanique σ et le temps d'immersion en considérant deux processus de dégradation, telle que :

$$\sigma = \sigma_0(\alpha_1 \exp\frac{-t}{\tau_1} + \alpha_2 \exp\frac{-t}{\tau_2}) \quad (6)$$

avec α_1 et α_2 représentant la proportion et τ_1 et τ_2 les temps de chacun des deux processus de dégradation, et σ_0 la résistance mécanique initiale. Les deux processus pourraient, d'après les auteurs, être attribués à la dégradation de deux zones différentes (cœur et peau, ou fraction cristallisée et non-cristallisée) ou à des molécules plus ou moins soumises à des contraintes internes (chaînes liées ou libres). Ces mêmes auteurs ont montré par WAXS pour les fibres *Kevlar 49*, que la dégradation hydrolytique pouvait entraîner une augmentation de la taille latérale apparente des cristallites accompagnée d'une diminution de leur taille apparente longitudinale. Ainsi les auteurs rapportent que ACS_{110} (taille latérale des cristallites dans les directions normales au plan (110)) diminue de ~2% après 4 jours dans la solution acide à 90°C, et augmente de ~8% et ~13% respectivement après 4 jours dans la solution basique à 90°C et une journée dans l'eau à 180°C. De même, il est rapporté que ACS_{200} (taille latérale des cristallites dans les directions normales au plan (200)) diminue de ~3% après 4 jours dans la solution acide à 90°C, et augmente de ~5% et ~16% respectivement après 4 jours dans la solution basique à 90°C et une journée dans l'eau à 180°C. Enfin, les auteurs indiquent que ACS_{002} (taille longitudinale des cristallites dans les directions normales au plan (002)) diminue de ~7% après 4 jours dans la solution acide à 90°C, de ~3% après 4 jours dans la solution basique à 90°C et de ~5% après une journée dans l'eau à 180°C. Ces observations ont été interprétées par les auteurs comme le résultat de la coupure des molécules d'attache (décrites dans le modèle structural d'arrangement des bouts de chaîne) entre cristallites consécutives, qui recristallisent à la surface des cristallites préexistantes.

Enfin, Gu [84] a observé, par MEB, l'apparition de microcavités et de micro-défauts en surface de fibres *Kevlar 49* immergées pendant 4 semaines dans une solution à 1% massique en H_2SO_4. De même, l'auteur a observé l'apparition de microfissures en surface de fibres *Kevlar 49* immergées pendant 4 semaines dans une solution à 7% massique en NaOH [85]. La température des solutions n'est cependant pas précisée par l'auteur.

IV.3 Hydrolyse en eau de mer

Riewald *et al.* [9, 86] ont étudié la durabilité des fibres *Kevlar 29* et *Kevlar 49* dans différents environnements dont l'eau de mer. Les auteurs indiquent que la résistance mécanique des fibres *Kevlar 29* et *Kevlar 49* diminue de 1,5% après un an d'immersion en eau de mer. Les auteurs n'ont pas interprété cette tendance.

La société Teijin a publié quelques résultats quant à la stabilité des fibres *Technora* et PPTA (« ordinaires » et « haut module ») dans l'eau de mer [64]. Ainsi, après 1000 heures d'immersion dans l'eau de mer à 95°C, les fibres *Technora* conservent 98% de leur résistance mécanique, alors que les fibres PPTA « ordinaires » et « haut module » conservent respectivement 85% et 89% de leur résistance mécanique.

Springer *et al.* [83] ont quant à eux étudié l'effet de l'addition de 10% massique de NaCl dans l'eau. Ils ont montré qu'après un an d'immersion dans l'eau salée entre 100 et 180°C, la diminution de la résistance est limitée pour le *Kevlar 49*, mais que la présence de NaCl n'a que peu d'influence sur la dégradation des fibres *Twaron 1055* (Figure 43). Cet effet n'a cependant pas été interprété par les auteurs.

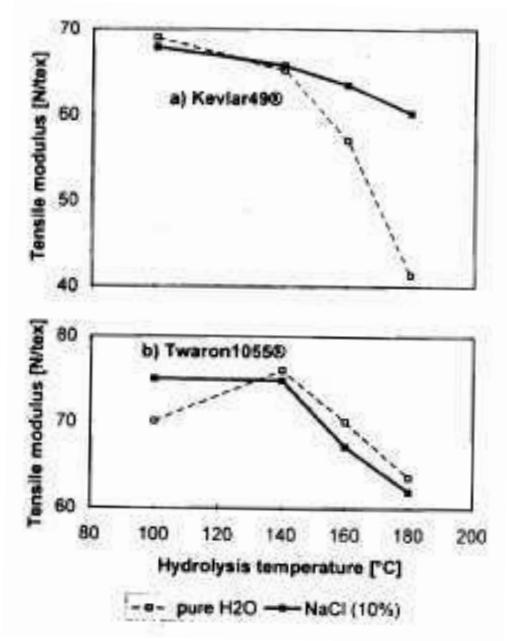


Figure 43 : Évolution de la résistance mécanique des fibres (a) Kevlar 49 et (b) Twaron 1055 immergées une journée dans l'eau douce ou dans une solution à 10% massique en NaCl, à différentes températures

Enfin, peu d'études traitant de l'influence d'une charge sur la dégradation des fibres aramides en eau de mer ont été relevées. Notons cependant un résultat de Riewald [9] qui montre que la résistance mécanique des fibres *Kevlar 29* et *Kevlar 49* immergées pendant 90 jours dans l'eau de mer à 35% de la charge à la rupture et à une pression de 55 MPa ne diminue que de 2% et de 0% respectivement.

Dans la plupart des cas, les études de durabilité en milieux basiques relevées ici ont été réalisées à haute température, sur des temps courts et/ou à dans des conditions très agressives peu représentatives des conditions d'utilisation des géotextiles dans les sols traités. Pour les vieillissements réalisés dans l'eau de mer, peu de données sont rapportées à notre connaissance ; seuls quelques résultats ponctuels ont été relevés, ce qui ne permet pas de déduire les cinétiques de dégradation. Par ailleurs, le comportement « mécanique » à long terme doit être considéré dans le cadre d'applications spécifiques telles que le renforcement des sols ou les câbles et les cordages.

V. Comportement mécanique à long-terme

Le comportement mécanique à long terme des fibres aramides comprend le fluage et la relaxation, et la fatigue en tension, en compression ou en flexion.

V.1 Fluage et relaxation

Le fluage est un aspect incontournable du dimensionnement des géotextiles et des câbles à applications maritimes. Par exemple, le dimensionnement des géotextiles nécessite la détermination d'un coefficient de sécurité lié au fluage [4]. En effet, le fluage des géotextiles se traduit par une augmentation continue de l'allongement des nappes, provoquant une réduction concomitante des sections, d'où une augmentation des contraintes [87].

Les mécanismes de déformation en fluage mis en jeu ainsi que les lois de comportement en fluage et l'évolution des propriétés mécaniques en traction suite à un essai de fluage seront rapportés dans cette partie. Ensuite un modèle permettant de caractériser le comportement viscoélastique et viscoplastique des fibres aramides sera détaillé.

V.1.1 Mécanismes de déformation en fluage

L'essai de fluage consiste à imposer une contrainte constante à un matériau, à une température donnée, et à suivre sa déformation au cours du temps.

Ericksen [39] a réalisé des essais de fluage à température ambiante (20-22°C) et dans une atmosphère de 20 à 40% d'humidité relative, jusqu'à des charges proches de la charge à la rupture. Ces travaux ont permis d'attribuer la déformation en fluage des fibres PPTA (*PRD 49-III*[6], *Kevlar 49 et Kevlar 29*) à la rotation des cristallites uniquement. D'après l'auteur, cette déformation implique le cisaillement des cristallites dans les zones interfibrillaires gouverné par les liaisons hydrogène et les liaisons de van der Waals.

[6] Les auteurs considèrent que le PRD 49-III est également une fibre PPTA.

Ericksen explique la composante réversible de la rotation des cristallites par le concept d' « élasticité à retardement » : sous l'action d'une contrainte statique, les liaisons hydrogène passent de leur position initiale à d'autres positions stables. Une fois la contrainte relâchée, elles retrouvent leur configuration initiale. La composante irréversible pourrait être attribuée, d'après l'auteur, à une diminution du nombre de sites de formation des liaisons hydrogène au cours de la déformation en fluage.

Ferreira [41] rapporte que malgré la présence de ponts éthers qui introduisent de la flexibilité dans la structure des fibres *Technora*, leur déformation en fluage est plus faible que celle des fibres *Kevlar*. Pour expliquer ce comportement, Ferreira s'appuie sur des résultats de Diffraction des Rayons X (le mode n'est cependant pas précisé). L'auteur rapporte ainsi que le réseau cristallin des fibres *Technora* est moins bien « défini » que celui des fibres *Kevlar*. Ferreira estime ainsi que les liaisons latérales sont plus « nombreuses » dans les zones interfibrillaires des fibres *Technora* qu'entre les cristallites des fibres *Kevlar*. En considérant que la déformation en fluage est gouvernée (a) par la rotation et le glissement des cristallites pour les fibres *Kevlar*, et (b) par des glissements dans les zones interfibrillaires pour les fibres *Technora*, l'auteur explique la plus faible déformation en fluage des fibres *Technora* du fait d'interactions latérales plus importantes pour ces dernières.

V.1.2 Lois de comportement en fluage

Rao et Farris [88] décomposent le fluage des fibres aramides en trois étapes (Figure 44) :

- le fluage primaire pendant lequel la déformation suit une évolution logarithmique avec le temps de charge,
- le fluage secondaire pendant lequel la déformation suit une évolution qui dépend linéairement du temps de charge,
- et le fluage tertiaire au cours duquel la vitesse de déformation augmente jusqu'à la rupture.

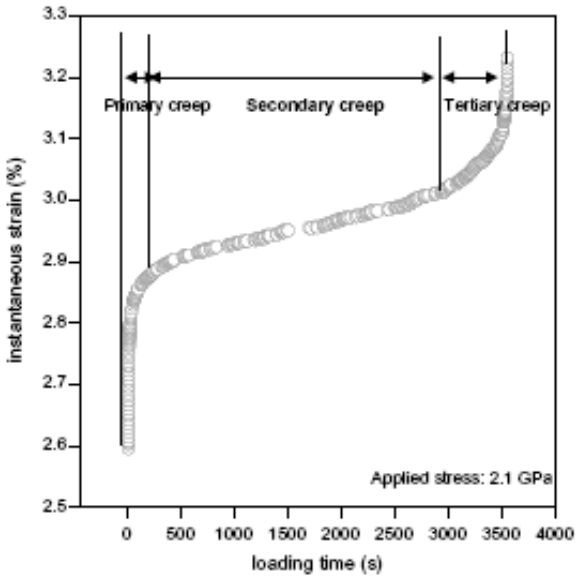


Figure 44 : Courbe typique de fluage d'une mèche de Kevlar 29 jusqu'à la rupture [88]

Lafitte et Bunsell [56, 89] ont suivi la déformation en fluage des fibres *Kevlar 29*, entre 50% et 90% de la charge à la rupture, à 23°C. La Figure 45 présente la déformation en fluage des fibres *Kevlar 29* pour une charge représentant 50% de la contrainte à la rupture, à 23°C.

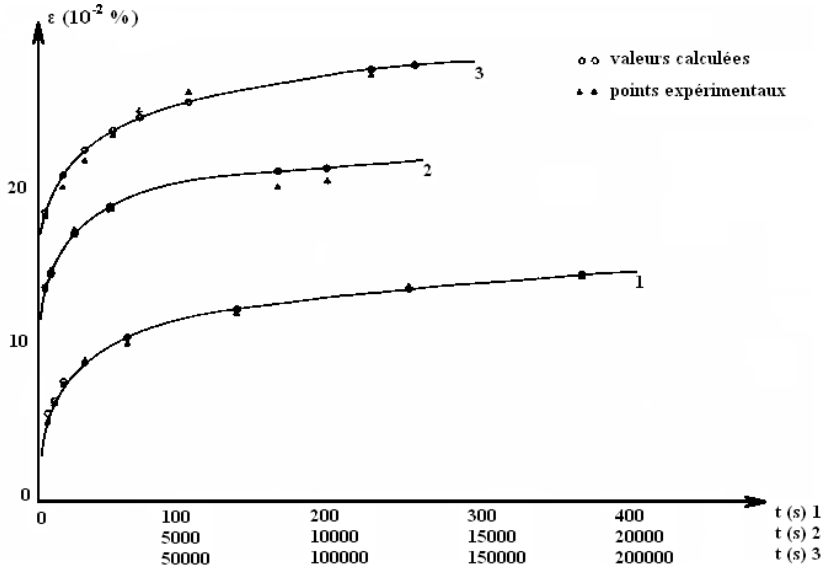


Figure 45 : Comportement en fluage de fibres Kevlar 29 à 50% de la contrainte à la rupture, à 23°C (chaque courbe correspond à une échelle de temps différente) [56]

D'après ces auteurs, les courbes expérimentales obtenues vérifient la relation suivante :

$$\varepsilon_f = \tau M_i \log\left(\frac{t+\tau}{\tau}\right) + M_s t \quad (7)$$

avec τ une constante de temps, t le temps, M_i le taux initial de déformation, M_s le taux final de déformation et ε_f la déformation en fluage telle que $\varepsilon_f = \varepsilon_t - \varepsilon_i$ où ε_t est la déformation totale et ε_i la déformation lorsque la charge appliquée est atteinte.

Les auteurs ont noté de plus que le paramètre M_s de l'équation (7) qui caractérise un processus de fluage secondaire n'a que peu d'influence sur la déformation jusqu'à 70% de la charge à la rupture ; à partir de cette charge critique, un processus de fluage secondaire intervient.

Ericksen [39], quant à lui, propose une relation légèrement différente pour les fibres PPTA (*PRD 49-III, Kevlar 49 et Kevlar 29*) :

$$\varepsilon(t)_{t>t_0} = \varepsilon'(\sigma,\tau) + \alpha(\sigma,\tau)\log t \quad (8)$$

avec $\varepsilon(t)$ la déformation en fluage, ε' représentant la déformation à $t=1$, t_0 un nombre positif arbitraire et $\alpha(\sigma,\tau)$ un paramètre indépendant du temps mais qui varie avec la température, la charge appliquée et les caractéristiques environnementales. Ericksen précise que la recouvrance suit une évolution similaire.

De même, Ferreira [41] a montré que la déformation en fluage des fibres *Technora T220* et *Kevlar 29* à 15, 30 et 65% de la contrainte à la rupture vérifie une loi logarithmique avec le temps de vieillissement, analogue aux équations (7) et (8) vérifiées pour les fibres PPTA :

$$\varepsilon_f(t) = a + b\log(t) \quad (9)$$

avec $\varepsilon_f(t)$ l'allongement relatif au cours du temps, t le temps (en s), a la déformation à l'origine et b la pente de la droite $\varepsilon_f(t) = f(\log(t))$.

V.1.3 Influence du fluage sur les caractéristiques mécaniques en traction

Ericksen [39] a étudié l'influence du fluage sur le module de traction des fibres *Kevlar 49*. Ainsi, il a montré que le module des fibres augmente avec la déformation en fluage (Figure 46). L'auteur interprète cette augmentation de module comme le résultat de l'orientation des cristallites au cours du fluage.

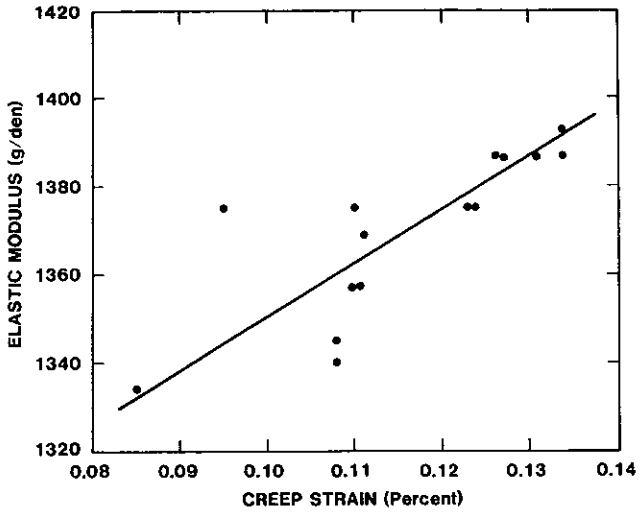


Figure 46 : Évolution du module élastique lors du fluage d'une fibre de Kevlar 49 à température ambiante [39]

De même, Riewald [9] a effectué des essais de fluage à une charge représentant 40% de la charge à la rupture et s'est intéressé aux conséquences d'une période de fluage sur la résistance mécanique. Ainsi, les résultats révèlent que les pertes de résistance mécanique de mèches de *Kevlar 29* et de *Kevlar 49* sont nulles après 90 jours de fluage dans l'air.

De nombreuses études ont été réalisées sur le comportement en fluage. Il apparait que la déformation peut être prédite à partir d'équations établies et vérifiées par plusieurs auteurs. Cependant, l'utilisation des fibres aramides dans les câbles à applications maritimes, par exemple, nécessite de pouvoir prédire leur comportement à long terme lors de cycles de chargement-déchargement complexes.

V.2 Modélisation du comportement viscoélastique et viscoplastique

Chailleux et Davies [90] ont développé un modèle permettant de prévoir le comportement viscoélastique et viscoplastique des fibres *Twaron*.

En se basant sur les mécanismes de déformation moléculaire étudiés par Northolt *et al.* [36, 37, 65, 91] abordés dans la partie précédente, les auteurs considèrent que la déformation totale, $\varepsilon(t,\sigma)$, résulte d'une composante réversible, $\varepsilon_{nlve}(t)$, liée au comportement viscoélastique non-linéaire, et d'une composante non-réversible viscoplastique, $\varepsilon_{vp}(t)$, telle que :

$$\varepsilon(t,\sigma) = \varepsilon_{nlve}(t) + \varepsilon_{vp}(t) \quad (10)$$

La composante viscoélastique des fibres aramides est exprimée à partir de l'équation développée par Schapery [92, 93], basée sur des hypothèses thermodynamiques. Pour un chargement uniaxial en conditions isothermes, celle-ci peut s'écrire :

$$\varepsilon_{nlve} = g_0(\sigma)D_0\sigma + g_1(\sigma)\int_0^t \Delta D(\Phi(t)-\Phi(\tau))\frac{d(g_2(\sigma)\sigma)}{d\tau}d\tau \quad (11)$$

avec D_0 et $\Delta D(\Phi)$ les complaisances de fluage instantanées et transitoires. $\Phi(t)$ et $\Phi(\tau)$ sont les temps réduits définis tels que :

$$\Phi(t) = \int_0^t \frac{dt'}{a_\sigma} \text{ et } \Phi(\tau) = \int_0^\tau \frac{dt'}{a_\sigma} \quad (12)$$

où a_σ est le facteur d'accélération. Ce facteur décrit le couplage entre la contrainte et le temps pour le comportement de la complaisance de fluage. Les paramètres g_0, g_1, g_2 et a_σ dépendent de la contrainte et représentent le comportement non-linéaire du matériau. Initialement : $g_0(0) = g_1(0) = g_2(0) = a_\sigma(0) = 1$. Dans ce cas particulier, l'équation correspond au principe de superposition de Boltzmann et décrit un comportement viscoélastique linéaire.

La composante viscoplastique est, quant à elle, décrite par la fonction de plasticité de Perzyna [94]. Dans leur modèle, Chailleux et Davies considèrent qu'une déformation viscoplastique ne se produit que lorsque la contrainte dépasse une valeur caractéristique, σ_y. La déformation viscoplastique est donc fonction de la contrainte appliquée et du temps : $P(\sigma,t)$. Les auteurs considèrent que pour des chargements successifs $\sigma_1(t_1)$, $\sigma_2(t_2)$, …, $\sigma_i(t_1)$, …, $\sigma_n(t_n)$, la déformation viscoplastique s'accumule quand $\sigma_i \geq \sigma_y$ et que l'incrément $\Delta\varepsilon^i_p$ de la déformation viscoplastique résultant de la contrainte σ_i appliquée pendant $\Delta t_i = t_{i+1} - t_i$ peut être exprimé ainsi :

$$\Delta\varepsilon^i_p = [P(\sigma_i, t_{i+1}) - P(\sigma_i, t_i)] + [P(\sigma_i, 0) - P(\sigma_y, 0)] \quad (13)$$

Les auteurs obtiennent alors :

$$\varepsilon_{vp}(t) = \varepsilon_{vp}^{n} = \sum_{i=1}^{n} \phi\left\{[P(\sigma_i, t_{i+1}) - P(\sigma_i, t_i)] + [P(\sigma_i, 0) - P(\sigma_y, 0)]\right\} \quad (14)$$

$$\text{avec } \phi = \begin{cases} 0 & si\ \sigma < \sigma_y \\ 1 & si\ \sigma \geq \sigma_y \end{cases}$$

La contrainte d'écoulement σ_y est définie telle que $\sigma_y = \max_{i=1}^{n}(\sigma_i)$.

La déformation en fluage, correspondant à une charge $\sigma = \sigma_c$ appliquée entre t = 0 et t = t_1, peut être écrite comme suit :

$$\varepsilon_c(t) = g_0 D_0 \sigma_c + g_1 g_2 \sigma_c \Delta D\left(\frac{t}{a_\sigma}\right) + P(\sigma_c, t) \quad (15)$$

La déformation en recouvrance pour σ = 0 pour t > t_1 peut être exprimée telle que :

$$\varepsilon_r(t) = g_2 \sigma_c \left(\Delta D\left(\frac{t_1}{a_\sigma} + t - t_1\right) - \Delta D(t - t_1)\right) + P(\sigma_c, t_1) \quad (16)$$

Pour éliminer la déformation résiduelle $P(\sigma_c, t)$ de l'expression de la recouvrance, la relation utilisée par Lai et Bakker [95], $\varepsilon_{cr} = \varepsilon_c(t_1) - \varepsilon_r(t)$ est appliquée :

$$\varepsilon_{cr}(t) = g_0 D_0 \sigma_c + g_2 \sigma \left[g_1 \Delta D\left(\frac{t_1}{a_\sigma}\right) + \Delta D(t - t_1) - \Delta D\left(\frac{t_1}{a_\sigma} + t - t_1\right)\right] \quad (17)$$

Comme la déformation en fluage suit une loi de type logarithmique avec le temps [89, 91], la complaisance instantanée peut être exprimée telle que $\Delta D(t) = D_1 \log_{10}(t+1)$. D_1 correspond au taux de déformation en fluage. La fonction de plasticité est aussi choisie de façon à ce qu'elle présente une réponse logarithmique $P(\sigma_c, t) = \sigma(p + D_p \log_{10}(t+1))$ avec p la composante instantanée de la déformation irréversible et D_p le taux de déformation plastique.

On peut donc écrire :

$$\varepsilon_c(t) = g_0 D_0 \sigma_c + g_1 g_2 \sigma_c D_1 \log_{10}\left(\frac{t}{a_\sigma} + 1\right) + \sigma_c(p + D_p \log_{10}(t+1)) \quad (18)$$

$$\varepsilon_{cr}(t) = g_0 D_0 \sigma_c + g_2 D_1 \sigma_c \left[g_1 \log_{10}\left(\frac{t}{a_\sigma} + 1\right) + \log_{10}(t - t_1 + 1) - \log_{10}\left(\frac{t_1}{a_\sigma} + t - t_1 + 1\right)\right] \quad (19)$$

Les auteurs ont alors suivi la déformation d'une mèche de fibres *Twaron 1000* au cours de cycles de fluage-recouvrance à six niveaux de charge croissants jusqu'à 50% de la charge à la rupture. Ils ont ainsi pu identifier les paramètres de viscoélasticité aux différents niveaux de charge en ajustant les courbes théoriques aux données expérimentales de $\varepsilon_c(t)$ et de $\varepsilon_{cr}(t)$.

Cette méthode permet de modéliser la déformation de fibres *Twaron 1000* soumises à un cycle de charge-décharge complexe. Les auteurs montrent que la courbe théorique présente une corrélation satisfaisante avec les données expérimentales (Figure 47).

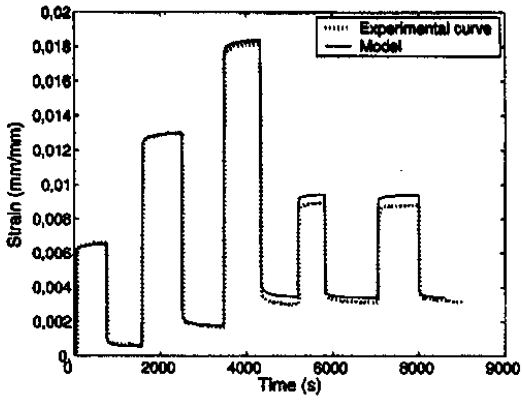


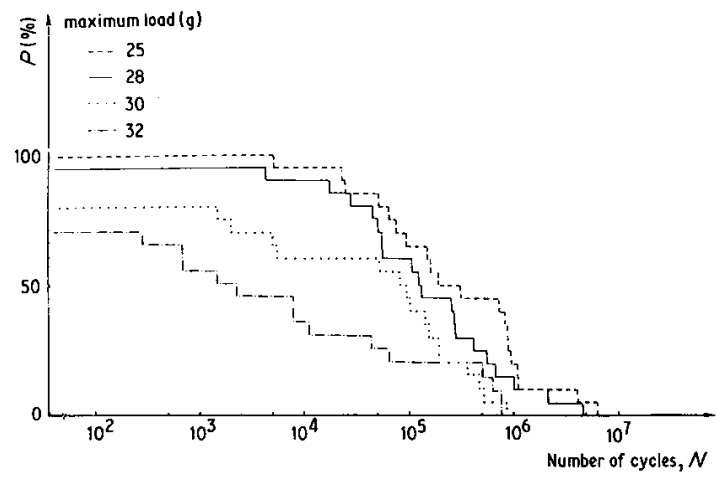
Figure 47 : Comparaison de la déformation déterminée expérimentalement à la déformation prédite par le modèle [90]

L'utilisation des câbles et cordages à applications maritimes requiert également une connaissance de leur comportement en fatigue en tension, en compression et en flexion cyclique. Bien que ce type de sollicitations ne fasse pas spécifiquement l'objet de notre étude, nous les aborderons brièvement dans la partie suivante.

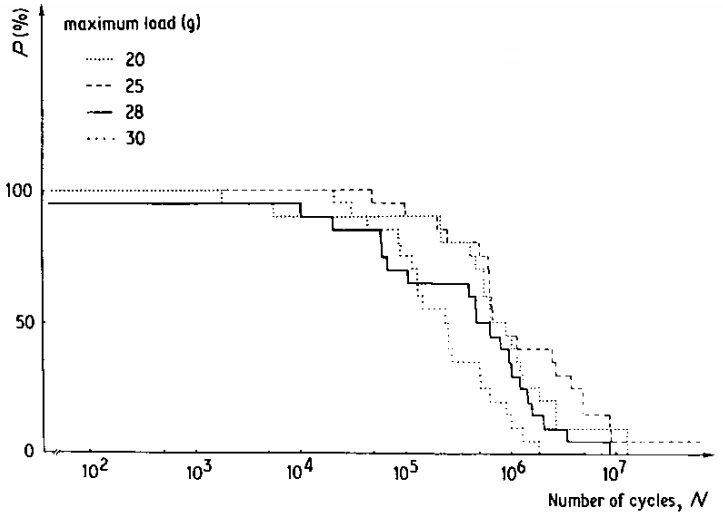
V.3 Fatigue et chargements cycliques

V.3.1 Fatigue en tension cyclique

Lafitte et Bunsell [96] ont réalisé des tests de fatigue mécanique sur des fibres unitaires de *Kevlar 29,* jusqu'à 90% de la charge à la rupture, à une fréquence de 50 Hz et à 20°C. Deux types d'essais ont été considérés : pour les premiers essais, l'amplitude de charge est maintenue constante, mais la charge maximale varie ; pour les seconds, la charge maximale est constante, mais l'amplitude de charge varie. La durée de vie des fibres *Kevlar 29* soumises à un chargement cyclique à différents niveaux de charge maximale et à deux amplitudes de charge est présentée en Figure 48.



(a)



(b)

Figure 48 : Durée de vie de fibres Kevlar 29 soumises à une charge cyclique (de fréquence 50 Hz) à différentes charges maximales appliquées, à 20°C, (a) pour une amplitude de 12,5 g et (b) pour une amplitude de 10 g. P(%) représente le nombre de fibres testées intactes. [96]

D'après la Figure 48, la durée de vie des fibres diminue lorsque la charge maximale augmente, pour une même amplitude de charge. De même, il apparaît que la durée de vie des fibres diminue lorsque l'amplitude de charge augmente. Lafitte et Bunsell ont montré qu'en fonction de la charge maximale et de l'amplitude de charge des essais de fatigue, la durée de vie moyenne des fibres pouvait être supérieure ou inférieure à celle des fibres soumises à un chargement statique. Les auteurs ont ainsi distingué deux types de rupture : la rupture en fatigue et la rupture en fluage. La Figure 49 présente les deux domaines de rupture mécanique. Les points situés au-dessus de la ligne de rupture en fluage correspondent aux tests cycliques qui donnent des durées de vie plus longues qu'un test de fluage dont la charge est égale à la charge maximale du test cyclique. Les points en-dessous de cette ligne correspondent à une rupture accélérée à cause du chargement cyclique et peut donc être appelée « rupture en fatigue ». Dans tous les cas, les auteurs indiquent que les faciès de rupture observés sont identiques aux faciès de rupture en traction.

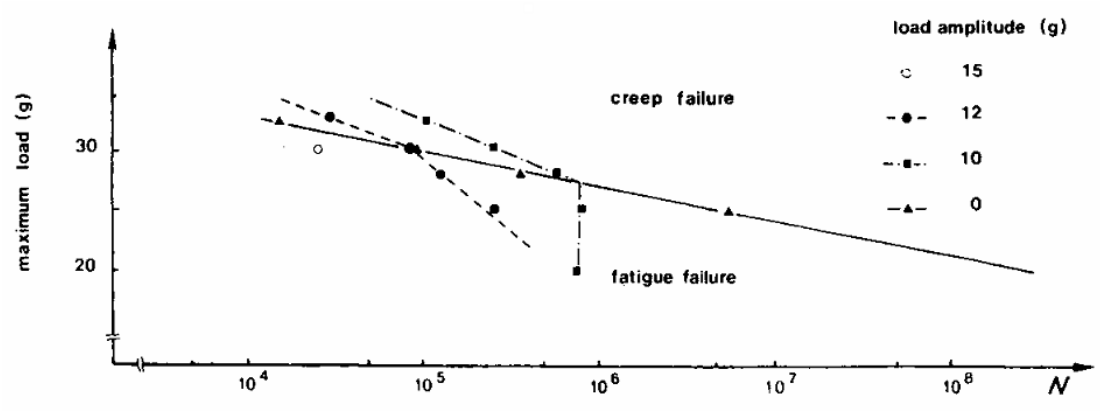


Figure 49 : Effets de l'amplitude de charge et de la charge maximale appliquée sur la durée de vie de fibres Kevlar 29. La ligne en traits pleins représente la rupture en fluage à des temps d'essais équivalents [96]

Dans une étude antérieure, Bunsell [42] s'est intéressé au comportement en fatigue en tension cyclique des fibres *Kevlar 49.* Ses résultats ont révélé que, tout comme pour les fibres *Kevlar 29*, la duré de vie en fatigue des fibres *Kevlar 49* diminue à mesure que l'amplitude de charge appliquée augmente.

D'autre part, Lafitte [56] s'est intéressée à l'évolution du module élastique d'une fibre *Kevlar 29* soumise à une sollicitation cyclique en tension-tension à différents niveaux de charge maximale et amplitudes de charge. Comme illustré en Figure 50, le module augmente d'abord rapidement au cours des dix premiers cycles, puis tend à se stabiliser ensuite, quelles que soient les conditions de chargement. L'auteur indique que le comportement de la fibre est similaire dans les trois cas de chargement étudiés et semble indépendant de l'amplitude et de la charge maximale. Cependant, Lafitte constate une augmentation du module plus importante pour les charges maximales plus élevées.

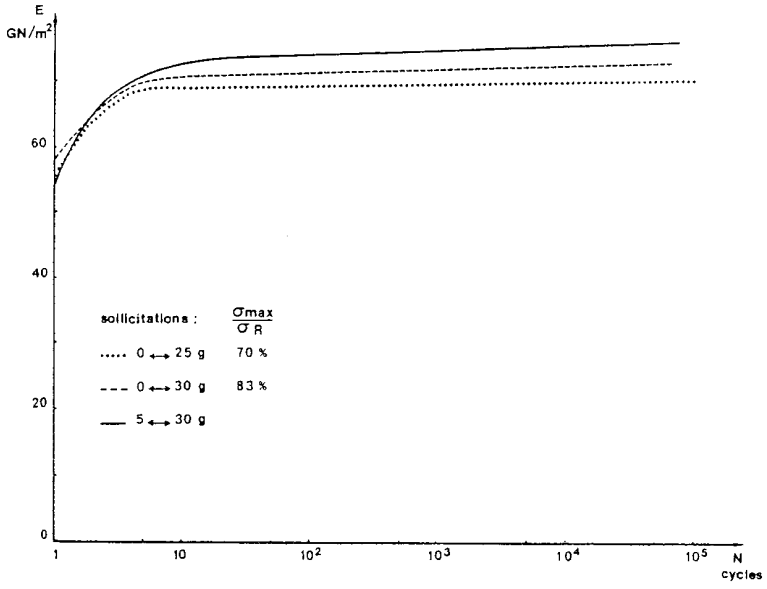


Figure 50 : Évolution du module au cours d'une sollicitation cyclique tension-tension de fibres de Kevlar 29 [56]

De même, Ferreira [41] a étudié l'évolution de la rigidité de fibres unitaires de *Kevlar 29* et de *Technora* soumises à des essais de fatigue en tension-tension avec une charge maximale de 20 cN (soit environ 68% de la charge à la rupture). Après chaque chargement les fibres subissent une décharge jusqu'à 2 cN. L'auteur fait remarquer qu'après 10 cycles, la courbe de traction des fibres *Kevlar 29* garde la même allure qu'avant l'essai de fatigue : celle-ci présente deux pentes distinctes caractérisées par les modules E_0 (dans la première partie de la courbe) et E_1 (dans la deuxième partie de la courbe). Les résultats révèlent cependant une augmentation des modules d'environ 20% que l'auteur explique par l'orientation et le glissement des cristallites lors de la fatigue. Après 20 à 40 cycles, Ferreira rapporte que la courbe de traction comporte désormais 3 pentes. La troisième pente est semblable à la première et inférieure à la deuxième. L'auteur interprète cette troisième pente comme la conséquence de « micro ruptures » observées par microscopie optique. Après 80 cycles, l'auteur distingue toujours une troisième pente qui est cette fois inférieure à la première. Ceci manifeste, d'après l'auteur, la présence de ruptures plus importantes dans la structure interne. Cette diminution de E_2 est plus conséquente après 200 cycles et les ruptures sont donc, d'après Ferreira, plus importantes. Pour les fibres *Technora*, Ferreira rapporte que quel que soit le nombre de cycles effectués, les courbes contrainte-déformation obtenues après les essais de fatigue présentent deux pentes. L'auteur distingue donc deux modules : E_0 dans la première partie de la courbe et E_1 dans la deuxième partie de la courbe. E_0 évolue peu après les cycles tension-tension, alors que E_1 augmente légèrement.

V.3.2 Fatigue en compression cyclique

Des études de fatigue en compression ont également été réalisées. Par exemple, Deteresa *et al*. [54] ont rapporté l'évolution de la résistance mécanique de fibres *Kevlar 49* soumises à des essais de fatigue en compression axiale, à différentes amplitudes de déformations. Ainsi, après 100 cycles à 1,2% de déformation en compression, les auteurs constatent une perte de résistance mécanique en traction de 10% seulement.

Intéressons-nous désormais à la durée de vie des fibres aramides soumises à de la fatigue en flexion cyclique.

V.3.3 Fatigue en flexion cyclique

Il a été montré par de nombreux auteurs que la durée de vie des cordages et des fibres unitaires en flexion dépend de nombreux paramètres dont :

- le rapport diamètre des poulies sur diamètre des cordages [41],
- la nature et le nombre de poulies [41],
- la charge appliquée [41, 86],
- la structure du cordage [41, 86, 97],
- la proportion et la nature de l'ensimage [86, 97, 98],
- la présence d'une « couverture » (ou gainage) [41, 86],
- l'humidité et la température [86, 97], etc.

L'influence de ces paramètres ne sera cependant pas détaillée de façon exhaustive, la fatigue en flexion ne faisant pas spécifiquement l'objet de notre étude. Notons toutefois qu'un ensimage (lubrifiant ou élastomère) peut être appliqué en surface pour améliorer la durée de vie en fatigue en flexion des câbles synthétiques en limitant l'abrasion entre fibres [21, 86, 97, 98]. A titre d'exemple, Moraes D'Almeida *et al.* [98] ont étudié l'influence de l'imprégnation d'une résine polyuréthane (4% massique) sur le comportement en fatigue en flexion de câbles tressés de *Kevlar 29*. Leurs résultats révèlent que le polyuréthane améliore notablement les propriétés en fatigue : par exemple, pour une charge représentant ~40% de la contrainte à la rupture, la durée de vie des fibres imprégnées est environ 4 fois supérieure à celle des fibres non-imprégnées. Les auteurs expliquent que l'imprégnation de polyuréthane limite l'abrasion interne des filaments lorsqu'ils sont soumis à des pressions internes. De même, Horn *et al.* [86] rapportent que l'imprégnation d'un câble à filaments parallèles avec une résine néoprène améliore la durée de vie en fatigue en flexion d'un facteur 4 environ.

A titre comparatif, Ferreira [41] rapporte que la durée de vie en fatigue en flexion des câbles torsadés à base de fibres *Technora* est sept fois plus importante que celle des câbles torsadés à base de fibres *Kevlar 49*, pour une charge à la rupture d'environ 19% et 18% respectivement. De même, Petrina [99] a noté que la durée de vie en fatigue en flexion des cordages tressés à base de fibres *Technora* est cinq fois supérieure à celle des cordages tressés à base de fibres *Kevlar 29*, à 25% de la charge à la rupture.

VI. Conclusion

Cette étude bibliographique a permis de montrer que les performances mécaniques et la résistance chimique des fibres aramides semblent intimement liées à leur structure moléculaire, à leur microstructure et à leur morphologie. Ainsi, les caractéristiques structurales (orientation des cristallites, taille des cristallites et perfection cristalline) et les caractéristiques physico-chimiques (taille des chaînes polymères) peuvent être corrélées aux propriétés mécaniques en traction.

L'évolution de ces caractéristiques en milieu humide a également fait l'objet de quelques études. Ainsi, il a été établi que l'hydrolyse des chaînes polymères (qui conduit à une diminution de la taille des chaînes) induit une diminution de la résistance mécanique. Cependant, les études de « durabilité » ont été réalisées en atmosphère saturée ou dans des milieux très agressifs, à haute température, et bien souvent sur des temps très courts. Par ailleurs, seulement quelques résultats sur la conservation des propriétés mécaniques dans l'eau de mer ont été rapportés. L'ensemble de ces études donnent des indications quant à la stabilité des fibres aramides dans différents milieux humides, mais ne peut en aucun cas permettre de justifier ou non l'utilisation des fibres aramides dans les géotextiles pour le renforcement des sols modérément basiques (pH9-pH11) et dans les câbles et cordages à applications maritimes. Ainsi, il apparait qu'une étude de durabilité dans ces environnements spécifiques semble être nécessaire. De même, la connaissance du comportement en fluage des fibres aramides parait indispensable à l'optimisation du dimensionnement des géotextiles et des câbles à applications maritimes. Bien que cet aspect ait été largement abordé dans la littérature, l'influence d'un milieu humide et du vieillissement hydrolytique sur la déformation en fluage-recouvrance n'a pas fait l'objet d'études spécifiques.

Au cours de cette étude, nous nous intéresserons donc à l'évolution des caractéristiques physico-chimiques, structurales, morphologiques et physiques en relation avec les propriétés mécaniques en traction de fibres aramides vieillies dans différents milieux. L'objectif sera notamment d'identifier et de mieux comprendre les mécanismes de dégradation mis en jeu et de tenter de donner une estimation de durée de vie dans ces conditions. Cette étude de durabilité sera complétée par l'étude de l'influence de l'eau de mer et du vieillissement hydrolytique sur le comportement viscoélastique et viscoplastique des fibres aramides.

- PARTIE 2 -

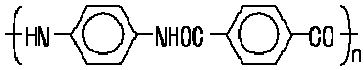
MATERIAUX
&
TECHNIQUES EXPERIMENTALES

MATERIAUX & TECHNIQUES EXPERIMENTALES

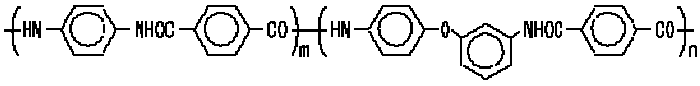
L'objectif de cette partie sera d'abord de présenter les types de fibres aramides étudiées ainsi que les conditions de vieillissement auxquelles elles ont été soumises. Puis les différentes techniques d'analyse et de caractérisation physico-chimiques, structurales, morphologiques et mécaniques seront décrites. Enfin la méthode d'essai utilisée pour modéliser le comportement viscoélastique et viscoplastique des fibres aramides sera présentée.

I. Matériaux

Deux grandes catégories de fibres aramides produites par Teijin Aramid ont été étudiées : les fibres *Twaron*, constituées de poly(p-phénylène téréphtalamide) (PPTA), et les fibres *Technora*, constituées d'un copolymère, à savoir le copoly(p-phénylène/3,4'-diphényl éther téréphtalamide) (Figure 1).



poly(*p*-phenylene terephthalamide) (*Twaron*)



copoly(paraphenylene/3,4'-oxydiphenylene terephthalamide) (*Technora*)

Figure 1: Formule chimique des fibres Twaron et Technora

Parmi les fibres *Twaron*, nous nous sommes intéressés aux fibres *Twaron 1000* et *Twaron 1010* qui sont constituées du même polymère mais qui ont une proportion massique d'ensimage différente : en effet, les fibres *Twaron 1000* comportent 0,6 à 1% massique d'ensimage, alors que les fibres *Twaron 1010* comportent 0,14% massique d'ensimage. Les fibres *Twaron 1000* sont utilisées à la fois dans les câbles à applications maritimes et dans les géotextiles.

De même, parmi les fibres *Technora*, nous avons choisi d'étudier les fibres *Technora T240, Technora T200w et Technora T000. Les fibres Technora T240*, utilisées dans les géotextiles, comportent 2,5% massique d'ensimage. Les fibres *Technora T200w*, utilisées dans les câbles à applications maritimes, comportent 10 à 12% d'un ensimage destiné à améliorer la fatigue en flexion en milieu humide («marine finish »). Enfin, le *Technora T000* ne contient pas d'ensimage. La densité linéique et les propriétés mécaniques en traction des fibres aramides étudiées, fournies par la société Teijin Aramid, sont listées dans le Tableau 1.

Tableau 1 : Densité linéique et propriétés mécaniques des fibres Twaron et Technora

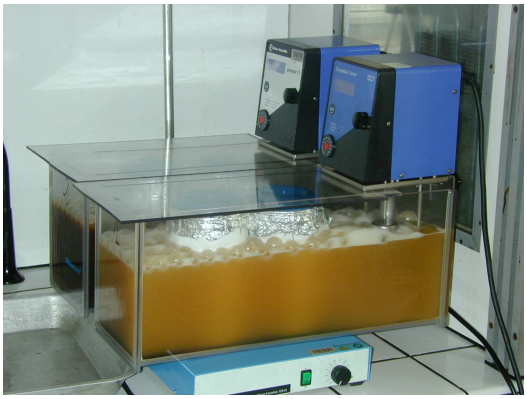
	Densité linéique mesurée (dtex)	Contrainte à la rupture (N)	Ténacité (mN/tex)	Déformation à la rupture (%)	Module tangent* (GPa)
Twaron 1000	1730	350	2023	3,55	71
Technora T240	1670	420	2515	4,8	74
Technora T200w	1875	400	2133	4,8	63

** mesuré entre 300 et 400 mN/tex*

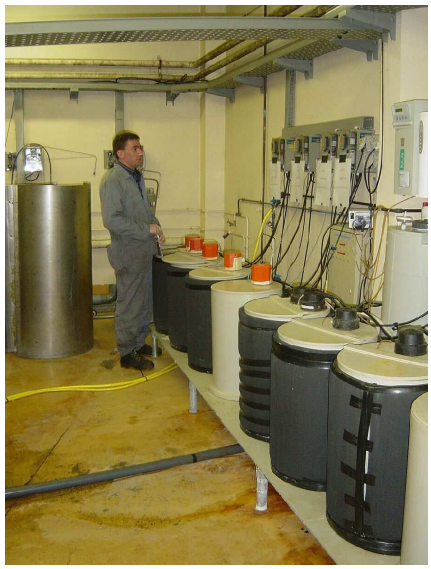
II. Méthodes de vieillissement

Les fibres ont été vieillies dans quatre milieux différents : dans des solutions tampons de Na_2CO_3 à pH9 et pH11, dans l'eau déionisée et dans l'eau de mer. Le pH des solutions tampons a été contrôlé et ajusté toutes les semaines. L'eau déionisée et l'eau de mer ont été brassées et renouvelées en permanence. L'eau déionisée est produite par un système de purification d'eau *Rios*. L'eau de mer naturelle provient directement de l'estuaire de Brest et a été filtrée pour éliminer toute trace d'activité biologique. Le pH de l'eau de mer est compris entre 8 et 8,6 (à 14°C) ; la concentration en sels est comprise entre 32,8 et 33.4 g/L.

Quatre températures ont été considérées pour chaque condition de vieillissement : 20, 40, 60 et 80°C. La variabilité de la température est estimée à ± 2°C. Les vieillissements à pH9 et pH11 ont été réalisés dans des bains thermostatés (Figure 2-(a)), et les vieillissements dans l'eau déionisée et dans l'eau de mer dans des cuves thermostatées (Figure 2-(b)).



(a)



(b)

Figure 2 : (a) solutions tampons à pH9 et pH11 dans les bains thermostatés, (b) cuves thermostatées d'eau douce et d'eau de mer

Par ailleurs, pour évaluer la dégradation par thermo-oxydation, des vieillissements ont été réalisés dans des étuves ventilées sous air à 80 ± 1°C.

Pour s'affranchir de toute dégradation liée aux rayons ultra-violets, les vieillissements ont été effectués à l'abri de la lumière. Les vieillissements ont été poursuivis jusqu'à un an et demi. Les échantillons prélevés ont été stockés à l'air ambiant, à humidité contrôlée (silicagel) et à l'obscurité.

Le Tableau 2 résume les conditions des vieillissements pour chacun des matériaux étudiés.

Tableau 2 : Récapitulatif des conditions de vieillissement

	pH11 (20-80°C)	pH9 (20-80°C)	Eau déionisée (20-80°C)	Eau de mer (20-80°C)	Air (80°C)
Twaron 1000	✓	✓	✓	✓	✓
Twaron 1010	✓	✓			
Technora T240	✓	✓	✓		✓
Technora T200w			✓	✓	✓
Technora T000	✓	✓			

III. Techniques d'analyses et de caractérisations

III.1 Caractérisations physico-chimiques

III.1.1 Spectrométrie Infrarouge à Transformée de Fourier

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet, via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques entre deux atomes, d'identifier les fonctions chimiques en présence.

Ainsi, l'intensité relative des pics caractéristiques des fonctions amides et de l'ensimage a été suivie par IRTF en mode « Attenuated Total Reflectance » (ATR).

Le principe de l'ATR consiste à mettre en contact un cristal (dans notre étude, le diamant) avec l'échantillon à analyser. Le faisceau infrarouge circule dans le cristal. Si l'indice de réfraction du cristal est supérieur à celui de l'échantillon, alors le faisceau subit des réflexions totales au-delà d'un certain angle d'incidence à l'interface échantillon/cristal. En ATR, on travaille donc au-delà de l'angle critique. En réalité une onde, dite onde « évanescente », émerge du cristal et est absorbée par l'échantillon. C'est cette onde qui « produit » le spectre infrarouge observé.

Pour les analyses, un spectromètre *Nicolet impact 410* associé à un dispositif ATR Diamant *Durascope* a été utilisé. Les spectres ont été enregistrés avec une résolution de 2 cm^{-1} et une accumulation de 32 spectres, et traités avec le logiciel *Omnic 3.1*. Les essais ont été réalisés à l'échelle de la mèche et répétés trois fois par prélèvement.

III.1.2 Viscosimétrie capillaire

La viscosimétrie capillaire permet de déterminer la viscosité d'une solution de concentration en polymère connue afin de mettre en évidence d'éventuels phénomènes de coupures de chaînes induits par le vieillissement. Pour ce, un viscosimètre capillaire de type Ubbelohde DIN de Schott Instruments a été utilisé. Deux méthodes ont été mises au point :

- Pour les fibres *Twaron*, la viscosité est calculée à partir de quatre concentrations : 5.10^{-4} g/mL, 10^{-3} g/mL, $1,5.10^{-3}$ g/mL et 2.10^{-3} g/mL. Les fibres sont préalablement dissoutes dans l'acide sulfurique concentré à 96% pendant 2 heures à 60°C sous agitation. Au-dessus de cette température, des dégradations de chaînes dans l'acide sulfurique peuvent se produire [1, 2]. La solution homogène obtenue est ensuite versée dans le viscosimètre préalablement rincé avec de l'acide sulfurique à 96% et avec la solution à analyser, et laissée à 25°C pendant une dizaine de minutes. Le temps d'écoulement de la solution dans le capillaire est alors mesuré 3 fois avec la même solution. Les viscosités inhérentes et réduites calculées sont extrapolées à la concentration de 0 mg/dL. La masse molaire moyenne en masse est alors déterminée à partir de la relation de Mark-Houwink établie pour le PPTA dans l'acide sulfurique concentré à 96% [3] :

$$[\eta] = 8\times10^{-3}\,M^{1.09} \quad (1)$$

avec [η] la viscosité extrapolée à C = 0 g/mL.

La dégradation est également évaluée en considérant la viscosité réduite, $\eta_{réduite}$, mesurée à 2.10^{-3} g/mL :

$$\eta_{réduite} = \frac{(t - t_0)}{t_0 C} \quad (2)$$

avec C = 2.10^{-3} g/mL, t le temps d'écoulement de la solution à 2.10^{-3} g/mL, t_0 le temps d'écoulement de la solution d'acide sulfurique à 96%.

- Pour les fibres *Technora*, la viscosité est calculée à partir de trois concentrations comprises entre 3.10^{-4} g/mL et $1,5.10^{-3}$ g/mL. Pour des concentrations supérieures, les temps d'écoulement ne sont pas répétables. Les fibres sont préalablement dissoutes dans l'acide sulfurique à 96% pendant 3 heures à 60°C sous agitation. La solution obtenue comporte des fractions insolubles qui sont récupérées par filtration sur fritté n°2. Les fractions insolubles sont alors placées sous agitation dans l'eau distillée, séchées pendant une nuit à 50°C et pesées. Après filtration, la solution limpide est versée dans le viscosimètre préalablement rincé avec de l'acide sulfurique à 96% et avec la solution à analyser, et laissée à 25°C pendant une dizaine de minutes. Le temps d'écoulement est alors mesuré 6 fois avec la même solution. Les viscosités réduites, calculées pour les solutions de concentration corrigée, sont extrapolées à 0 g/mL.

III.1.3 Chromatographie d'Exclusion Stérique

La Chromatographie d'Exclusion Stérique (SEC), appelée aussi Chromatographie à Perméation de Gel (GPC), est une méthode de chromatographie en phase liquide permettant de séparer et d'identifier des macromolécules en fonction de leur volume hydrodynamique. Elle est notamment utilisée pour évaluer la distribution en masse des chaînes polymères. On utilise pour cela une colonne à phase stationnaire constituée de particules, le plus souvent de forme sphérique, d'un matériau ou d'un gel présentant une structure poreuse.

Le mécanisme d'exclusion stérique est fondé sur l'équilibre thermodynamique entre deux phases, le solvant interstitiel dans le volume mort V_0 et le solvant contenu dans le volume poreux V_p. Si K est le coefficient de partage, le volume d'élution V_e d'une macromolécule est défini par :

$$V_e = V_0 + K\,V_p \quad (3)$$

L'évolution du coefficient de partage K est fonction, d'une part de la taille de la chaîne macromoléculaire et de sa topologie, d'autre part de la distribution de la taille des pores, et a une origine purement entropique.

Ainsi, les grosses molécules, dont le diamètre est supérieur à celui des pores de la phase stationnaire, sont exclues et donc éluées en priorité au niveau du volume mort V_0. En revanche, les petites et moyennes molécules sont éluées plus tardivement, car incluses dans le gel, leur migration est freinée. C'est pourquoi les solutés sont élués dans l'ordre inverse des masses molaires. La Figure 3 illustre le principe de la Chromatographie d'Exclusion Stérique.

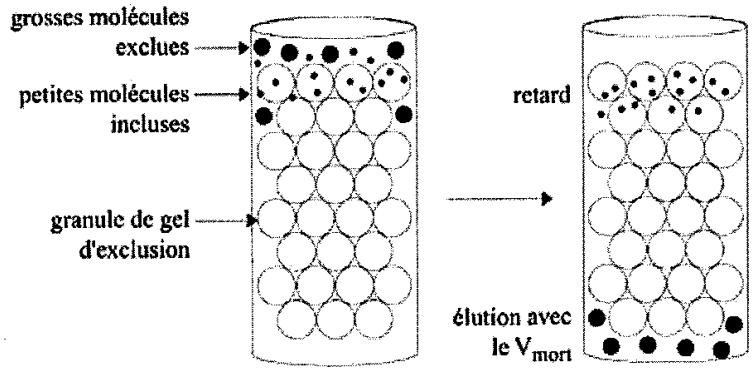


Figure 3 : Schéma du principe de la Chromatographie d'Exclusion Stérique

Ces analyses ont été réalisées pour les fibres *Twaron 1000* chez Teijin Aramid. Les fibres ont été dissoutes dans l'acide sulfurique concentré (1 mg/mL) et la séparation des chaînes polymères a été réalisée au moyen d'une colonne *Zorbax* modifiée (250× 6,2 mm) en utilisant l'acide sulfurique concentré comme phase mobile (0,1 mL/min). Un détecteur UV fonctionnant à 340 nm a été utilisé pour la détection. A partir des chromatogrammes obtenus, les valeurs de M_w (masse molaire moyenne en masse) ont été calculées en utilisant la version 1.1 du logiciel *GPC Cirrus* (Polymer Labs). Des fibres *Twaron 1010* et un trimère d'aramide ont été choisis comme références.

III.1.4 Analyse Thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique est une technique d'analyse thermique permettant de mesurer la quantité et la vitesse de variation de masse d'un échantillon en fonction de la température et du temps. Elle permet d'évaluer toute perte ou gain de masse lorsqu'un matériau se décompose, se déshydrate ou s'oxyde.

La température de décomposition des fibres *Technora* et *Twaron* a été mesurée au moyen d'une thermo-balance *Netzsch STA 409 E*. L'augmentation de la température du four a été programmée à 10°C/min jusqu'à 1150°C. Les analyses ont été effectuées sous air synthétique à un débit de 80 mL/min. Les échantillons, d'environ 25 mg, ont été stockés préalablement en présence de silicagel à température ambiante. Les données ont été traitées avec le logiciel *Proteus Analysis*.

III.1.5 Densimétrie

La méthode de détermination de la densité est fondée sur le principe de la poussée d'Archimède. Les échantillons sont successivement pesés dans l'air et dans le dodécane, dont les masses volumiques sont respectivement ρ_{air} et $\rho_{dodécane}$. Le dispositif de pesée est installé sur une balance *Mettler AE 240* (Figure 4) dont la précision est estimée à ± 0,1 mg. Les échantillons ont été préalablement pesés, séchés 48 heures à 90°C [4] sous vide et stockés à 30°C en présence de silicagel afin de prévenir de toute reprise d'humidité.

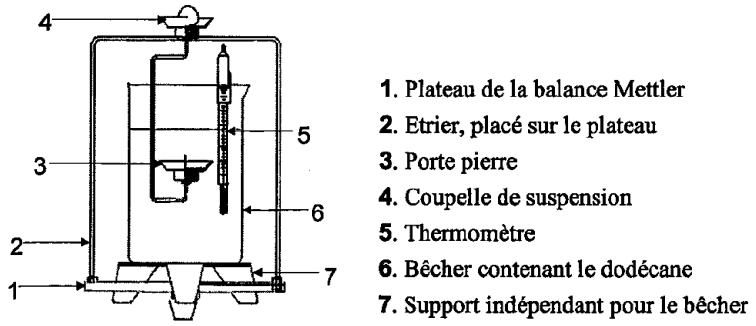


Figure 4 : Dispositif expérimental utilisé pour les mesures de densité

La densité a été mesurée à 20 ± 1°C selon la méthodologie suivante :

- détermination de la masse de l'échantillon dans l'air :

$$M_1 = m_{éch} - V_{éch} \cdot \rho_{air} = V_{éch} \cdot (\rho_{éch} - \rho_{air}) \quad (4)$$

avec $V_{éch}$, le volume de l'échantillon, $m_{éch}$, sa masse et $\rho_{éch}$, sa densité.

- détermination de la masse M_2 de l'échantillon dans le solvant :

$$M_2 = m_{éch} - V_{éch} \cdot \rho_{dodécane} = V_{éch} \cdot (\rho_{éch} - \rho_{dodécane}) \quad (5)$$

La densité des échantillons peut alors être calculée selon la relation suivante :

$$\rho_{éch} = \frac{M_1 \times \rho_{dodécane} - M_2 \times \rho_{air}}{M_1 - M_2} \quad (6)$$

avec $\rho_{dodécane}$ = 0,7487 et ρ_{air} = 6.10^{-4}.

Les densités calculées ont été corrigées en prenant en compte la proportion d'ensimage résiduel et sa densité, afin de déterminer la densité du polymère uniquement. Le détail du calcul est fourni dans l'Annexe 1.

III.2 Caractérisation morphologique : Microscopie Electronique à Balayage

Des observations microscopiques ont été réalisées au moyen d'un Microscope Electronique à Balayage (MEB) *Philips XL30* en mode Electrons Secondaires (SE), avec une tension d'accélération de 10 à 15 kV et une distance de travail de 10 mm. Le principe du MEB consiste à bombarder le matériau d'électrons primaires incidents, ce qui entraîne l'émission d'électrons secondaires. Les images obtenues en mode Electrons Secondaires résultent d'un contraste topologique de la surface de l'échantillon.

Trois types d'observations ont été réalisés :

- l'état de surface des fibres,
- les sections préalablement attaquées à l'acide sulfurique à 96%,
- les profils de rupture en traction des fibres.

Pour l'observation des sections attaquées à l'acide sulfurique à 96%, les fibres sont, dans un premier temps, disposées parallèlement les unes aux autres et imprégnées de résine époxyde. L'échantillon est ensuite découpé à l'aide d'une micro-tronçonneuse *Struers Accutom-50* perpendiculairement à la section des fibres. Ensuite, la surface de l'échantillon est polie en 5 étapes jusqu'à une taille de grain de 1 µm. Les sections des fibres sont alors observées après immersion dans l'acide sulfurique à 96% à température ambiante, suivie d'un rinçage abondant à l'acétone, puis d'un séchage de 30 minutes à 50°C.

III.3 Caractérisation structurale : Diffraction des Rayons X aux Grands Angles

La structure cristalline des fibres *Twaron* a été étudiée par Diffraction des Rayons X aux Grands Angles.

Les matériaux cristallins peuvent être considérés comme des assemblages de plans réticulaires (Figure 5) de densité atomique plus ou moins élevée. Ces plans sont séparés par des distances caractéristiques notées « d », appelées distances interréticulaires. Les notations de la Figure 5 donnent quelques notions élémentaires concernant l'organisation d'un cristal.

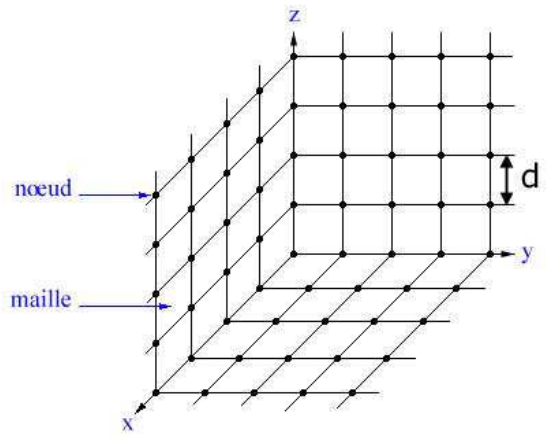


*Figure 5 **:** Organisation tripériodique d'un cristal*

Avec un rayonnement de longueur d'onde suffisamment petite, on peut obtenir des diffractions par les plans réticulaires. Cette réflexion est d'autant plus intense que le plan est dense, c'est-à-dire riche en atomes.

Un faisceau de rayons X incident de longueur d'onde λ comprise entre 0,1 Å (rayons dits durs) et 50 Å (rayons dits mous) n'est réfléchi par une famille de plans (hkl) que s'il rencontre ces plans sous un certain angle θ, dit angle de Bragg, défini par la loi de Wulff-Bragg :

$$\sin\theta = \frac{n\lambda}{2d_{hkl}} \qquad (7)$$

avec λ la longueur d'onde du faisceau de rayons X, d la distance interréticulaire, θ l'angle d'incidence des rayons X et n l'ordre de diffraction.

La Figure 6 représente les phénomènes d'interférences entre les différents ordres de diffraction.

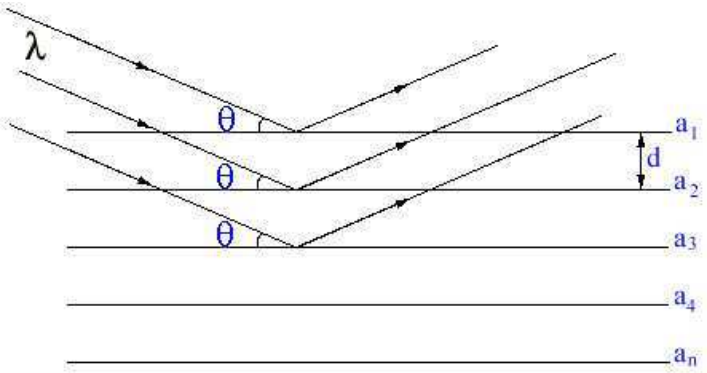


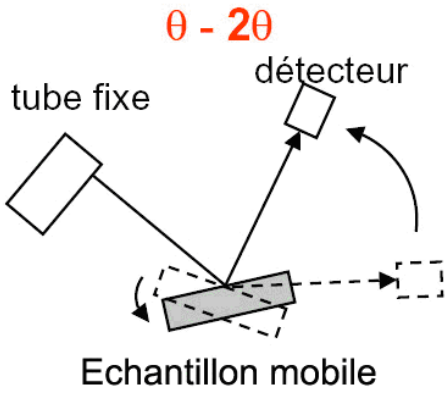
Figure 6 : Principe de la loi de Wulff-Bragg

Deux modes de diffraction ont été considérés dans cette étude : la diffraction équatoriale en mode réflexion (réalisée au LCPC) et la diffraction méridionale en mode transmission (réalisée chez Teijin Aramid). Le premier mode de diffraction permet de mesurer la taille latérale apparente des cristallites, le second mode permet de mesurer la taille longitudinale apparente des cristallites.

III.3.1 Diffraction équatoriale

L'intensité de diffraction équatoriale a été enregistrée en mode réflexion au moyen d'un diffractomètre *Philips PW 1830* en géométrie θ/2θ (Figure 7) équipé d'un compteur proportionnel. Les corrections des diffractogrammes obtenus comprennent un lissage sur 11 points, ainsi que le calcul et la suppression du fond continu.

(a)



(b)

Figure 7 : (a) Diffractomètre Philips PW 1830, (b) Configuration Bragg-Brentano θ-2θ

Les fibres *Twaron 1000* ont été disposées parallèlement sur une plaque en silicium et exposées à des rayonnements CoK_α (λ = 1,79 Å) avec un angle 2θ variant de 4 à 70° (Figure 8). Les pics de diffraction équatoriale ont été déconvolués avec *Origin Pro* en utilisant une fonction de Pearson VII symétrique, comme réalisé par Marcellan pour les fibres polyamide 66 [5].

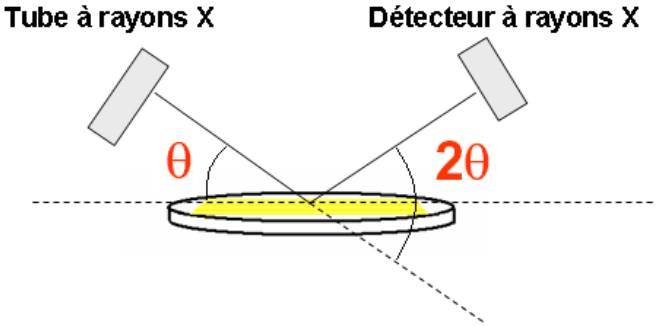


Figure 8 : Schéma du montage diffractométrique en position équatoriale. Les fibres Twaron sont représentées en jaune.

La taille apparente latérale des cristallites dans les directions normales aux plans (110) et (200) a été déterminée en mesurant la largeur à mi-hauteur des pics résolus, puis en utilisant la formule de Scherrer [6]:

$$\overline{L}_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta_0 \cos\theta} \quad (8)$$

avec $\overline{L}_{hkl}$ la taille moyenne des cristallites dans la direction perpendiculaire aux plans (hkl), λ la longueur d'onde du rayonnement, β_0 la largeur à mi-hauteur des pics résolus exprimée en radians et K une constante fixée à 0,9.

Notons, comme rappelé par Yang [7], que la taille apparente des cristallites est une grandeur qui n'est liée qu'empiriquement à la taille réelle des cristallites, à leur forme, à la proportion en défauts cristallins et au taux de cristallinité.

III.3.2 Diffraction méridionale

L'intensité de diffraction méridionale a été enregistrée en mode transmission au moyen d'un diffractomètre *Bruker D8* en géométrie θ/2θ équipé d'un système optique permettant d'obtenir un faisceau de Rayons X parallèle et monochromatique. Ce système est constitué d'un miroir de Göbel focalisant de 60 nm produisant un rayonnement CuK_α (λ = 1,54Å) et de fentes de Soller de 0,12° (angle de divergence). Le diffractomètre est muni d'un détecteur à scintillation et d'un chargeur automatique permettant de stocker plusieurs échantillons. Les fibres *Twaron 1000* enroulées parallèlement les unes aux autres sur un cadre métallique ont été exposées à des rayonnements CuK_α avec un angle 2θ variant de 6 à 50° (Figure 9). Les pics de diffraction méridionale ont été déconvolués en utilisant une fonction de Pearson VII aymétrique.

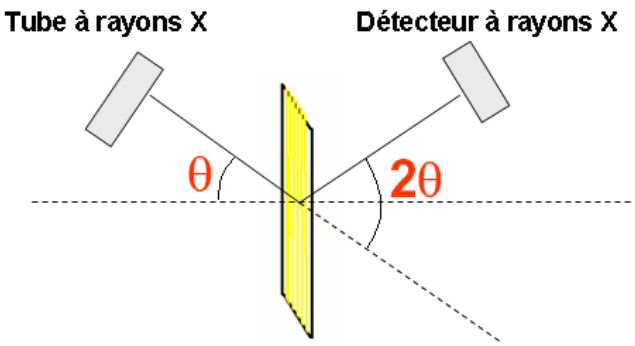


Figure 9 : Schéma du montage diffractométrique en position méridionale. Les fibres Twaron sont représentées en jaune.

La taille apparente longitudinale des cristallites dans les directions normales aux plans (002) et (004) a également été déterminée à partir de la formule de Scherrer (8) en mesurant la largeur à mi-hauteur des pics résolus. Pour la diffraction méridionale, l'élargissement instrumental des pics de diffraction a été pris en compte dans l'équation de Scherrer.

III.4 Caractérisations mécaniques

III.4.1 Essais de traction

III.4.1.1 Sur fibres unitaires

Les essais de traction ont été réalisés à l'échelle de la fibre unitaire, au moyen d'une machine de traction *Zwick 1474* munie d'une cellule de 5 N étalonnées annuellement. Les données ont été traitées avec le logiciel *TestXpert*. La longueur initiale a été fixée à 80 mm environ et la vitesse de déformation à 8 mm/min. Les essais ont été réalisés à 20 ± 1°C. L'incertitude élargie de la cellule de 5 N calculée pour une charge de 0,5 N est de 0,09% ; l'incertitude élargie de l'extensomètre calculée pour un allongement de 5 mm est de 0,06%. Pour s'affranchir des risques liés au glissement des fibres dans les mors, les extrémités des fibres ont été immergées dans une résine époxyde déposée sur 2 bouts d'aluminium, de sorte à garantir un serrage suffisant au niveau des mors après réticulation de la résine. Le diamètre des fibres, environ 12 µm en moyenne, a été mesuré avec une précision de ± 0,1 µm avant chaque essai au moyen d'un micromètre laser *Mitutoyo LSM-500S* (Figure 10) fixé à la machine de traction. Une quinzaine d'essais valides a été considérée pour chaque échantillon. Un essai est considéré comme valide lorsque la rupture se produit sur la longueur de la fibre testée, et non au niveau des extrémités. Le module de traction a été mesuré entre 0,3 et 0,6% de déformation.

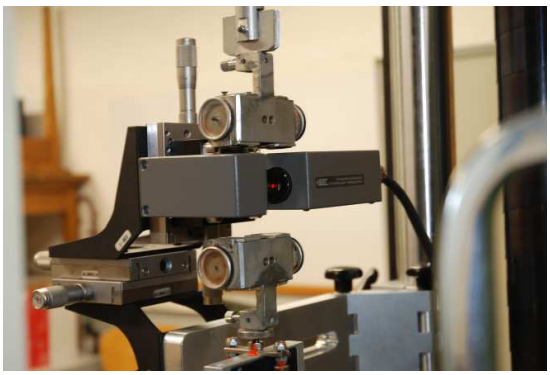


Figure 10 : Mors de traction avec la tête de micromètre laser Mitutoyo LSM-500S montée directement sur un montant de la machine de traction. Le faisceau laser est ajusté perpendiculairement à la fibre (qui est en position verticale) au moyen d'un système de vis micrométrique permettant de contrôler la position de la tête du micromètre laser dans les 3 dimensions.

III.4.1.2 Sur mèches

Les essais de traction ont également été réalisés à l'échelle de la mèche au moyen d'une machine de traction *Instron 5566* munie d'une cellule de 500 N (Figure 11). Les données ont été traitées avec le logiciel *Merlin*. La longueur initiale (longueur mesurée entre les mors) a été fixée à 500 mm environ et la vitesse de déformation à 50 mm/min. Les essais ont été réalisés en atmosphère contrôlée à 50 ± 5% d'humidité relative et à 20 ± 2°C.

Figure 11 : Machine de traction Instron 5566

III.4.2 Essais d'abrasion

Pour tester la résistance en abrasion de mèches de fibres aramides, des essais d'abrasion « yarn-on-yarn » ont été réalisés selon la norme CI 1503-00 [8].

Le schéma du dispositif est présenté en Figure 12.

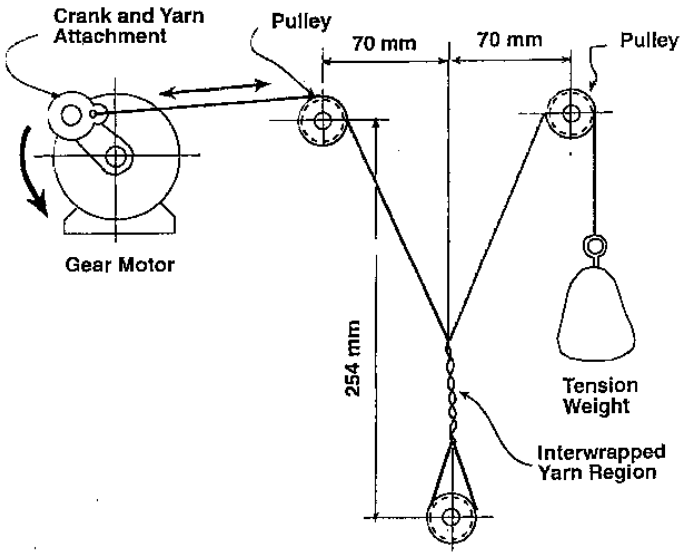


Figure 12 : Dispositif utilisé pour tester la résistance des fibres en abrasion « yarn-on-yarn », d'après la norme CI 1503-00

Des « cycles d'abrasion » (un cycle = un tour de vilebrequin) ont été réalisés dans l'air, dans l'eau douce et dans l'eau de mer à température ambiante. Chaque échantillon a été testé jusqu'à 9 fois à 4 charges différentes comprises entre 140 et 590 g (soit entre 0,4 et 2,3% de la charge à la rupture).

III.4.3 Nanoindentation

III.4.3.1 Préparation des échantillons

Il a été montré que la préparation des échantillons pour la nanoindentation était de première importance. En effet, les résultats obtenus ne sont fiables que si les indentations réalisées sont significativement plus profondes que la topographie de l'échantillon [9]. C'est pourquoi les essais de nanoindentation ont été réalisés après un polissage fin (jusqu'à une taille de grain de 1 μm) de la surface des sections de fibres enrobées de résine époxyde.

III.4.3.2 Essais de nanoindentation

Les essais de nanoindentation consistent à mettre en contact un "indenteur" avec la surface d'un échantillon et d'évaluer sa pénétration à charge ou profondeur spécifique.

La Figure 13 présente (a) une courbe « charge-pénétration » typique et (b) une illustration du processus de déchargement indiquant les paramètres qui caractérisent la géométrie du contact [10]. Dans ce cas, la profondeur de pénétration est le déplacement à l'intérieur de l'échantillon à partir de sa surface. Les méthodes de calcul du module élastique et de la dureté de l'échantillon sont basées sur les travaux d'Oliver *et al.* [11].

A partir de la courbe charge-pénétration, on peut déduire le déplacement maximal $h_{\max}$, la charge maximale sur l'échantillon $P_{\max}$ et la rigidité de contact S. S représente la pente de la tangente de la courbe de déchargement pour le plus haut niveau de charge. La profondeur de contact h_c est liée au comportement en déformation du matériau et à la forme de l'indenteur. En effet, $h_c = h_{\max} - h_S$, comme illustré en Figure 13 :

$$h_c = h_{\max} - \varepsilon \frac{P_{\max}}{S} \quad (9)$$

avec ε une constante qui dépend de la géométrie de l'indenteur (0,72 pour un indenteur Berkovitch).

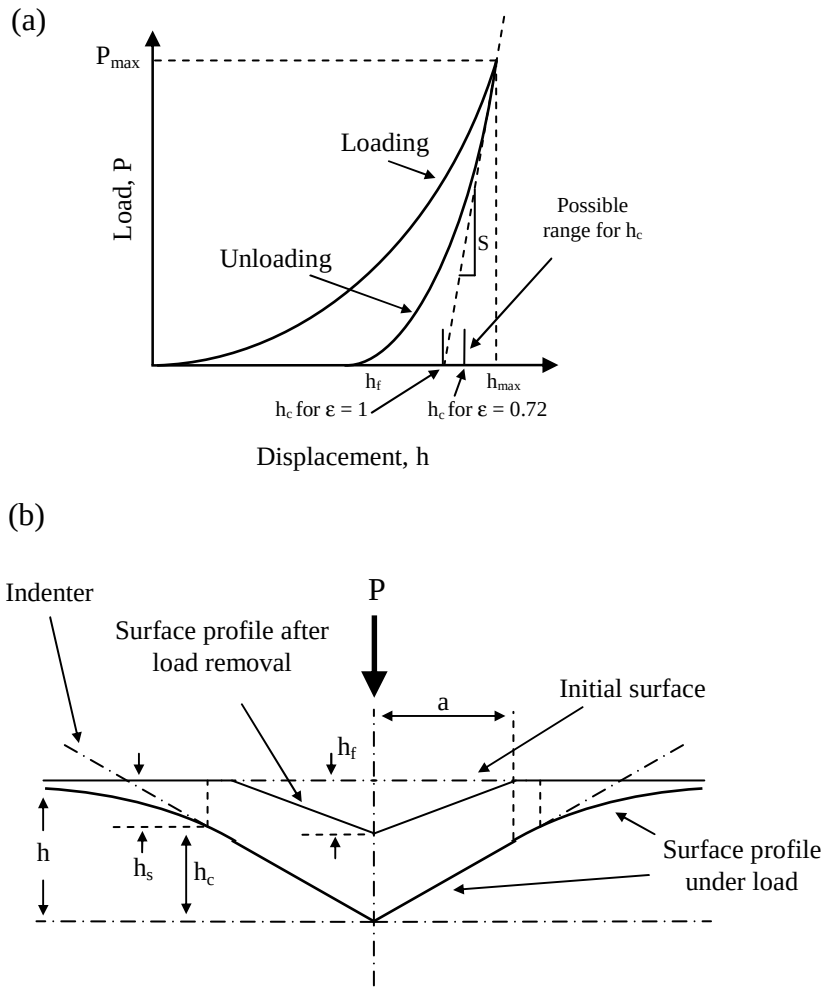


Figure 13 : (a) Courbe "charge-pénétration" typique, (b) et illustration du processus de déchargement présentant les paramètres qui caractérisent la géométrie du contact

Pour un indenteur Berkovitch parfaitement « acéré », la surface de projection A peut être calculée à partie de l'équation (10) suivante :

$$A = 24.56\, h_c^2 \quad (10)$$

La dureté est, quant à elle, définie comme la charge d'indentation sur la surface de projection, comme explicité par l'équation (11) :

$$H = \frac{P_{\max}}{A} \quad (11)$$

Le module élastique réduit, E_r, peut être calculé à partir de l'équation (12) :

$$S = 2\alpha E_r = \frac{2\beta}{\sqrt{\pi}} E_r \sqrt{A} \quad (12)$$

avec α le rayon de contact et β une constante qui dépend de la géométrie de l'indenteur (1,034 pour un indenteur Berkovitch).

Le module élastique réduit, E_r, prend en considération à la fois la déformation de l'indenteur et la déformation de l'échantillon tel que :

$$\frac{1}{E_r} = \frac{\left(1-\nu^2\right)}{E} + \frac{\left(1-\nu_i^2\right)}{E_i} \quad (13)$$

Dans l'équation (13), E_i (=1140 GPa) et ν_i (=0,07) représentent le module élastique et le coefficient de Poisson de l'indenteur, E et ν le module élastique et le coefficient de Poisson de l'échantillon.

Les essais de nanoindentation ont été réalisés au moyen d'un système de nanoindentation commercial (*Nanoindenter XP*, MTS Nano Instruments) à température ambiante (23 ± 1°C) avec une technique de mesure continue de la dureté (CSM). Dans cette technique, une force oscillante à fréquence et à amplitude contrôlées est superposée à la force nominale appliquée. Le matériau, qui est en contact avec la force oscillante, répond avec une phase et une amplitude de déplacement spécifique.

Un indenteur constitué d'un diamant de forme pyramidale à 3 côtés (indenteur Berkovitch) a été utilisé. La fonction « surface » utilisée pour calculer la surface de contact A_c à partir de la profondeur de contact h_c a préalablement été calibrée en utilisant un échantillon étalon.

Le système de nanoindentation est couplé avec un microscope optique afin de contrôler la surface de l'échantillon. Les coordonnées précises de la position de l'indenteur sont déterminées en temps réel par observation microscopique.

La vitesse de déformation lors du chargement a été fixée à 0.05 s^{-1}. Pour de mêmes conditions de chargement, Une amplitude de 3 nm et une fréquence de 70 Hz ont été choisies. Les essais de nanoindentation ont été réalisés en considérant la séquence suivante : dans un premier temps, une fois que l'indenteur entre en contact avec la surface, celui-ci est enfoncé dans le matériau à une vitesse de déformation de 0.05 s^{-1} jusqu'à une profondeur de 120 nm ; ensuite, la charge maximale est maintenue pendant 60 s; finalement, l'indenteur est retiré de la surface avec la même vitesse de déformation que pour le chargement, jusqu'à ce que la charge atteigne 10% de la charge maximale.

III.4.4 Essais de fluage-recouvrance

Le comportement viscoélastique et viscoplastique des fibres aramides a été caractérisé en réalisant des cycles de fluage-recouvrance à niveaux de charges croissants, dans l'air et dans l'eau de mer, à température ambiante. Les essais ont été réalisés à l'échelle de la mèche sur un « banc de fluage », représenté en Figure 14.

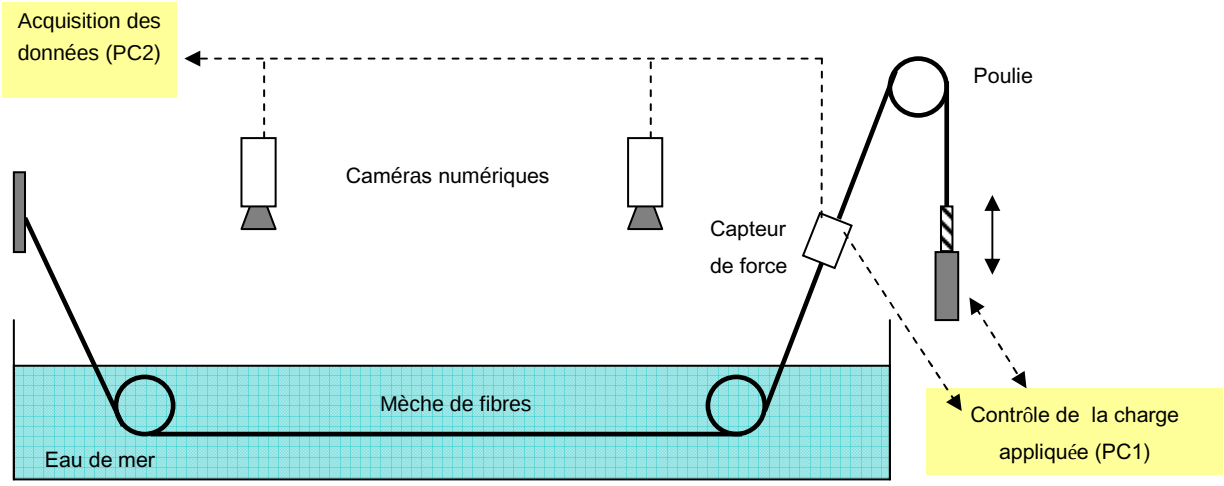


Figure 14 : « Banc de fluage-recouvrance » équipé d'un système de chargement-déchargement avec suivi numérique de la déformation (ici, dans l'eau de mer).

Dans la version initiale, le chargement et le déchargement étaient réalisés manuellement en suspendant des poids à une extrémité de la mèche testée (l'autre extrémité étant fixée à un montant du banc de fluage). Cependant, ce système nécessite des interventions ponctuelles et répétées pendant les 8 heures de l'essai. Un système de chargement automatique a donc été développé : un moteur électrique servo-contrôlé est activé lorsque la charge mesurée par le capteur de force s'éloigne de la charge prédéfinie. Deux caméras numériques ont été disposées au dessus du banc de fluage afin de mesurer en continu le déplacement de deux marqueurs fixés sur une portion centrale de la mèche testée, en fonction de la charge. Les caméras ont été calibrées avant chaque essai pour déterminer le facteur pixel/mm. Un programme de corrélation d'images, développé à l'IFREMER à partir du logiciel *Matlab*^{TM}, permet de transformer le déplacement en déformation en utilisant la longueur initiale mesurée entre les marqueurs (typiquement 1,5 mètre).

Deux types de fibres ont fait l'objet de cette étude : les fibres *Twaron 1000* et les fibres *Technora T200w*. Six niveaux de charges, représentant 17 à 60% de la charge à la rupture ont été choisis : 5, 7, 9, 11, 13 et 15 kg. La durée de chaque période de fluage et de recouvrance a été fixée à 40 minutes. La Figure 15 illustre la séquence de fluage-recouvrance réalisée, en présentant les différents niveaux de charge choisis.

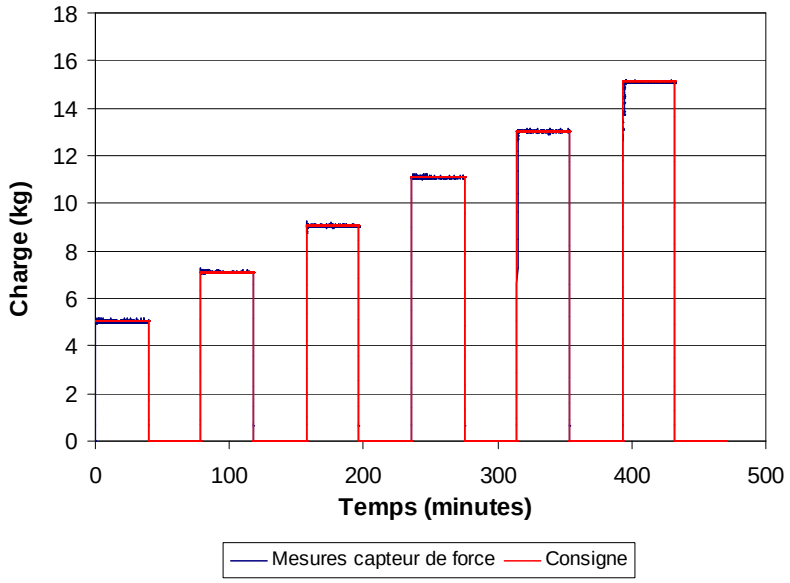


Figure 15 : Séquence de chargement-déchargement choisie pour la caractérisation du comportement viscoélastique et viscoplastique des fibres aramides

Le Tableau 3 récapitule les conditions des essais réalisés.

Tableau 3 : Conditions d'essais de fluage-recouvrance

	Système manuel		Système motorisé	
	Air	Eau de mer	Air	Eau de mer
Twaron 1000 non-vieilli				✓
Twaron 1000 eau de mer, 20°C, 549 jours				✓
Technora T200w non-vieilli	✓	✓		✓
Technora T200w eau de mer, 20°C, 549 jours				✓
Technora T200w eau de mer, 80°C, 549 jours				✓

Les données ont été traitées à partir du logiciel *Identi*, développé par Chailleux et Davies [12]. Plus de détails sur le traitement des données sont fournis dans la publication N°7.

Après avoir décrit les matériaux d'étude, les conditions de vieillissement, et les techniques d'analyse et de caractérisations utilisées, intéressons-nous maintenant aux mécanismes de dégradation mis en jeu dans ces différentes conditions de vieillissement.

- PARTIE 3 -

DEGRADATION HYDROLYTIQUE DES FIBRES ARAMIDES

DEGRADATION HYDROLYTIQUE DES FIBRES ARAMIDES

A. MECANISMES DE DEGRADATION

Cette partie regroupe quatre articles traitant des effets du vieillissement sur les évolutions des caractéristiques des fibres aramides et des conséquences de ces évolutions sur les propriétés mécaniques. Plus précisément pour les fibres *Twaron*, nous avons essayé de déterminer les évolutions macromoléculaires, structurales, physiques et morphologiques induites par le vieillissement et d'estimer l'effet de chaque caractéristique sur les propriétés fonctionnelles. Cette approche multi-échelles a également été adoptée pour les fibres *Technora*.

L'objectif de cette partie est de contribuer à améliorer la compréhension des mécanismes de dégradation mis en jeu dans des conditions environnementales proches des conditions d'utilisation. Ces études apporteront également un premier élément de réponse quant à la stabilité des fibres aramides pour les applications spécifiques que sont les géotextiles et les câbles et cordages à applications maritimes.

DEGRADATION OF ARAMID FIBRES UNDER ALKALINE AND NEUTRAL CONDITIONS: RELATIONS BETWEEN CHEMICAL CHARACTERISTICS AND MECHANICAL PROPERTIES

G. DEROMBISE[1], L. VOUYOVITCH VAN SCHOORS[1], P. DAVIES[2]

[1] *Division for Material Physicochemistry, Laboratoire Central des Ponts et Chaussées, Paris, France*
[2] *Technology Research Department, IFREMER (French Ocean Research Institute), Brest, France*

I. Abstract

Aramid fibres are high performance materials which have been used in various fields such as heat and cut protection, composites, rubber reinforcement, ropes and cables, fabrics (etc.) and are today proposed in geotextiles for alkaline ground reinforcement, as well as in cables for marine applications for a few years. However, there is a lack of experience on the long-term behaviour of aramid fibres in wet and alkaline environments. Aging studies have therefore been performed on *Twaron 1000* fibres under different conditions (sea water, deionised water, pH9 and pH11). Hydrolytic degradation has been evaluated by FTIR and viscosimetry measurements, which have been correlated with tensile tests measurements. The tensile strength follows a logarithmic evolution with aging time, whereas the modulus remains constant. A linear relation between the tensile strength and the reduced viscosity of hydrolytically-aged fibres has been highlighted. Aging indicators have been proposed which allow the hydrolytic degradation to be quantified.

Keywords: aramids, fibres, aging, degradation, hydrolysis

II. Introduction

Twaron 1000 fibres, produced by Teijin Aramid, are high performance fibres based on poly(*p*-phenylene terephthalamide) (PPTA, Figure 1) similar to *Kevlar* fibres [1].

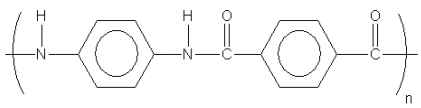


Figure 1: Twaron molecular structure

The high tensile modulus and tensile strength [1-7] of PPTA fibres combined with a good chemical resistance in most organic solvents and aqueous salt solutions [1, 2] and a low density [7] make them an interesting option for civil engineering applications such as geotextiles, as well as for marine uses such as ropes and instrumentation lines.

However, their use in soil reinforcement applications is quite recent [8, 9]. They are being considered as a potential replacement for polyethylene terephthalate geotextiles, which display premature aging in alkaline grounds (lime-treated grounds, or in contact with hardened concrete, etc.) [10]. In marine applications there is greater experience, up to 30 years [2, 11], but there are few published data on aging behaviour [2]. This limited experience raises some important durability issues, particularly for civil engineering structures where the required lifetime may be 100 years.

The PPTA hydrolysis mechanism has been identified and involves a scission of the amide N-C linkage, yielding acid and amine end-functions [12] (Figure 2).

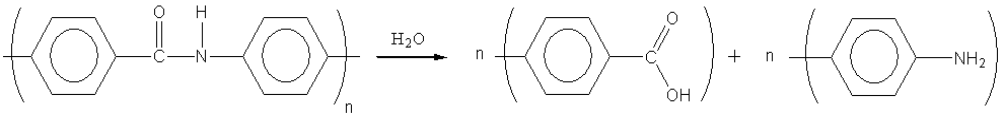


Figure 2: Hydrolysis of PPTA

Several authors have studied the kinetics of the hydrolysis of PPTA [12, 13]. For example, Morgan *et al.* [12] established that the fibres strength degradation Δ_t increases with time, relative humidity, temperature and applied load:

$$\Delta_t = (RH/100)\, k_t\, t\, e^{-(E-K_5\sigma_{\%})/RT} \quad (1)$$

where RH is the relative humidity, k_t and K_5 are constants, E the activation energy for hydrolysis and $\sigma_{\%}$ the applied stress expressed as a percentage of the fibre strength at a given time t. They reported an average strength loss of 0.6% per year for unloaded *Kevlar 49* fibres in a 100% relative humidity environment at 23°C, and of 12% per year at 65°C. Even though the degradation kinetics after sea water exposure have not been studied in details, some results have been published: for instance, Riewald [2] reported a 1.5% strength loss for *Kevlar 29* and *Kevlar 49* yarns after one year immersion. Springer *et al.* [13] showed that the addition of 10% NaCl to pure water reduced the tensile strength degradation of *Kevlar 49* fibres due to a "shielding" effect, whereas it remained unchanged for *Twaron 1055* fibres. This latter point has not been explained. The authors also evaluated the mechanical properties of PPTA fibres subjected to "aggressive" hydrolytic treatments, namely 4 days in H_2SO_4 (40%) at 90°C and in NaOH (10%) at 90°C, and one day in water at 120°C. The modulus and tensile strength were both affected but the property drops were larger in acid and basic solutions than in a neutral environment. The tensile strength evolutions were fitted by the following equation:

$$\sigma = \sigma_0(\alpha_1 \exp\frac{-t}{\tau_1} + \alpha_2 \exp\frac{-t}{\tau_2}) \quad (2)$$

where α_1 and α_2 represent the amounts, and τ_1 and τ_2 the decay times of two degradation processes. From the authors, these two processes may be assigned to two different fibre regions (core and shell or crystalline and non-crystalline regions) or to structural elements being stressed differently (loose and taut tie molecules).

The influence of the chain characteristics on the mechanical properties has been examined in previous studies [14-17]. The theory for the strength of highly oriented Liquid Crystal Polymer developed by Yoon [14] is based on the assumption that the ultimate strength is determined by the strength of intermolecular bonding. It specifies that the tenacity of fully extended, rod-like polymer chains depends on the weight average molecular mass and its distribution. Termonia and Smith [15] proposed a stochastic model which enabled them to estimate the tensile strength of PPTA fibres as a function of the average molecular weight. They considered that the total tensile strain is governed either by the tensile modulus (primary bonds) or by the shear modulus (secondary hydrogen bonds) depending on the molecular weight. In this way, the authors showed that the tenacity of PPTA fibres with molecular weights, M, ranging from 10,000 to 100,000 g/mol varies approximately as $M^{0.4}$. Weyland [16] indicated a linear relation between the inherent viscosity and the tenacity of PPTA fibres processed by different methods. In a similar way, Northolt *et al.* [17] showed that the sonic modulus and the number average molecular mass are linearly related, using data from different processing experiments: the modulus increases from 87.3 to 99.1 GPa, as M_n increases from 11,000 to 15,200 g/mol. The authors explained that the increase in the average chain length may improve the degree of orientation in the domains of the anisotropic solution, which results in a higher modulus.

In must be noted that these relations between the chain length and the tensile properties of PPTA fibres have been established from data based on changing manufacturing conditions. To our knowledge, no similar relation has been confirmed from hydrolytic aging data.

In the present paper, the hydrolytic degradation of *Twaron 1000* fibres immersed in sea and deionised water, as well as in alkaline solutions is evaluated by FTIR, viscosimetry and tensile tests. The relationship between the reduced viscosity (related to the weight average molecular mass) and the mechanical properties is explored.

III. Experimental

III.1 Materials

The *Twaron type 1000* fibre studied in this paper, in the form of 1680 dtex yarn, is a para-aramid fibre produced by Teijin Aramid.

III.2 Aging methods

The fibres were studied in four aging environments. Yarn samples were immersed in buffer sodium carbonate salt solutions at pH9 and pH11, in deionised water and in natural sea water. The pH of the buffer solutions was controlled and adjusted every week. The sea water was taken directly from the Brest estuary and filtered to remove biological activity. Its pH was measured between 8.04 and 8.57 (at ~14°C); salt concentration is 32.8-33.4 g/L. Deionised water was produced by a *Rios* water purification system. Four temperatures were considered for each aging condition: 20, 40, 60 and 80°C. Over the aging period considered here the temperature variability is estimated at ± 2°C.

The deionised water and sea water were circulating and continuously renewed. Agings were also performed in an oven heated at 80 ± 1°C, in order to evaluate the effect of temperature alone on the fibre characteristics. All agings were performed in total darkness to avoid any UV degradation.

III.3 Analysis and characterization

FTIR spectroscopy analysis of the fibres was performed in Attenuated Total Reflectance (ATR) mode with a *Nicolet impact 410* spectrometer and *Durascope* Diamond ATR equipment. The spectra were recorded with a resolution of 2 cm^{-1}, and an accumulation of 32 spectra. The spectra were analysed with *OMNIC 3.1* software. Each scan was made with a yarn, composed of 1000 filaments, and repeated three times per sample and aging condition.

Viscosity measurements were carried out using an Ubbelohde DIN (Schott Instruments) capillary viscosimeter, at 25°C. The weight average molecular mass was calculated from the Mark-Houwink relationship established by Arpin and Strazielle [18]: $\eta = 8\times10^{-3}\ M^{1.09}$. For that purpose, four concentrations between 5.10^{-4} g/mL and 2.10^{-3} g/mL were chosen. The reduced viscosity comparisons were performed for the latter concentration. The fibres were beforehand dissolved in sulphuric acid concentrated at 96% for two hours at 60°C with magnetic stirring. Above this temperature of dissolution, additional degradation can occur in sulphuric acid [19].

The tensile tests were performed on unitary fibres using a *Zwick 1474* tensile testing machine with a 5 N force sensor and a rate of extension of 10%/min, at 20°C. The fibre diameter, ~12 µm on average, was measured before each test using a laser micrometer *Mitutoyo LSM-500S* (Figure 3) mounted on the tensile testing machine. The precision of the laser micrometer is ± 0.1 µm. Around fifteen valid measurements were considered for each condition and duration of aging. The tensile modulus was calculated between 0.3 and 0.6% elongation.

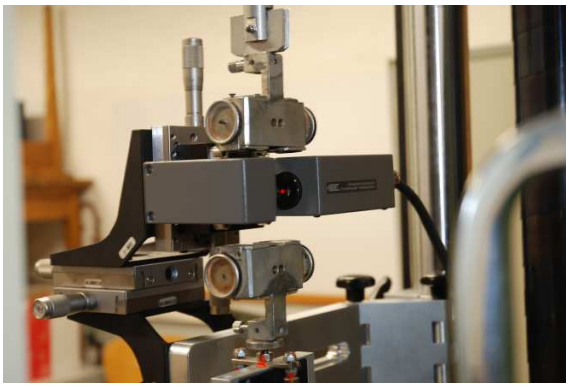


Figure 3: Tensile clamps with laser micrometer head mounted on the tensile testing machine. The metal foils are fixed to the tensile clamps. The unitary fibre is put in vertical position and adjusted to be perfectly perpendicular to the plane of the laser beam using a 3-D controlled micrometric screw system.

IV. Results and discussion

The measurements made to follow degradation are of two types, surface measurements (FTIR) and bulk fibre measurements (viscosimetry). These will therefore be presented separately. Then the mechanical properties will be described.

IV.1 Evaluation of the surface degradation: FTIR

The evolution of the normalised intensity of the peaks related to the amide functions, which are sensitive to hydrolysis, was followed in order to evaluate the surface degradation of *Twaron 1000* fibres. An infrared spectrum of *Twaron 1000* as-received fibres is given in Figure 4.

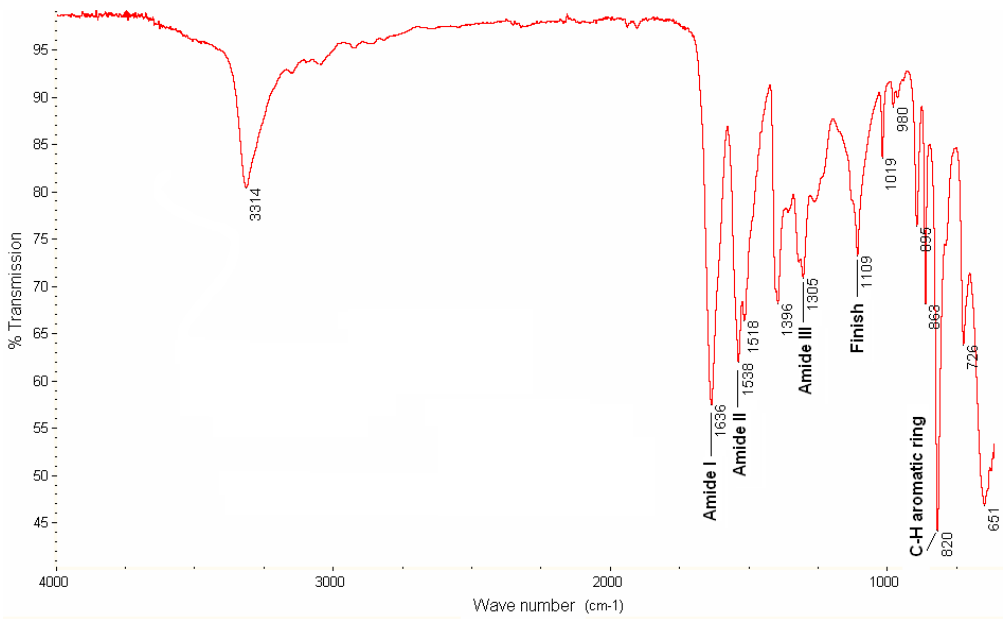


Figure 4: FTIR spectrum of as-received Twaron 1000 fibres

In order to perform semi-quantitative analysis, the peaks were normalized using the peak located at ~820 cm^{-1} attributed to the C-H deformation of aromatic rings, for which the intensity appeared to be constant throughout the aging duration. The peaks related to the amide functions were attributed in the following way: the first peak located at ~1636 cm^{-1} is related to the C=O vibration (amide I), the second at ~1538 cm^{-1} is related to the combined motion of N-H bending and C-N (amide II), and the last at 1305 cm^{-1} is related to the C-N, N-H and C-C combined vibrations (amide III) [20-22].

Table 1 presents the evolution of the normalised intensity of a peak related to the amide functions (amide I) for *Twaron 1000* fibres after one year aging for different conditions.

Table 1: Normalised intensity of the peaks related to the amide I of Twaron 1000 fibres as-received and after one year aging

		Amide I normalised intensity (%)
As-received		100 ± 1.7
pH11	20°C	96.7 ± 1.6
	80°C	96.2 ± 0.9
pH9	20°C	97.1 ± 3.2
	80°C	96.1 ± 0.4
Deionised water	20°C	96.7 ± 0.9
	80°C	96.9 ± 0.6
Sea water	20°C	97.4 ± 0.4
	80°C	94.4 ± 1.2

It appears that the decrease in the peak related to the amide functions depends neither on the temperature nor on the environment, except in sea water at 80°C where the surface degradation is slightly larger. This trend is confirmed in Figure 5, which illustrates the evolution of the amide I peak of *Twaron 1000* fibres aged at 80°C in different conditions.

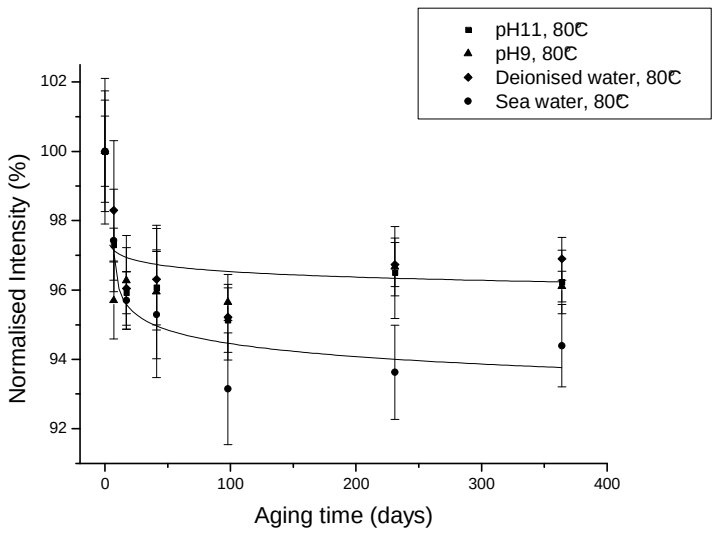


Figure 5: Evolution of the normalised intensity of the peaks related to the amide function (amide I) of hydrolytically-aged Twaron 1000 fibres

The amide peak evolution curves follow similar trends for all the aging conditions: the normalised intensity decreases from the beginning of aging and levels off from ~7 days at 80°C. The surface hydrolysis is thus a short-term degradation process which tends to equilibrium. At 20°C, the trend is similar for all conditions but the surface degradation levels off for longer aging time (after ~41 days). Consequently, the temperature accelerates the surface hydrolysis without affecting the degradation rate after one year aging.

IV.2 Evaluation of the bulk degradation: viscosity measurements

After evaluating the surface degradation of hydrolytically-aged *Twaron 1000* fibres, the bulk degradation will be studied by viscosimetry.

The weight average molecular mass of as-received *Twaron 1000* fibres is ~32,000 g/mol. However, as the reduced viscosity at 2.10^{-3} g/mL does not require any extrapolation to be calculated, it will be used here, as it is a more precise indicator to follow low degradation rates.

Figure 6 represents the decrease in the reduced viscosity with aging time at pH11, pH9, in deionised water and in sea water. From a series of tests on three as-received samples, the precision of the reduced viscosity at 2.10^{-3} g/mL was estimated at ± 20 mL/g.

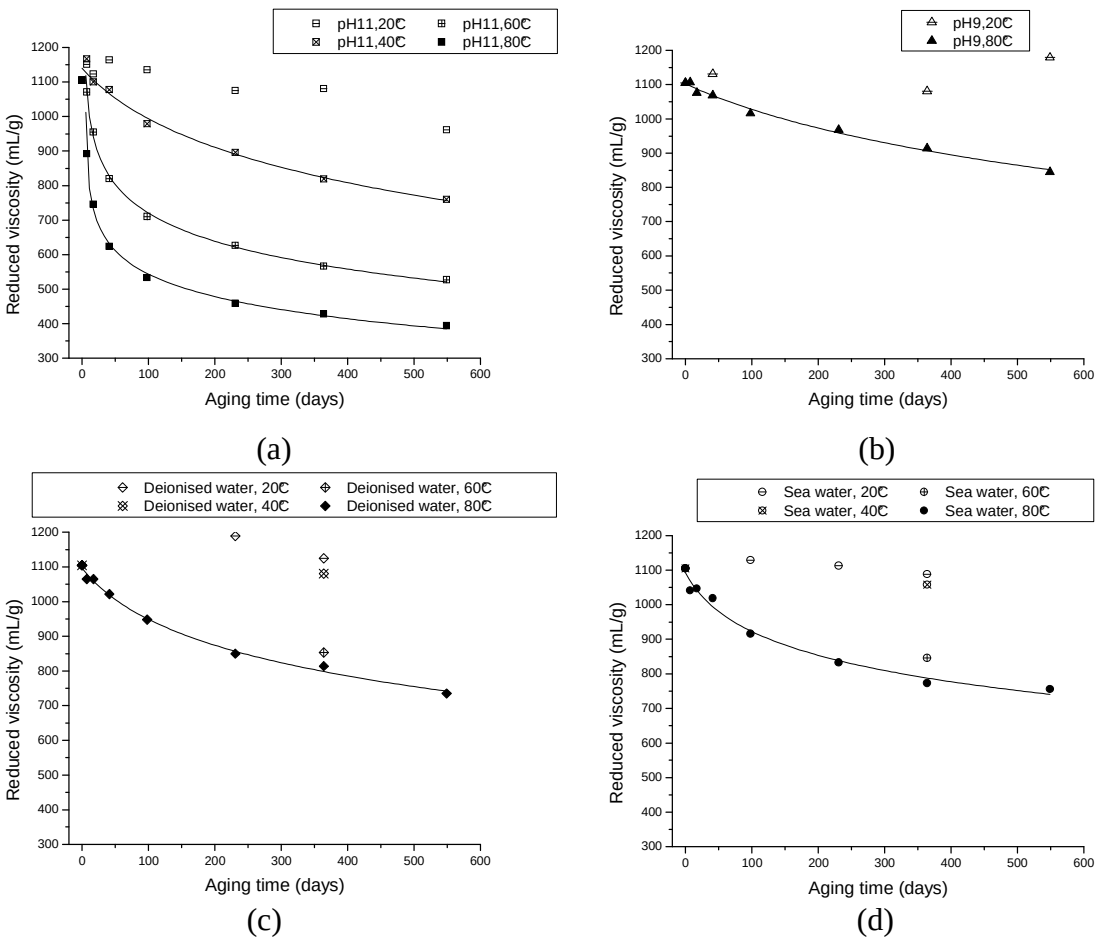


Figure 6: Evolution of reduced viscosity at 2.10^{-3} g/mL (a) at pH11, (b) at pH9, (c) in deionised water, and (d) in sea water

At pH11, the reduced viscosity follows a logarithmic evolution with aging time at 40, 60 and 80°C. The same logarithmic evolution is observed at pH9, in deionised water and in sea water, at 80°C. For all conditions, it appears that the higher the temperature, the higher the degradation rate after one and half years aging. For example, after one and half years aging at pH11, the reduced viscosity decreases by 64% at 80°C, whereas it decreases by 13% at 20°C. Hydrolysis is thus accelerated by the temperature, as suggested by Morgan *et al*. [12].

Figure 7 groups the degradation curves of *Twaron 1000* fibres in different environments at 80°C.

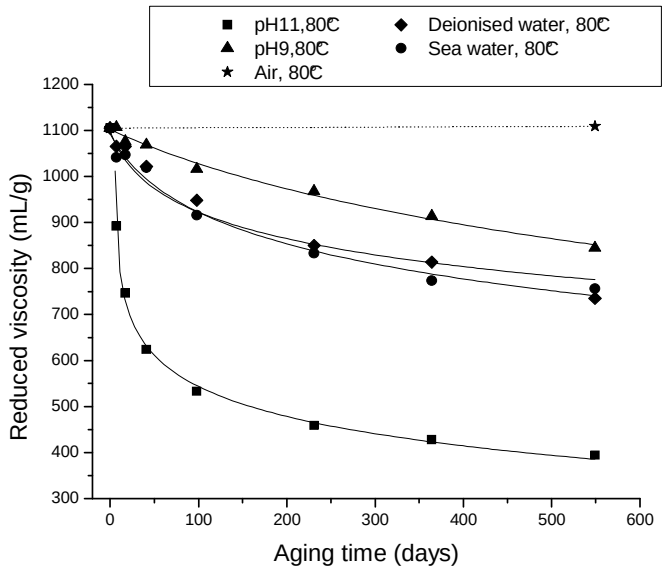


Figure 7: Evolution of the reduced viscosity at 2.10^{-3} g/mL of Twaron 1000 fibres aged under different conditions at 80°C

It appears that the hydrolytic environment has a significant influence on the degradation: the degradation is larger at pH11 than in sea and deionised water, and larger in sea and deionised water than at pH9. The higher degradation rate in deionised and sea water than at pH9 may be explained by an additional reaction occurring under the former conditions. Indeed, a possible hydrolysis of amide groups by acid catalysis could be superimposed on the hydrolysis by basic catalysis. Further work is needed to explain the kinetics. The degradation curves of fibres aged in sea and deionised water are almost superimposed, revealing that the reduced viscosity is not affected by the presence of NaCl salt in the water. The aging in air at 80°C reveals that thermo-oxidation degradation is not a serious concern towards chain degradation.

The reduced viscosity curves shown above cannot be fitted by the equation (1) established by Morgan *et al.* for tensile strength evolutions: the mechanisms involved appear to be different, but the fibre grades studied here are not the same as those in the previous work [12]. Moreover, Morgan *et al.* [12] established their kinetics for 100% relative humidity exposure, whereas the agings considered here have been performed under immersion. However, the data can be fitted by logarithmic laws, and modelled by equation (2) (to which an additional constant term has been added) established by Springer *et al.* [13] for the tensile strength evolutions.

For *Twaron 1000* fibres aged at pH11 and 80°C, the data are best fitted using two decay functions (with an adjusted coefficient of determination > 0.998): two degradation processes may be thus considered. At pH9 and 80°C, the data are best fitted using one decay function only (adjusted $R^2 > 0.96$). In a similar way, in sea and deionised water at 80°C, the data are best fitted using one decay function (adjusted $R^2 > 0.982$). This suggests that there may be one predominant degradation process under these aging conditions. The corresponding decay parameters, calculated from Springer *et al.*'s equation, are listed in Table 2 except for the aging at pH9 and 80°C which gives physically unacceptable parameters.

Table 2: Weights and decay times of functions used to fit the reduced viscosity at 2×10^{-3} g/mL degradation curves from equation (2)

	α_1 (%)	α_2 (%)	τ_1 (days)	τ_2 (days)
pH11, 80°C	61	39	12	162
Deionised water, 80°C	100	-	230	-
Sea water, 80°C	100	-	157	-

At pH11, the two processes have the following characteristics: the first one is predominant and has a relatively short decay time, whereas the second displays a much longer decay time. Wide-Angle X-Ray scattering measurements of *Twaron 1000* fibres aged at pH11 and at pH9 [23], as well as in deionised and sea water reveal an increase in the lateral apparent crystallites size (ACS), as observed by Springer *et al.* [13] for *Kevlar 49* fibres after different hydrolytic treatments. The latter authors attributed this increase to the recrystallization of degraded "tie molecules" at the surface of the crystallites. These "tie-molecules" are mentioned in the structural models proposed by Panar *et al.* [24] and Li *et al.* [25] for PPTA fibres. Indeed, Panar *et al.* [24] suggested that the core of PPTA fibres would be composed of periodic crystallites layers linked together in the fibre direction by extended chains passing through two consecutive layers. As Morgan and Pruneda [26] suggested that the water molecules preferentially accumulate in the interfibrillar region, the increase in the lateral ACS could also be related to the destruction of the tie-fibrils, which, according to Panar *et al.* [24], ensure the cohesion between adjacent fibrils. Finally, it could be attributed to the degradation of potential imperfectly crystallized chains located at the surface of the crystallites. At pH9, this degradation leading to an increase in the lateral ACS must be the only degradation process that occurs, as only one decay function is needed to fit the data. At pH11, an additional degradation process has to be considered: for instance, it may be the degradation of the crystallites themselves, which would be a lower rate degradation process as the water molecules do no penetrate into the crystallites [27]. We suggest that the hydrolysis may preferentially occur at both ends of the chains, as the amide linkage adjacent to the chain end group is more exposed to hydrolysis [24].

IV.3 Influence of PPTA chains degradation on the tensile properties

Chain scission phenomena have been highlighted both in the core and at the surface of hydrolytically-aged *Twaron 1000* fibres. The consequences of the degradation on the mechanical properties will be studied in the following section.

Figure 8 shows a typical stress-strain curve and a modulus-strain curve for as-received *Twaron 1000* fibres.

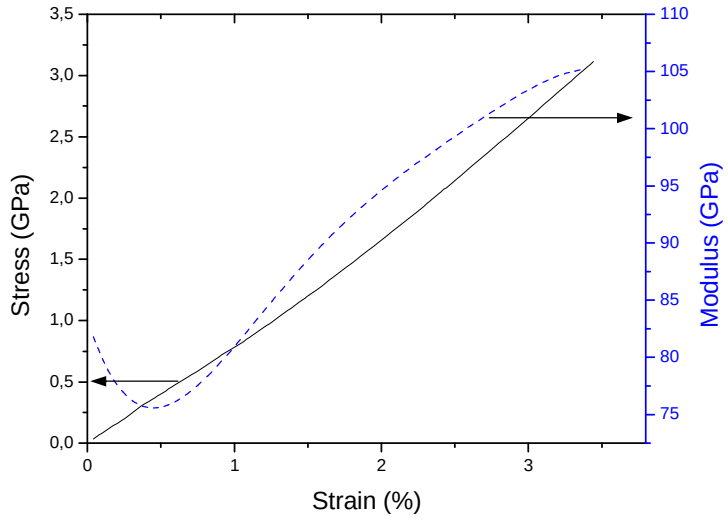


Figure 8: Stress-strain and modulus-strain curves for as-received Twaron 1000 fibres

The modulus curve first decreases with strain to a minimum located around 0.5% strain, then increases up to the tensile break, which is in accordance with other studies [28-30]. The modulus of aged fibres displays exactly the same trend and similar values for a given strain rate up to the tensile break. That is why the modulus can be compared in any strain range; in this study, we have chosen 0.3-0.6%. No significant diameter changes have been noticed for any condition or duration of aging: all the diameters are ranging from 11.3 to 12 µm. The initial tensile strength is 3.23 ± 0.45 GPa, and the tensile modulus is 80 ± 11 GPa. However, to avoid any error due to the slight differences measured in diameters, the tensile properties will be expressed in Newtons and then normalized.

Yeh and Young [4] reported that the tensile modulus of different grades of *Kevlar* and *Twaron* fibres increases with strain up to the tensile break. Based on studies by Northolt *et al.* [31-33], the authors attributed the increase in the modulus to an increase in molecular alignment along the fibre axis during tensile deformation. Our modulus-strain curves display a similar behaviour with the exception of an initial decrease in the modulus observed up to ~0.5% strain. This initial decrease in the modulus could be explained by H-bonds or tie-fibrils disruptions prior to the orientation of the chains towards the fibre axis.

IV.3.1 Tensile strength

The tensile strength of *Twaron 1000* fibres have been evaluated at different aging time. The evolution curves are presented in Figure 9.

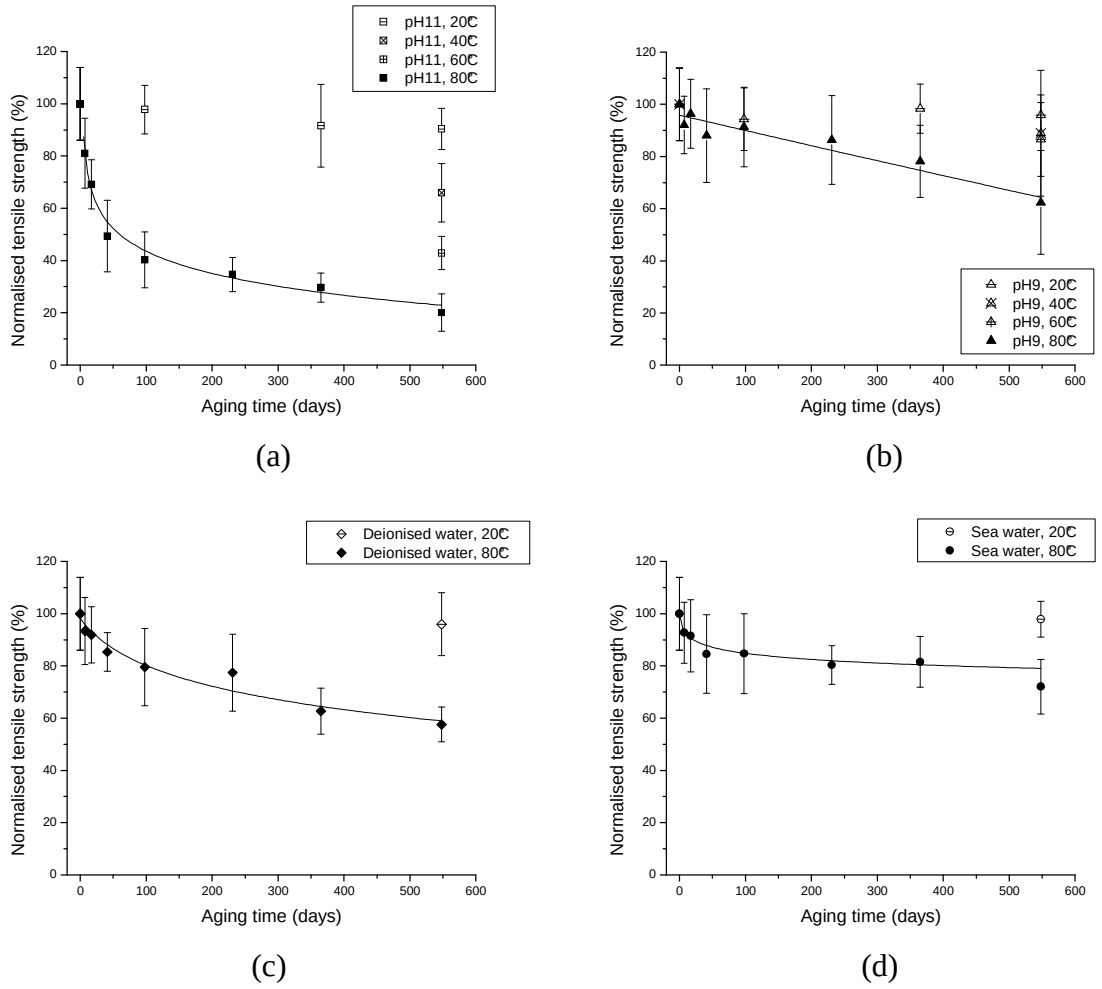


Figure 9: Evolution of the tensile strength with aging time (a) at pH11, (b) at pH9, (c) in deionised water, and (d) in sea water

At pH11 and 80°C, in sea and deionised water at 80°C, the tensile strength degradation follows, to a first approximation, a logarithmic evolution with time. At pH9 and 80°C, the tensile strength degradation seems to follow a linear evolution, but it could also be a logarithmic evolution which would not be clearly visible within the accuracy of measurements. Moreover, for all conditions, the higher the temperature, the larger the degradation. It is confirmed, once more, that the degradation is accelerated by the temperature. For instance, after 7 days at pH11 and 80°C the drop in strength is already greater than after 18 months at 20°C, suggesting an acceleration factor close to 80. More work is needed to quantify this factor more precisely. Table 3 reports the residual tensile strength of *Twaron 1000* fibres after one and half years aging in different conditions at 80°C.

Table 3: Residual tensile strength of Twaron 1000 fibres after one and half years aging at 80°C in different conditions

	Residual tensile strength (%)
As-received	100 ± 14
pH11, 80°C	20 ± 7
pH9, 80°C	62 ± 20
Deionised water, 80°C	58 ± 7
Sea water, 80°C	72 ± 10
Air, 80°C	92 ± 12

After one and half years at 80°C in air, the strength degradation is close to 8%: thermo-oxidation is thus not a serious concern for the tensile strength. However, the degradation is significant in wet environments. It appears that the degradation is larger at pH11 than in the other conditions. After one and half years at pH9 and in deionised water the degradation in tensile strength is similar, and is slightly lower under sea water exposure.

As the tensile strength and the reduced viscosity seem to follow similar evolutions, except at pH9, these two characteristics must be closely related. Figure 10 plots the reduced viscosity versus the residual tensile strength.

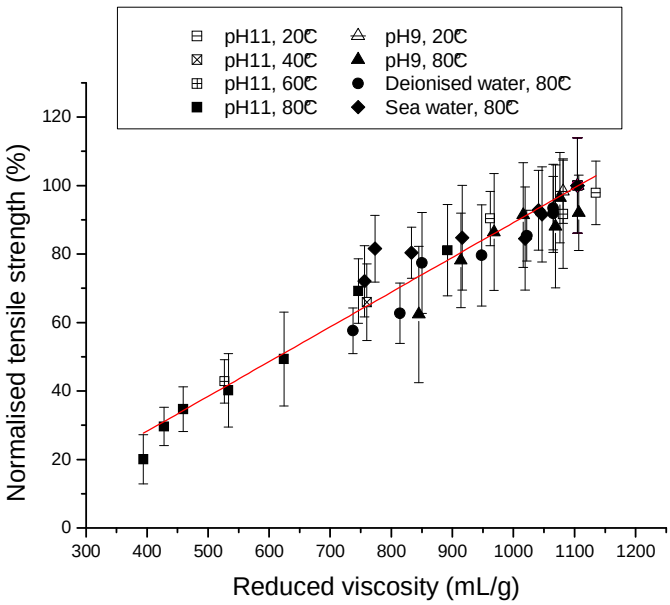
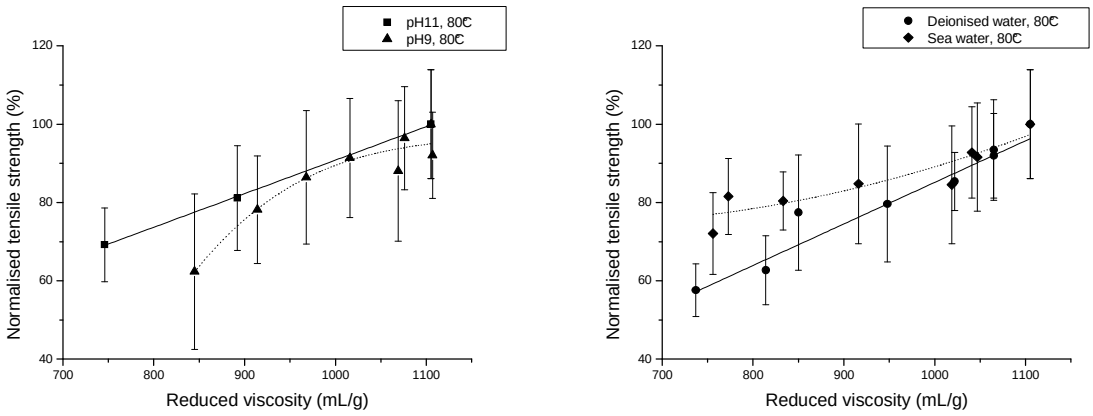


Figure 10: Relation between the reduced viscosity at 2×10^{-3} g/mL and the normalised tensile strength of Twaron 1000 fibres aged under different conditions

The tensile strength and the reduced viscosity can be correlated, to a first approximation, using a linear relationship (adjusted coefficient of determination > 0.934), which is in accordance with results from a previous study [16]. This correlation supports the hypothesis that the tensile strength is governed by the lateral intermolecular bonds, as shown previously by Yoon [14]. It seems unlikely that the disruption of hydrogen bonds within the crystallites can occur, as the water does not penetrate into the crystallites [27]. The degradation of interfibrillar lateral bonds, as the "tie-fibrils" mentioned by Panar *et al*. [24], would be a more likely process. This assumption is supported by the increase in the lateral apparent crystallite size of the hydrolytically-aged fibres [23]. The decrease in the tensile strength may also result from the degradation of the "tie-molecules" mentioned by Panar *et al.* [24] and Li *et al.* [25]. Further work is needed to identify the nature of the bonds which are degraded during hydrolysis.

Figures 11-(a) and 11-(b) focus on the relationship between the tensile strength and the reduced viscosity, respectively at pH11 and pH9, and in deionised and sea water.



(a) (b)

Figure 11: Relation between the reduced viscosity at 2.10^{-3} g/mL and the normalised tensile strength of Twaron 1000 fibres aged (a) at pH11 and pH9, and (b) in deionised and sea water

The slight deviation from the straight line, observed at pH9 (Figure 11-(a)), may come from additional structural changes occurring under this aging condition. The deviation observed for aging under sea water exposure (Figure 11-(b)) may result from a different degradation mechanism. Indeed, as the surface degradation is slightly larger in sea water than in deionised water, and the bulk degradations are similar, it is likely that the core degradation is less important in sea water. The salinity of water would thus limit the water diffusion into the fibres, as well as accelerating the surface degradation. As the residual tensile strength is higher after aging in sea water than in deionised water, which differs from Springer *et al.*'s results [13], one might conclude that the core degradation governs the residual strength to a greater extent.

IV.3.2 Tensile modulus

Figure 12 shows the evolution of the tensile modulus measured between 0.3 and 0.6% strain with aging time for all conditions.

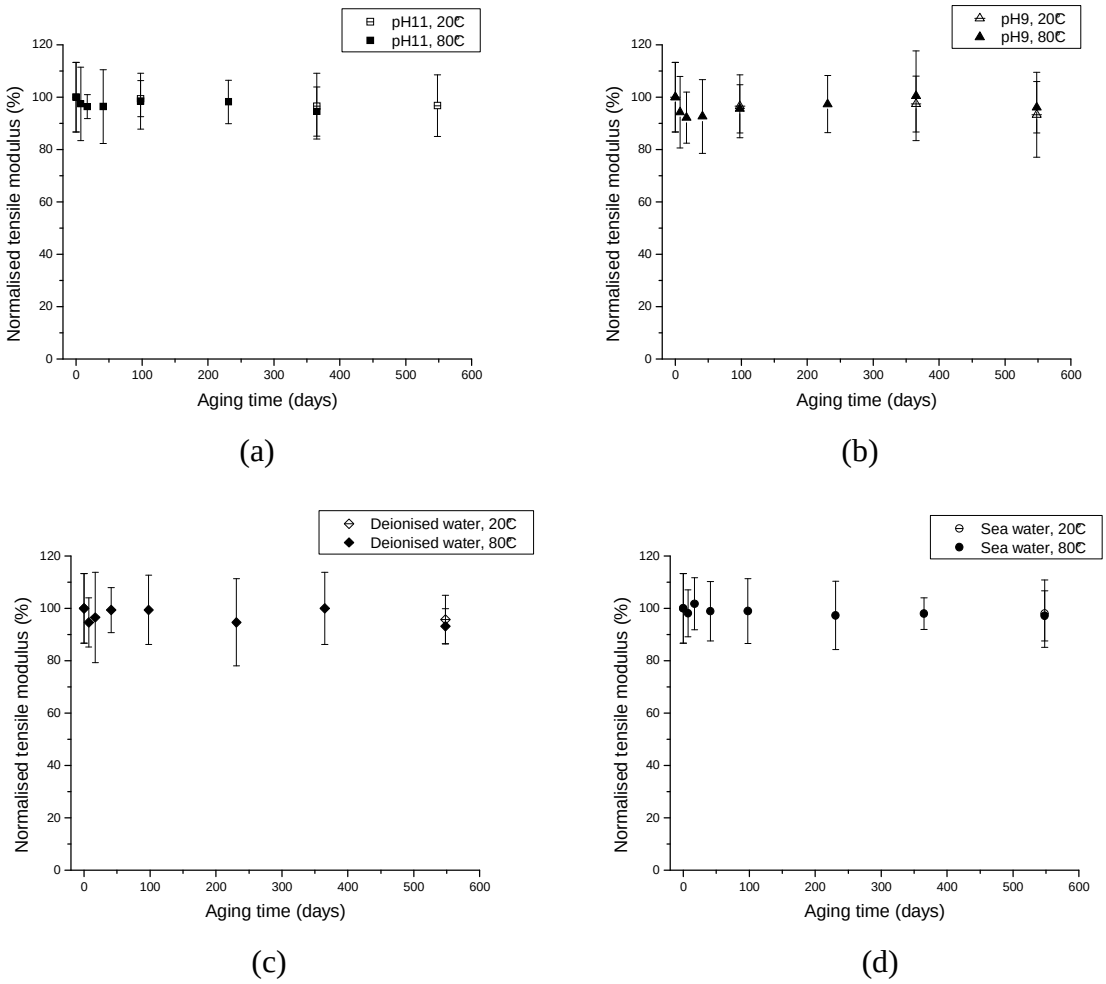


Figure 12: Evolution of the tensile modulus with aging time (a) at pH11, (b) at pH9), (c) in deionised water, and (d) in sea water

The tensile modulus of *Twaron 1000* fibres aged under different conditions does not display any significant evolution after aging. Even after one year at pH11 and 80°C, the modulus decreases by only ~5% whereas the tensile strength decreases by ~70%. It may be noted that similar trends were observed by Zhang *et al.* [22] for *Twaron 2000* aged under UV irradiation: after a 144h UV exposure, the tenacity drop they observed was close to 55% whereas the decrease in the tangent modulus (measured at 0.5% strain) was lower than 10%.

Northolt *et al.* [17] proposed a relation between the strength and the modulus of well-oriented PPTA, which is in accordance with their experimental data: tensile strength increases with modulus. The experimental data obtained in the present study do not show this trend.

To explain this behaviour, an analogy with composite materials reinforced by unidirectional long fibres is proposed, as illustrated in Figure 13. The fibrils of PPTA fibres may act as the long fibres of composites, whereas the tie-fibrils mentioned by Panar *et al.* [24] may be assimilated to an equivalent matrix material.

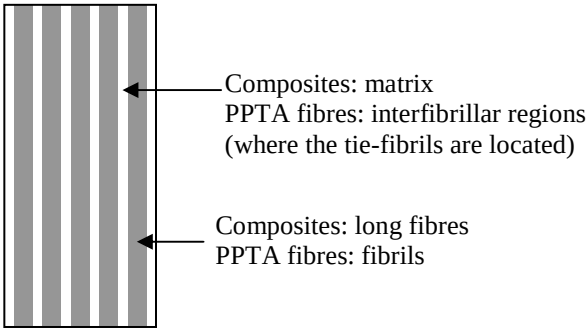


Figure 13: Analogy between composites reinforced with long fibres and PPTA fibrillar structure (described by Panar et al. [24])

In composites, the load transfer between the fibres is ensured by the matrix through shear stresses at the interface. In PPTA fibres, the load transfer between fibrils may occur in the interfibrillar regions via angled tie-fibrils which ensure shear transfer by tension-compression. The disruption of these tie-fibrils may thus limit the load transfer between the fibrils. Thus, when the tension stress in a bundle of “isolated” longitudinal fibrils (that is to say no longer linked with other fibrils) reaches the strength of the weakest link of the fibrils, the fibrils break and cease to sustain load. Thus, for the same level of loading, the stresses in other fibrils suddenly increase, resulting in a higher probability of failure for these other fibrils. On the contrary, when the tie-fibrils are not damaged, they can play an important role in the redistribution of stresses along the broken fibrils, and for the global strength of the fibre. The fragments of broken fibrils may continue to bear the external loading up to a critical size. Moreover the degradation of the tie-molecules (chains passing through two consecutive crystallites) mentioned by Panar *et al.* [24] and Li *et al.* [25] may generate structural defects that also increase the probability of failure in tension, thus decreasing the fibre tensile strength. These two phenomena can explain the decrease in fibre tensile strength.

On the contrary, the tensile modulus of composite materials depends exclusively on the volume fraction of the matrix, V_M, and on the volume fraction of the fibres, V_F, as defined by the rule of mixtures:

$$E_L = V_F E_F + V_M E_M \quad (3)$$

where E_L is the longitudinal modulus of the composite, E_F the tensile modulus of the fibres and E_M the tensile modulus of the matrix. The connection between fibres and matrix does not enter into this expression, and does not influence the value of the equivalent modulus E_L. Moreover, here the equivalent modulus E_M (axial modulus of angled links) is negligible comparing to E_F.

Consequently, while the degradation of the tie-fibrils is very important for the strength of the fibre, it may not induce any change in longitudinal modulus, as the volume fraction of the fibrils and the volume fraction of the interfibrillar regions are conserved during aging.

In addition, as the modulus of PPTA fibres depends on the orientation along the fibre [3-5, 31-35], it may be concluded that the macromolecular chains retain their initial orientation during hydrolytic aging, despite on chain degradation.

V. Conclusions

Twaron 1000 fibres have been aged under alkaline conditions (pH9 and pH11), in natural sea water and in deionised water. Several conclusions may be proposed:

- Hydrolytic degradation occurs at the surface of the fibre.
- The hydrolytic bulk degradation follows a logarithmic law with time and is accelerated by the temperature.
- The reduced viscosity decrease is larger at pH11 than in sea and deionised water, but larger in sea and deionised water than at pH9.
- Two degradation processes may be involved at pH11, which may be attributed to the degradation of the tie fibrils/molecules and/or imperfectly crystallized chain segments on the one hand, and to the degradation of the crystallites on the other. Only one degradation process may operate at pH9, in sea water and in deionised water: the degradation of the tie fibrils/molecules and/or imperfectly crystallized chain segments.
- A linear correlation can be made between the reduced viscosity and the tensile strength.
- The tensile modulus is unchanged even after a one and half year aging period. The physico-chemical and structural changes involved do not have any influence on the tensile modulus.

This work shows that the reduced viscosity is a useful aging indicator which can be used to predict the remaining strength of *Twaron 1000* fibres after hydrolytic degradation. This should enable the long-term durability of these fibres to be quantified. This approach is now being extended to other aramid fibres.

VI. Acknowledgements

The authors are grateful to Otto Grabandt and Bertil van Berkel of Teijin Aramid for the fibre samples and their cooperation. The contributions of Nicolas Barberis, Dominique Duragrin (LCPC) and Nicolas Lacotte (IFREMER) were also greatly appreciated. A special thanks to Xavier Colin (ENSAM) and Jean-François Caron (ENPC) for very rewarding discussions.

VII. References

1. Yang H.H. *Kevlar Aramid Fiber*. Ed. John Wiley & Sons. 1993.

2. Riewald P.G. *Ropes and Cables from Aramid Fibers for Oceans Systems*. AICHE Symposium Series, 1980, **76**(194): 133-147.

3. Dobb M.G., Robson R.M. *Structural characteristics of aramid fibres variants*. Journal of Materials Science, 1990, **25**(1B): 459-464.

4. Yeh W.-Y., Young R.J. *Molecular deformation processes in aromatic high modulus polymer fibres*. Polymer, 1999, **40**: 857-870.

5. Rao Y., Waddon A.J., Farris R.J. *The evolution of structure and properties in poly(p-phenylene terephthalamide) fibers*. Polymer, 2001, **42**: 5925-5935.

6. Hindeleh A.M., Abdo Sh.M. *Effects of annealing on the crystallinity and microparacrystallite size of Kevlar 49 fibres*. Polymer Communications, 1989, **30**: 184-186.

7. *Teijin, Technora – High Tenacity Fibres*. Sales brochure.

8. Auray G., Simons D. *Geotextiles: essential reinforcement*. JEC Composites Magazine, 2007, **35**: 58-61.

9. Blivet J.-C., Garcin P., Hirschauer A., Nancey A., Villard P. *Renforcement par géosynthétiques sur cavités potentielles : exemple de la deviation sud-ouest de Meaux (77)*. Proceedings of Rencontres Géosynthétiques, 2006: 281-288.

10. Benneton J.-P., Blivet J.-C., Perrier H. *Hydrolyse alkaline des geotextiles polyesters (PET)*. Proceedings of Rencontres Géotextiles-Géomembranes, 1997: 58-62.

11. Swenson R.C. *Snap-back restrained Kevlar mooring line*. Proceedings of the Offshore Technology Conference, 1983, **3**: 467-470.

12. Morgan R.J., Pruneda C.O., Butler N., Kong F.-M., Caley L., Moore R.L. *The hydrolytic degradation of Kevlar 49 fibers*. Proceedings of the 29th National SAMPE Symposium, 1984: 891-900.

13. Springer H., Abu Obaid A., Prabawa A.B., Hinrichsen G. *Influence of Hydrolytic and Chemical Treatment on the Mechanical Properties of Aramid and Copolyaramid Fibers*. Textile Research Journal, 1998, **8**(68): 588-594.

14. Yoon H.N. *Strength of fibers from wholly aromatic polyesters*. Colloid & Polymer Science, 1990, **268**(3): 230-239.

15. Termonia Y., Smith P. *Theoretical study of the ultimate mechanical properties of poly(p-phenylene terephthalamide) fibers*. Polymer, 1980, **27**(12): 1845-1849.

16. Weyland H.G. *The Effect of Anisotropy in Wet Spinning Poly(p-phenyleneterephthalamide).* Polymer Bulletin, 1980, **3**: 331-337.

17. Northolt M.G., den Decker P., Picken S.J., Baltussen J.J.M., Schlatmann R. *The Tensile Strength of Polymer Fibres*. Advances in Polymer Science, 2005, **178**: 1-108.

18. Arpin M., Strazielle C. *Characterization and conformation of aromatic polyamides: poly(p-phenylene terephthalamide) and poly (p-benzamide) in sumphuric acid.* Polymer, 1977, **18**(6): 591-598.

19. Aoki H., Onogi Y., White J.L., Fellers J.F. *Liquid crystalline aromatic polyamides: characterization and extrusion of blown film and ribbon*. Proceedings of the 37th Annual Technical Conference Society of Plastics Engineers, 1979: 642-645.

20. Penn L., Larsen F. *Physicochemical Properties of Kevlar 49 Fiber.* Journal of Applied Polymer Science, 1979, **23**: 59-73.

21. Park S.-J., Seo M.-K., Ma T.-J., Lee D.-R. *Effect of chemical treatment of Kevlar fibers on mechanical interfacial properties of composites.* Journal of Colloid and Interface Science, 2002, **252**(1), 249-255.

22. Zhang H., Chen J., Hao X., Wang S., Feng X., Guo Y. *Effects of solar UV irradiation on the tensile properties and structure of PPD-T fiber.* Polymer Degradation and Stability, 2006, **91**: 2761-2767.

23. Derombise G., Vouyovitch Van Schoors L., Klop E., Schotman A., Platret G., Davies P. *Structural evolution of aramid fibres aged in alkaline environments*. Submitted.

24. Li L.-S., Allard L.F., Bigelow W.C. *On the Morphology of Aromatic Polyamide Fibers (Kevlar, Kevlar-49, and PRD-49).* Journal of Macromolecular Science - Physics, 1983, **B22**(2): 269-290.

25. Panar M., Avakian P., Blume R.C., Gardner K.H., Gierke T.D., Yang H.H. *Morphology of Poly(p-phenylene Terephthalamide) Fibers.* Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition, 1983, **21**: 1955-1969

26. Morgan R.J., Pruneda C.O. *Characterization of the chemical impurities in Kevlar 49 fibres*. Polymer, 1987, **28**(2): 340-346.

27. Fukuda M., Ochi M., Miyagawa M., Kawai H. *Moisture sorption mechanism of aromatic polyamide fibers. Stoichiometry of the water sorbed in poly(para-phenylene terephthalamide) fibers*. Textile Research Journal, 1991, **61**(11): 668-680.

28. Chailleux E., Davies P. *Modelling the Non-Linear Viscoelastic and Viscoplastic Behaviour of Aramid Fibre Yarns.* Mechanics of Time-Dependent Materials, 2003, **7**: 291-301.

29. Allen S.R., Roche E.J. *Deformation behaviour of Kevlar aramid fibres.* Polymer, 1989, **30**(6): 996-1003.

30. Northolt M.G., Baltussen J.J.M., Schaffers-Korff B. *Yielding an hysteresis of polymer fibres.* Polymer, 1995, **36**(18): 3485-3492.

31. Northolt M.G., van Aartsen J.J. *Chain orientation distribution and elastic properties of poly(p-phenylene terephthalamide), a "rigid rod" polymer*. Journal of Polymer Science: Polymer Symposium, 1977, **58**: 283-296.

32. Northolt M.G. *Tensile deformation of poly(p-phenylene terephthalamide) fibres, an experimental and theoretical analysis.* Polymer, 1980, **21**: 1199-1204.

33. Northolt M.G., van der Hout R. *Elastic extension of an oriented crystalline fibre.* Polymer, 1985, **26**: 310-316.

34. Rao Y., Waddon A.J., Farris R.J. *Structure-property relation in poly(p-terephthalamide) (PPTA) fibers*. Polymer, 2001, **42**: 5937-5946.

35. Lee K.-G., Barton R., Schultz J.M. *Structure and Property Development in Poly(p-phenylene terephthalamide) During Heat Treatment Under Tension*. Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, 1995, **33**: 1-14.

L'étude précédente nous a permis d'évaluer la dégradation des fibres *Twaron 1000* dans l'eau douce, dans l'eau de mer, à pH9 et à pH11. Ainsi, les résultats révèlent qu'après un an et demi de vieillissement, la résistance mécanique est plus affectée à pH11 que dans l'eau douce et dans l'eau de mer, et est plus affectée dans l'eau douce et dans l'eau de mer qu'à pH9. Cependant, d'après cette étude, le module ne semble pas évoluer, quelles que soient les conditions de vieillissement. Des analyses viscosimétriques ont mis en évidence que les diminutions de résistance mécanique observées sont principalement dues à phénomènes de coupure de chaînes macromoléculaires. En effet, une relation linéaire entre la viscosité réduite (qui est liée à la taille des chaînes) et la résistance mécanique en traction a été établie. Par ailleurs, les mécanismes de dégradation semblent être différents en fonction du milieu. En effet, les scissions de chaînes polymères ont été attribuées à deux processus à pH11, et à un seul processus à pH9, dans l'eau douce et dans l'eau de mer.

Après avoir étudié la dégradation induite par les vieillissements à l'échelle macromoléculaire, nous nous sommes intéressés aux évolutions microstructurales des fibres *Twaron 1000* vieillies à pH9 et à pH11. Cette étude a pour objectif d'identifier les processus de modification structurale mis en jeu dans ces conditions. Nous avons également évalué l'influence de ces évolutions sur les propriétés mécaniques en traction.

STRUCTURAL EVOLUTION OF ARAMID FIBRES AGED IN ALKALINE ENVIRONMENTS

G. DEROMBISE[1], L. VOUYOVITCH VAN SCHOORS[1], E. KLOP[2], A. SCHOTMAN[2], G. PLATRET[1], P. DAVIES[3]

[1] *Division for Material Physicochemistry, Laboratoire Central des Ponts et Chaussées, Paris, France*
[2] *Teijin Aramid, Arnhem, The Netherlands*
[3] *Technology Research Department, IFREMER (French Ocean Research Institute), Brest, France*

I. Abstract

Aramid fibres are high performance materials proposed in geotextiles for alkaline ground reinforcement. To study their durability in such environment, accelerated aging has been carried out at pH9 and at pH11 for up to one and half years. First, the lateral and longitudinal crystallite sizes have been determined before and after aging under these conditions by Wide-Angle X-Ray Scattering. Next, the tensile fracture surfaces have been observed after different aging times by Scanning Electron Microscopy. Finally, molecular weight changes have been evaluated by Size Exclusion Chromatography. This work highlights the dependence of structural changes on the aging conditions. A structural degradation scheme is proposed.

Keywords: aramids, fibres, alkaline environment, degradation, aging, WAXS, tensile failure, SEC

II. Introduction

Twaron 1000 fibres, produced by Teijin Aramid, are high performance fibres based on poly(*p*-phenylene terephthalamide) (PPTA, Figure 1) similar to *Kevlar* fibres [1]. Today they are being proposed in geotextiles for treated soil reinforcement. These applications require long term durability in alkaline environments.

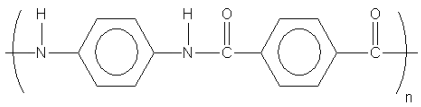


Figure 1: Twaron molecular structure.

The mechanical properties of PPTA fibres have been shown to be affected by exposure to water [2, 3]. It is known that hydrolysis involves a scission of the amide N-C linkage, yielding acid and amine functions (Figure 2) [3, 4].

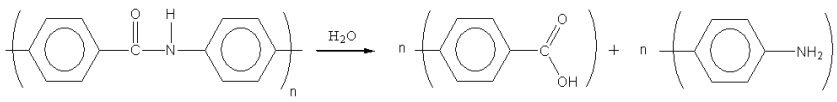


Figure 2: Hydrolysis of PPTA.

Springer *et al.* [5] followed the evolution of the mechanical properties of *Kevlar 49* and *Twaron 1055* subjected to "aggressive" hydrolytic treatments, namely 4 days in H_2SO_4 (40 wt%) at 90°C, 4 days in NaOH (10 wt%) at 90°C, and one day in water at 120°C. They showed that the modulus and tensile strength are both affected, but the property drops were larger in acid and basic solutions than in a neutral environment.

The tensile strength data were fitted by the following equation:

$$\sigma = \sigma_0 (\alpha_1 \exp\frac{-t}{\tau_1} + \alpha_2 \exp\frac{-t}{\tau_2}) \quad (1)$$

where α_1 and α_2 represent the amounts, and τ_1 and τ_2 the decay times of two degradation processes. According to the authors, these two processes may be assigned to two different fibre regions (core and shell or crystalline and non-crystalline regions) or to structural elements being stressed differently (loose and taut tie molecules). They reported that the lateral apparent crystallite size (ACS) of *Kevlar 49* fibres increases after 4 days in a H_2SO_4 (40 wt%) at 90°C, 4 days in NaOH (10 wt%) at 90°C and one day in water at 180°C. Their results reveal that the increase in the lateral ACS is accompanied by a decrease in the longitudinal ACS. For example, ACS_{110} increases by 8% and ACS_{200} increases by 5%, whereas ACS_{002} decreases by 3% after 4 days in NaOH (10 wt%) at 90°C. The authors suggested that these structural changes may be attributed to the breakage of the tie-molecules passing through consecutive crystallites mentioned in Panar *et al.* and Li *et al.*'s structural models [6, 7]. Springer *et al.* [5] proposed that the degraded tie-molecules may then crystallize at the lateral surface of the pre-existing crystallites, leading to an increase in the lateral ACS.

Several models have been proposed for the structure of PPTA fibres. Panar *et al.* [6] proposed a structure with a high proportion of extended chains passing through a periodic chain-end layer. Moreover, they suggested a fibrillar structure, superimposed on the chain-ends structure, consisting of 600 nm-wide fibrils oriented along the fibre axis and linked together by tie-fibrils. These authors also proposed superimposed pleated and skin-core structures for PPTA fibres. Li *et al.* [7] considered the core of the *Kevlar 49* fibres as an assembly of 200 nm-long and 50 nm-wide cylindrical crystallites, the extremities of which constitute layers normal to the fibre axis. The crystallites of *Kevlar 49* fibres observed by Morgan *et al*. [8] have similar dimensions: 200 nm-long and 60 nm-wide. Li *et al.* [7] suggested that the tensile strength of the fibres is ensured by longer crystallites passing through the crystallite-end layers, and by polymer chains that ensure the cohesion between two crystallite layers. In their model, the cohesion between the crystallites is only due to van der Waals interactions.

Several authors have proposed mechanisms for the tensile failure of PPTA fibres [8-12], based on the different structural models described above. For instance, Hodson *et al.* [10] distinguished three kind of tensile breaks for *Kevlar 49* single filaments. The authors attributed these different failure modes to different crack propagation pathways.

The first failure mode involves essentially transverse crack propagation through the fibre skin and core; the resulting tensile break is normal to the fibre axis [8-10]. The second failure mode involves a complex combination of skin-core transverse and longitudinal crack propagation; the resulting tensile fracture displays axial splitting [8-10]. The third failure mode is initiated by transverse crack propagation through a portion of the skin, followed by longitudinal crack propagation along the fibre axis. The resulting tensile break presents a skin peeling longitudinally along the fibre axis and separating from the body of the fibre [8-10]. Morgan *et al.* [8] suggested that crack propagation can readily occur in the longitudinal directions because it requires only the rupture of hydrogen bonds. They specified that crack propagation occurs preferentially in the chain-end defects layers after chemical degradation has further weakened these layers via chain scissions.

The present work aims at identifying the structural degradation induced by aging under moderately alkaline conditions. First, X-Ray Diffraction has been carried out to evaluate the changes in the lateral and longitudinal crystallite size. Then, the tensile breaks of aged filaments have been observed by Scanning Electron Microscopy. Finally, Size Exclusion Chromatography has been performed to follow the chain distribution evolutions.

III. Experimental

III.1 Materials

The *Twaron type 1000* fibre studied in this paper, in the form of 1680 dtex yarn, is a para-aramid fibre produced by Teijin Aramid.

III.2 Aging methods

Yarns were studied in two aging environments. Yarn samples were immersed in buffer carbonate sodium salt solutions at pH9 and pH11. The pH was controlled and adjusted every week. Four temperatures have been considered for each aging condition: 20, 40, 60 and 80°C. Over the aging period considered here the temperature variability is estimated at ± 2°C.

III.3 Analysis and characterization

III.3.1 Wide angle x-ray scattering

III.3.1.1 Equatorial Scans

The equatorial intensity was recorded in reflection mode using a *Philips PW 1830* X-Ray diffractometer in θ/2θ geometry and a proportional counter. A bundle of parallel yarns laid on a silicium disc was exposed to CoK_{α} X-Rays with an angle 2θ varying from 4 to 70°. The equatorial diffraction peaks were fitted using a symmetrical Pearson VII function, as applied by Marcellan *et al.* for polyamide 66 fibres [13].

The apparent crystallite size (ACS) normal to the (110) and (200) planes was evaluated from the full width at half maximum of the resolved peaks using Scherrer's equation [14]:

$$ACS_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta_0 \cos\theta} \quad (2)$$

where ACS_{hkl} is the mean dimension of the crystallites perpendicular to the planes (hkl), λ is the wavelength (1.79 Å for the CoKα radiation), β_0 is the full width at half maximum of the resolved peaks in radians, K is a constant that is assigned a value of 0.9. The standard deviations indicated in this study are calculated from a series of three X-Ray Diffraction (XRD) scans per sample.

III.3.1.1 Meridional scans

These measurements were carried out on a *Bruker D8* diffractometer in θ/2θ geometry, equipped with parallel beam optics. The optics consist of a primary 60 mm Göbel focussing mirror (a parabolic Ni/C multilayer device) providing CuK_α radiation, and 0.12° Soller slits. The diffractometer is equipped with scintillation detector and autochanger. The yarns were wound on a metal frame sample holder, taking care that the filaments are parallel. The meridional diffraction peaks were fitted using an asymmetric Pearson VII function. The apparent crystallite size normal to the (002) and (004) planes was evaluated from the full width at half maximum of the resolved peaks using Scherrer's equation (2) in which instrumental peak broadening is taken into account. The hydrolytically-aged fibres were analysed twice.

III.3.2 Scanning Electron Microscopy

A *Philips XL30* Scanning Electron Microscope was used in the secondary electrons mode, at 12 kV voltage and at a working distance of 10 mm. The fibres were observed by Scanning Electron Microscopy (SEM) in two ways. First, the sections were examined after two minutes immersion in 96% H_2SO_4, at ambient temperature. These fibres were first arranged as parallel bundles and coated in epoxy resin. The samples were then cut perpendicularly to the sections of the fibres, polished and coated with gold. The H_2SO_4 treatment is expected to dissolve the less crystalline regions of *Twaron 1000* fibres first. Next, the tensile fracture surfaces were inspected. These filaments had been subjected to tensile loading up to fracture (see below). They were then placed on adhesive carbon tabs, so that the tensile fracture features could be observed, and coated with gold.

III.3.3 Tensile testing

Single fibres were tested to failure using a *Zwick 1474* tensile testing machine with a 5 N load cell and a rate of extension of 10%/min, at 20°C. These tests are described in more details elsewhere [15-17].

III.3.4 Size Exclusion Chromatography

Size Exclusion Chromatography (SEC) was performed by dissolving the sample in concentrated H_2SO_4 (1 mg/mL) and separating this using a modified *Zorbax* column (250 x 6.2 mm) and concentrated H_2SO_4 as the mobile phase (0.1 mL/min). A UV detector operating at 340 nm was used. From the chromatograms, the M_w values were calculated using Cirrus version 1.1 GPC software (Polymer Labs). Four injections per sample were carried out. As references in the SEC analysis, a *Twaron* (PPTA) yarn, type 1010 and an aramid trimer were used.

IV. Results and discussion

IV.1 Structural evolution

IV.1.1 Lateral Apparent Crystallite Size

First, the lateral Apparent Crystallite Size (ACS) has been determined at different aging times. Table 1 groups the ACS of *Twaron 1000* fibres after one year aging under the two alkaline conditions, calculated from equatorial XRD data using the Scherrer equation (2).

Table 1: Lateral Apparent Crystallite Size of Twaron 1000 fibres after one year aging.

		ACS_{110} (nm)	ACS_{200} (nm)
As-received		5.84 ± 0.13	5.26 ± 0.09
pH11	20°C	5.91 ± 0.20	5.35 ± 0.09
	80°C	6.25 ± 0.04	5.50 ± 0.02
pH9	20°C	6.00 ± 0.11	5.39 ± 0.10
	80°C	6.21 ± 0.08	5.43 ± 0.08

It appears that ACS_{110} and ACS_{200} both increase after one year under all conditions, the increase being larger at 80°C than at 20°C. The increase in the lateral ACS does not depend strongly on the pH: it varies from 6 to 7% for ACS_{110}, and from 3 to 5% for ACS_{200}, for all conditions. Figure 3 presents the evolution of the lateral ACS_{200} with time at pH11 and at pH9, at 80°C.

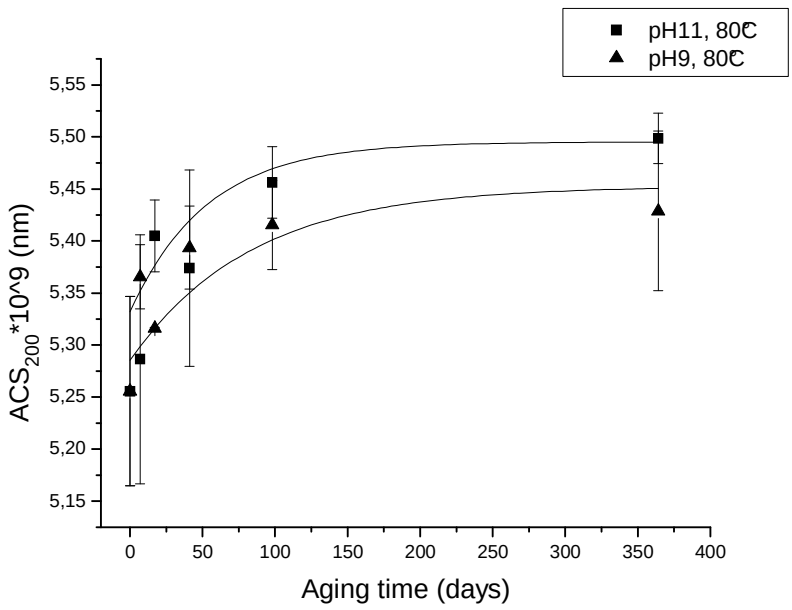


Figure 3: Evolution of the lateral Apparent Crystallite size (ACS_{200}) at pH11 and at pH9, at 80°C. The lines estimate the ACS evolution.

For the two conditions, ACS_{110} and ACS_{200} follow the same kind of evolution: they increase roughly from the beginning of aging to 98 days aging and start levelling off up to one year aging. It is thus a short-term process. It must be noted that the lateral apparent crystallite size determined here is an estimate of the crystallite regions size, as the lattice distortions are not taken into account in Scherrer's equation [14]. The stress release of the structure which could potentially occur during aging has been neglected in the following discussion.

It has been shown by Panar *et al.* [6] that a 80% nitric acid solvent can penetrate selectively between fibrils. Moreover, Morgan *et al.* [18] suggested that the water molecules preferentially accumulate in the interfibrillar region. From these considerations, it is likely that the interfibrillar regions are more exposed to hydrolysis. The increase in the lateral ACS noted in our study could be thus attributed to the degradation of the tie-fibrils introduced by Panar *et al.* [6] which may recrystallize on the surface of pre-existing crystallites.

Figure 4 presents a representative SEM picture of the section of a *Twaron 1000* filaments aged for one and half years at pH11 and 80°C, after a H_2SO_4 treatment.

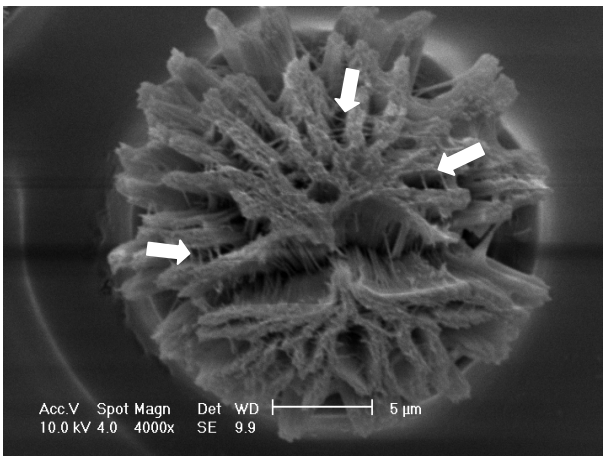


Figure 4: SEM picture of a Twaron 1000 fibre aged for one and half years at pH11 and 80°C, after 2 minutes in 96% H_2SO_4 at ambient temperature. The white arrows indicate lateral "links" which may correspond to the "tie-fibrils" introduced by Panar et al. [27].

The H_2SO_4-treated section of *Twaron 1000* filaments aged at pH11 and 80°C (Figure 4) displays the fibrillar structure described by Panar *et al.* for PPTA fibres [6]: most of the fibrils are oriented in the fibre direction. This picture also reveals the presence of some lateral "links" that may correspond to the tie-fibrils of the fibrillar structure. It may be noted that some lateral links remain after one and half years at pH11 and 80°C.

The increase in the lateral ACS observed here may be due to the degradation of Panar *et al.*'s tie-fibrils, as discussed above. Alternatively, it could be due to imperfectly crystallized chains located at the surface of the crystallites, and/or to the degradation of "tie-molecules" that would ensure the cohesion between adjacent crystallites. These less ordered fractions may crystallize on the surface of pre-existing crystallites once degraded.

In order to evaluate whether there is a correlation between the tensile strength and the lateral ACS, the two characteristics have been plotted in Figure 5.

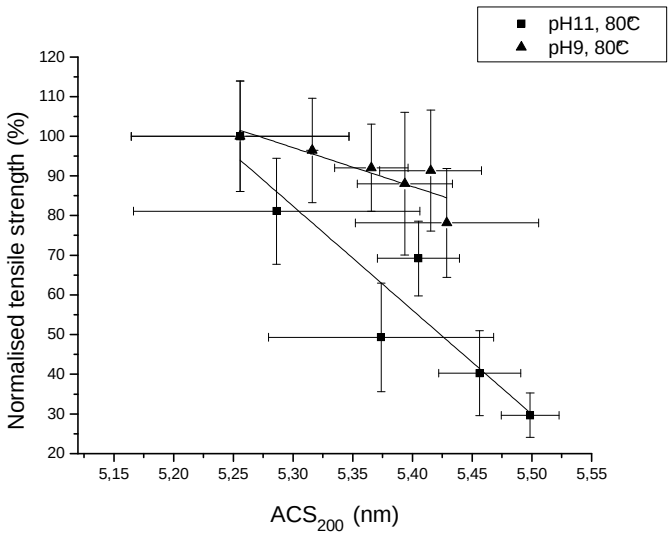


Figure 5: Correlation between the lateral Apparent Crystallite size of hydrolytically-aged Twaron 1000 fibres.

It appears that the lateral ACS and the tensile strength are correlated, with a p-value of ~0.019 at pH11 and ~0.025 at pH9 for ACS_{200}. The lateral ACS seems to follow, to a first approximation, a linear relation with the tensile strength. Considering a similar lateral ACS which can be seen as a similar degradation rate of lateral "links" (such as "tie-fibrils") between adjacent crystallites, the tensile strength is lower at pH11 than at pH9. This difference may be explained by the degradation of another type of molecules at pH11. Meridional X-Ray Diffraction measurements have been carried out to check whether longitudinally-oriented chains are degraded under moderately alkaline conditions.

IV.1.2 Longitudinal Apparent Crystallite Size

Table 2 groups the longitudinal ACS of *Twaron 1000* fibres after one year aging at pH9 and at pH11 calculated from meridional XRD data using the Scherrer equation (2). As for the lateral ACS, the longitudinal ACS determined here is an estimate of the crystallite regions size. The stress release of the structure which could possibly occur during aging has again been neglected.

Table 2: Longitudinal Apparent Crystallite Size (ACS) of Twaron 1000 fibres after one year hydrolytic aging.

	ACS_{002} (nm)	ACS_{004} (nm)
As-received	62.7	20.9
pH11, 80°C	62.5	18.9
	61.5	18.7
pH9, 80°C	70.0	19.5
	68.9	19.3

It may be noted that ACS_{002} obtained from meridional scans is about ten times larger than the lateral ACS determined from equatorial scans, which is in accordance with other studies [19, 20]. These results reveal that both ACS_{002} and ACS_{004} decrease slightly (respectively by ~0.3% and ~9.6%) after one year at pH11 and 80°C. This would be consistent with the degradation of the tie-molecules passing through consecutive crystallites, as proposed by Springer *et al.* [5]. This assumption is supported by Panar *et al.* who suggested that the chain-end defects layers are more permeable to protons and are susceptible to be hydrolysed [6]. Indeed, these authors reported that the average length of PPTA chains hydrolysed with hydrochloric acid corresponds to the periodic spacing detected by Electron Microscopy attributed to the chain-end defects layers [6].

After one year at pH9 and 80°C, the evolution of the longitudinal ACS is different according to whether ACS_{002} or ACS_{004} is considered. Indeed, for these conditions, ACS_{002} increases by ~11.6% whereas ACS_{004} decreases by ~6.7%. In any case it appears that the crystal size is lower at pH11 than at pH9. To support these interpretations, the tensile breaks of aged *Twaron 1000* fibres have been observed by SEM.

IV.2 Tensile breaks

Some SEM pictures of representative single fibre tensile breaks of as-received and hydrolytically-aged *Twaron 1000* fibres are shown in Figure 6.

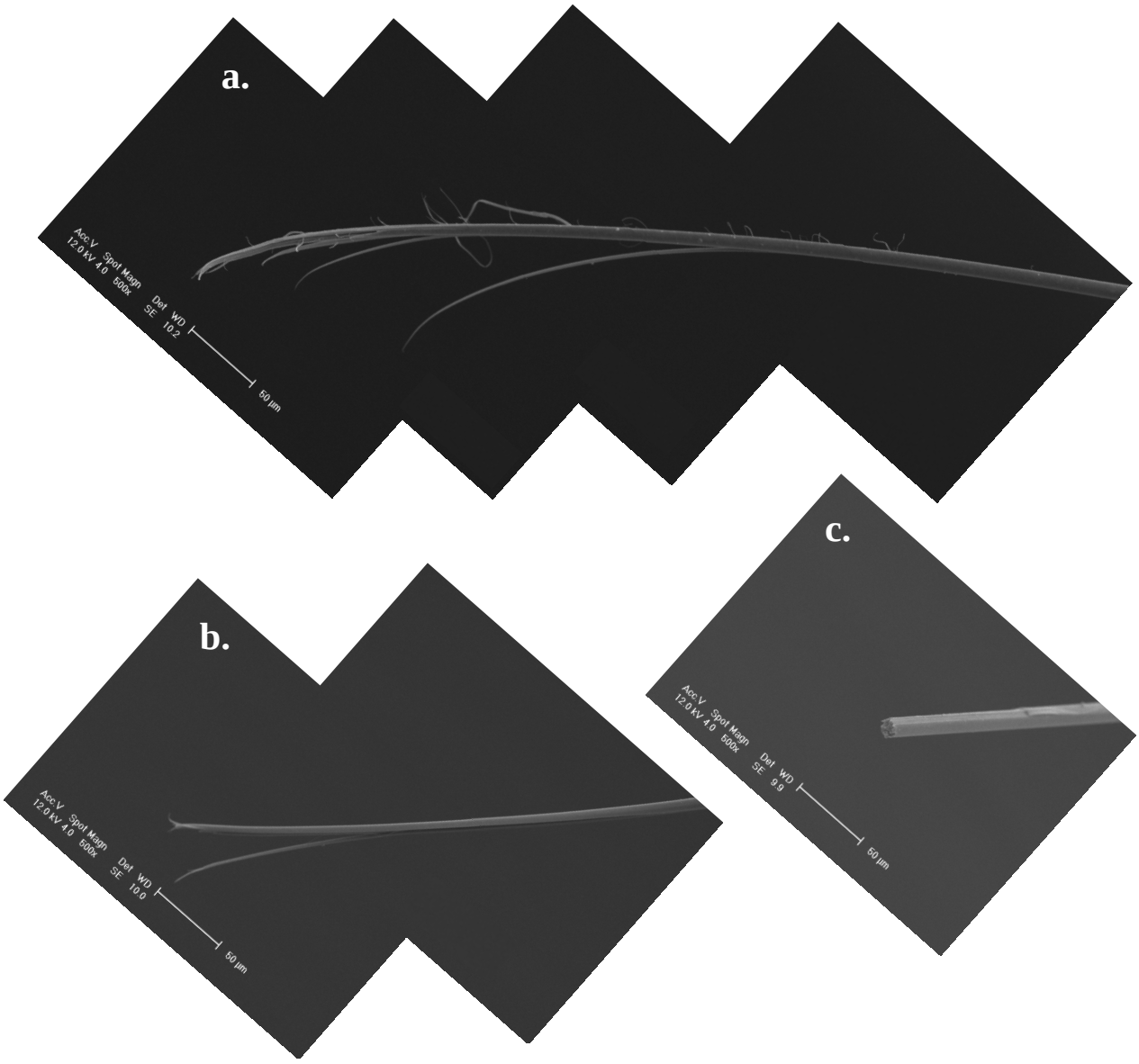


Figure 6: SEM pictures of the tensile breaks of Twaron 1000 fibres (a) as-received, (b) after one and half years at pH9 and 80°C and (c) after one and half years at pH11 and 80°C. The pictures have been taken with a same magnifying power (×500)

From Figure 6, it is clear that the mechanisms involved in tensile fracture depend on the aging condition and time. Broken samples of as-received *Twaron 1000* filaments display axial splitting, as observed by Bunsell for *Kevlar 49* fibres [21]. In a similar way, Hearle *et al.* [22] reported that *Kevlar 29* and *Kevlar 49* are characterized by a fibrillar tensile failure.

The fracture surfaces of *Twaron 1000* filaments aged for one and half years at pH9 and 80°C still display axial splitting, but the splits are on average shorter than those of the as-received fibres. The fracture surfaces of *Twaron 1000* filaments aged for one and half years at pH11 and 80°C are quite different; splitting is not observed and the fracture planes are perpendicular to the fibre axis. A SEM picture at a higher magnification is shown in Figure 7.

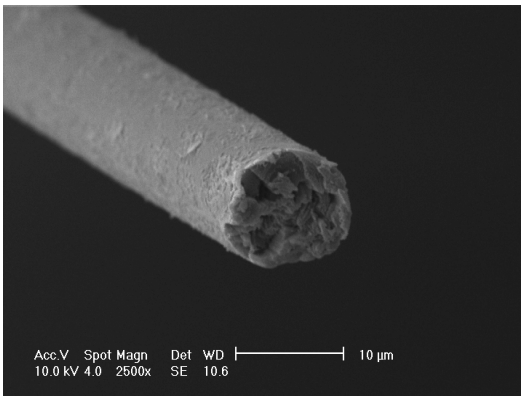


Figure 7: SEM picture of the tensile fracture of Twaron 1000 filament after one and half years aging at pH11 and 80°C (magnification ×2500)

The SEM results indicate that the fibres aged at pH11 and 80°C for one and half years fail through crack propagation in a number of parallel planes perpendicular to the fibre axis. These features have been previously observed by Li *et al.* [7] for HCl-etched *Kevlar* fibres, by Morgan *et al.* [8] for HCl-etched *Kevlar 49* fibres, and by Panar *et al.* [6] for HCl etched PPTA fibres, with a minimum step between the planes varying from 200 to 300 nm. Li *et al.* [7] and Morgan *et al.* [8] reported that this spacing corresponds to the crystallite thickness, and Panar *et al.* [6] reported that it is consistent with the distance between the pleats of the pleated structure.

The tensile failures observed in this study appear to be consistent with X-Ray Diffraction results. At pH11, the degradation of the tie-molecules in the chain-end defect layers may favour the transverse crack propagation resulting in tensile breaks normal to the fibre axis. At pH9, the tensile breaks remain fibrillar, indicating that longitudinal crack propagation may still be predominant. However, as the observed split lengths are shorter than for as-received fibres, some minor transverse crack propagation may still occur due to the slight degradation of the tie-molecules between consecutive crystallites. To further examine these interpretations, SEC analyses have been performed.

IV.3 Mass distribution evolution

The average molecular masses and the polydispersity indexes of *Twaron 1000* fibres before and after one and half years aging in moderately alkaline environments are grouped in Table 3. The corresponding chromatograms are shown in Figure 8.

Table 3: Molecular masses and polydispersity indexes of as-received and hydrolytically- aged fibres, obtained from SEC analyses.

	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	M_z (g/mol)	D
As-received	10900	32900	54000	3.0
pH11, 80°C, 549 days	4300	14000	23000	3.3
pH9, 80°C, 549 days	8600	26600	44000	3.1

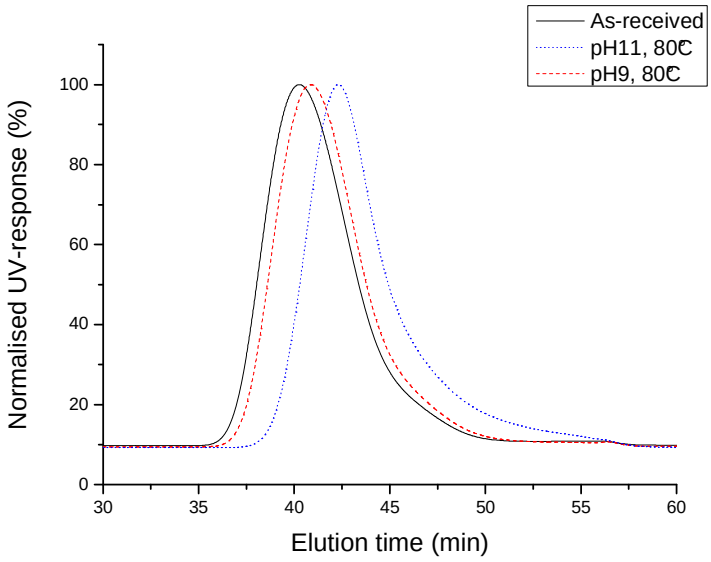


Figure 8: Chromatograms of as-received and hydrolytically-aged Twaron 1000 fibres.

The M_w evolutions are consistent with the viscosity measurements from a previous study [17]. The degradation is significantly higher at pH11 than at pH9. As for the polydispersity index (D), it remains constant at pH9, but it increases slightly at pH11.

A superposition of representative chromatograms of as-received fibres and fibres aged at pH11 and 80°C for one and half years is given in Figure 9. The mass distributions of as-received fibres and of fibres aged at pH9 and 80°C are similar.

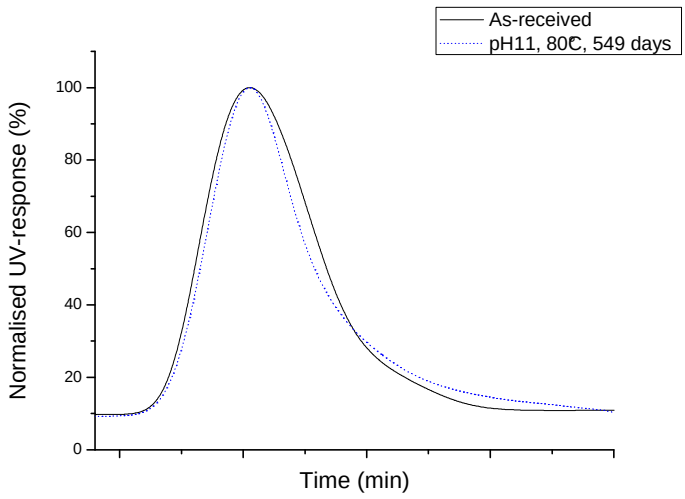


Figure 9: Superposition of the chromatograms of as-received and aged Twaron 1000 fibres.

After one and half years aging at pH11 and 80°C, it may be noted that the main distribution gets narrower. This observation would be consistent with the degradation of the tie-molecules passing through consecutive crystallites, as proposed from the meridional X-Ray Diffraction results. These tie-molecules may be longer polymer chains, for which the length tends to reach the average length of the crystallized chains as the degradation progresses, resulting in a slightly narrower mass distribution. However, it can be noted that the polydispersity index increases slightly under these conditions. Actually, it appears that the distribution tail spreads slightly. Smaller polymer chain fractions have thus been generated after one and half years aging at pH11 and 80°C. As the chain-end defects layers described in different structural models [6-8] are more exposed to hydrolysis [6], the smaller chain fractions observed at pH11 may be attributed to some degraded chain ends. Thereby, the chain ends scission may enhance the water molecule penetration into the chain-end layers, and thus favour hydrolysis of the tie-molecules passing through consecutive crystallites. This may explain why the degradation of the tie-molecules passing through consecutive crystallites is higher at pH11 than at pH9, as deduced from X-Ray Diffraction measurements. Moreover, it must be mentioned that the higher concentration of hydroxide at pH11 may accelerate the degradation kinetics, which would explain the difference in the structural degradation observed at pH9 and at pH11.

A previous study has shown that in moderate alkaline environments (pH9 and pH11) the chemical degradation of *Twaron 1000* fibres can be fitted by Springer *et al.*'s equation (1), using one decay function at pH9 and two decay functions at pH11 [17]. We assumed thus that the degradation may be attributed to one degradation process at pH9 and two degradation processes at pH11. From the results presented here, we propose that the processes involved at pH11 may be on one hand the degradation of tie-molecules/fibrils, and on the other the degradation of the crystallites themselves in the chain-end defects layers. At pH9, the degradation of the tie-fibrils and, to a lower extent, the degradation of the tie-molecules between consecutive crystallites is proposed.

V. Conclusions

Within the framework of a durability study, *Twaron 1000* fibres have been aged at pH9 and pH11 at temperatures ranging from 20 to 80°C. The structural characteristics (lateral and longitudinal apparent crystallite size) have been determined by Wide-Angle X-Ray Scattering after different aging times. Size Exclusion Chromatography analyses and SEM observation of the tensile breaks suggest that the scheme proposed below may explain the structural degradation:

- At pH11, the degradation of lateral "links" between adjacent crystallites, such as the tie-fibrils, would be accompanied by the degradation of the tie-molecules passing through consecutive crystallites. Smaller chain fractions, which may be attributed to some degraded crystalline fractions such as the chain-ends, are generated under this condition.

- At pH9, the hydrolytic degradation of lateral "links" between adjacent crystallites, such as the tie-fibrils, may occur. The degradation of the tie-molecules passing through consecutive crystallites may operate as well but to a lesser extent than at pH11.

These structural features have been shown to be closely related to the tensile strength of the fibres. For example, a linear correlation can be made between the lateral crystallite size and the tensile strength. The influence of other structural characteristics, such as changes in porosity, is currently being studied.

VI. Acknowledgements

The authors are grateful to Otto Grabandt and Bertil van Berkel (Teijin Aramid) for the fibre samples and their cooperation. The authors acknowledge the contributions of Nicolas Barberis, Dominique Duragrin, Arnaud Plantet, (LCPC Paris) and Nicolas Lacotte (IFREMER Brest) to the aging and characterization studies presented here. A special thanks to Alba Marcellan (ESPCI) and Frédéric Boinski (LCPC Paris) for the very constructive discussions.

VII References

1. Yang H.H. *Kevlar Aramid Fiber*. Ed. John Wiley & Sons. 1993.

2. Auerbach I. *Kinetics for the tensile strength degradation of Nylon and Kevlar Yarns,* Journal of Applied Polymer Science, 1989, **37**: 2213-2227.

3. Morgan R.J, Pruneda C.O., Butler N., Kong F.-M., Caley L., Moore R.L. *The hydrolytic degradation of Kevlar 49 fibers*. Proceedings of the 29th National SAMPE Symposium., 1984: 891-900.

4. Mercier J.P., Maréchal E. *Chimie des polymères: synthèses, réactions, degradations*, in *Traité des Matériaux*. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 1993: 393-395.

5. Springer H., Abu Obaid A., Prabawa A.B., Hinrichsen G. *Influence of Hydrolytic and Chemical Treatment on the Mechanical Properties of Aramid and Copolyaramid Fibers*. Textile Research Journal, 1998, **8**(68): 588-594.

6. Panar M., Avakian P., Blume R.C., Gardner K.H., Gierke T.D., Yang H.H. *Morphology of Poly(p-phenylene Terephthalamide) Fibers.* Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition, 1983, **21**: 1955-1969

7. Li L.-S., Allard L.F., Bigelow W.C. *On the Morphology of Aromatic Polyamide Fibers (Kevlar, Kevlar-49, and PRD-49).* Journal of Macromolecular Science - Physics, 1983, **B22**(2): 269-290.

8. Morgan R.J., Pruneda C.O., Steele W.J. *The Relationship between the Physical Structure and the Microscopic Deformation and Failure Processes of Poly(p-phenylene Terephthalamide) Fibers*. Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition, 1983, **21**: 1757-1783.

9. Pruneda C.O., Morgan R.J., Kong F.-M., Hodson J.A., Kershaw R.P., Casey A.W. *The modes of deformation and failure of Kevlar 49 fibres and composites*. Proceedings of the 29th National SAMPE Symposium, 1984: 1213-1221.

10. Hodson J.A, Pruneda C.O., Kershaw R.P., Morgan R.J. *The Deformation and Failure Processes of Kevlar 49 Single Filaments.* Composite Technology Review, 1983, **5**(4): 115-117.

11. Konopasek L., Hearle J.W.S. *The Tensile Fatigue Behavior of para-Oriented Aramid Fibers and Their Fracture Morphology.* Journal of Applied Polymer Science, 1977, **21**: 2791-2815.

12. Lee J.S., Fellers J.F., Tang M.Y, Lin J.S. *A Dynamic Small Angle X-Ray Scattering of Stressed Kevlar 49/Epoxy Composites.* Journal of Composite Materials, 1985, **19**(2): 114-137.

13. Marcellan A. *Microstructures, micromécanismes et comportement à rupture des fibres PA 66*. PhD thesis, École des Mines de Paris, 2003.

14. Alexander L.E. *X-Ray Diffraction Methods in Polymer Science*. Science and Technology of Materials, Ed. Wiley-Interscience. 1969.

15. Derombise G., Vouyovitch Van Schoors L., Davies P., *Hydrolytic degradation of Technora fibres in an alkaline and neutral environment: identification of aging indicators*. Accepted for publication in Polymer Degradation and Stability.

16. Derombise G., Vouyovitch Van Schoors L, Messou M.-F., Davies P. *Influence of finish treatment on the durability of aramid fibres aged under an alkaline environment*. Submitted.

17. Derombise G., Vouyovitch Van Schoors L., Davies P. *Degradation of aramid fibres under alkaline and neutral conditions: relations between physico-chemical characteristics and mechanical properties*. Accepted for publication in Journal of Applied Polymer Science.

18. Morgan R.J, Pruneda C.O. *Characterization of chemical impurities in Kevlar 49 fibres*. Polymer, 1987, **28**: 340-346.

19. Rao Y., Waddon A.J., Farris R.J. *Structure-property relation in poly(p-terephthalamide) (PPTA) fibers*. Polymer, 2001, **42**: 5937-5946.

20. Rao Y., Waddon A.J., Farris R.J. *The evolution of structure and properties in poly(p-phenylene terephthalamide) fibers*. Polymer, 2001, **42**: 5925-5935.

21. Bunsell A.R. *The tensile and fatigue behaviour of Kevlar-49 (PRD-49) fibre.* Journal of Materials Science, 1975, **10**: 1300-1308.

22. Hearle J.W.S., Lomas B., Cooke W.D. *Tensile Failures* in Atlas of fibre fracture and damage to textiles. Ed. Woodhead Publishing Ltd. 1998: 35-68.

Dans cette partie, nous avons complété la caractérisation physico-chimique des fibres *Twaron 1000* vieillies à pH9 et à pH11 par une approche microstructurale. Nous nous sommes en particulier intéressés à l'évolution de la taille apparente des cristallites déterminée par Diffraction des Rayons X. Ainsi, l'augmentation de la taille latérale apparente des cristallites a été attribuée à la destruction de liaisons latérales entre cristallites, comme les « fibrilles d'attache », alors que la diminution de la taille longitudinale apparente a été associée à la coupure des molécules d'attaches qui traversent deux couches de cristallites consécutives. D'après les résultats de notre étude, il semble qu'à pH9, la destruction des liaisons latérales prédomine sur la coupure des molécules d'attache, alors qu'à pH11, les deux phénomènes coexistent. Ces résultats ont été confirmés par l'observation des faciès de rupture en traction. D'autre part, d'après nos résultats, il apparait que la taille latérale apparente des cristallites et la résistance mécanique en traction sont fortement corrélées. Enfin, il semble que les processus de dégradation mis en jeu à pH9 et à pH11 aient été identifiés. A pH9, seule la destruction des liaisons latérales et éventuellement des molécules d'attache se produirait. A pH11 la destruction des liaisons latérales et des molécules d'attache, ainsi que la dégradation des bouts de chaînes des cristallites pourraient intervenir.

Dans l'étude suivante, l'analyse de la dégradation sera poursuivie en déterminant les variations de densité des fibres *Twaron 1000* vieillies à pH9 et à pH11, afin de suivre un développement éventuel de porosité dans ces conditions. L'état de surface des fibres sera également examiné. Nous nous intéresserons à l'influence des évolutions physiques et morphologiques sur les propriétés mécaniques.

MORPHOLOGICAL AND PHYSICAL EVOLUTIONS OF ARAMID FIBRES AGED IN A MODERATELY ALKALINE ENVIRONMENT

G. DEROMBISE[1], L. VOUYOVITCH VAN SCHOORS[1], A. BOURMAUD[2], P. DAVIES[3]

[1] *Division for Material Physicochemistry, Laboratoire Central des Ponts et Chaussées, Paris, France*
[2] *Laboratoire d'Ingénierie des Matériaux de Bretagne, Université de Bretagne Sud, Lorient, France*
[3] *Technology Research Department, IFREMER (French Ocean Research Institute), Brest, France*

I. Abstract

The recent use of aramid fibres in geotextiles for ground reinforcement raises fundamental durability issues, in particular in alkaline soils where they are subjected to hydrolysis. To study the degradation mechanisms in such an environment, accelerated aging at pH9 and at pH11 has been carried out for up to one and half years. From density measurements and SEM observations, a development of porosity has been revealed at pH9. Nanoindentation measurements support the structural and morphological changes observed in the different aging conditions considered here. This work describes the morphological evolutions that occur and the morphology-properties relationship during aging in moderately alkaline environments.

Keywords: aramids, fibres, alkaline environment, aging, porosity, SEM, nanoindentation

II. Introduction

Twaron 1000 fibres are high performance fibres based on poly(*p*-phenylene terephthalamide) (PPTA, Figure 1) as *Kevlar* fibres [1]. Today, they are proposed in geotextiles for treated soils reinforcement.

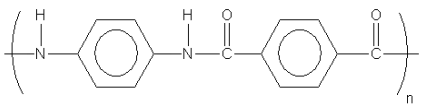


Figure 1: Twaron molecular structure.

Because of the presence of amide-linkages, these fibres are sensitive to hydrolysis [2, 3]. The degradation in the presence of water involves a scission of the amide N-C linkage, yielding acid and amine functions (Figure 2) [3, 4].

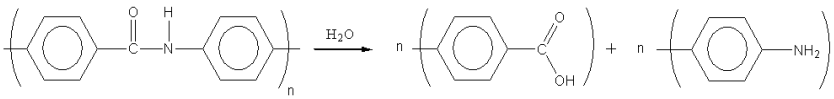


Figure 2: Hydrolysis of PPTA.

Springer *et al.* [5] evaluated the mechanical properties degradation of *Kevlar 49* et *Twaron 1055* fibres immersed in "aggressive" wet environments, namely 4 days in H_2SO_4 (40%) at 90°C, 4 days in NaOH (10%) at 90°C, and one day in water at 180°C. They showed that the modulus and tensile strength are both affected, but the property drops are larger in acid and basic solutions than in a neutral environment.

The structure and morphology of PPTA fibres have been studied extensively [6-11]. The highly-crystalline and highly-oriented structure of PPTA fibres have been shown to be composed of several superimposed structural levels, among which are the chain-end defects and the crystallites arrangement [6-8], the fibrillar structure [6], the pleated sheets structure [6, 9, 10] and the skin-core structure [6, 7, 11]. For example, Panar *et al.* [6] proposed a structure with a high proportion of extended chains passing through a periodic chain-end layer. Moreover, they highlighted a fibrillar structure, superimposed on the chain-ends structure, consisting of 600 nm-wide fibrils oriented in the fibre axis and linked together by tie-fibrils. Finally, these authors showed that the fibrils are uniformly axially oriented in the skin region, whereas the fibrils are imperfectly packed and ordered in the core region. These authors suggested that a large proportion of voids are present in the fibre core.

The inherent porosity of *Kevlar 29* and *Kevlar 49* fibres was studied by Dobb *et al.* [12]. They highlighted rod-shaped microvoids with their long axes approximately parallel to the fibre axis in the peripheral regions, by Small-Angle X-Ray Scattering (SAXS) and by Transmission Electron Microscopy (TEM). The authors showed by SAXS that these voids are regular in size, around 6 nm in diameter and 25 nm-long, and connected by a fine capillary network to the surface of the fibre. They suggested that some completely isolated voids are also present in the core. According to these authors, these inherent microvoids would arise during the solidification of the polymer in the coagulating bath of the extrusion process, and would tend to affect the tensile strength of the fibres. Lee *et al.* [13] determined different void dimensions by SAXS: *Kevlar 29* fibres voids are 10.8 nm-wide and 10.6 nm-long, whereas *Kevlar 49* fibres voids are 4.7 nm-wide and 10.7 nm-long. They speculated that the lower void width of *Kevlar 49* fibres compared to *Kevlar 29* fibres results from an additional thermal treatment under tension for the former. Moreover, they highlighted that the void dimensions of *Kevlar 49* fibres are larger after different hydrolytic treatments. Indeed, the voids are 10.0 nm-wide and 10.8 nm-long after 40 days under 100% relative humidity (RH) at 125°C, 7.6 nm-wide and 11.0 nm-long after 14 days under 100% RH at 150°C, and 9.8 nm-wide and 8 nm-long after 2 days under 100% RH at 200°C. These authors also determined by density measurements that the void fraction increases from 3.38% for as-received *Kevlar 49* fibres to 17.1% after 40 days under 100% RH at 125°C, to 21.4% after 14 days under 100% RH at 150°C, and to 19.0% after 2 days under 100% RH at 200°C. Based on their SAXS results and density measurements, the authors indicated that much larger voids are also present in the *Kevlar 49* fibres.

Morgan and Pruneda [14] and Penn and Larsen [15] detected some residual Na_2SO_4 impurities in the *Kevlar 49* fibres introduced during the manufacturing process. Morgan and Pruneda [14] suggested that these are in the form of small clusters that get trapped in the interfibrillar regions upon shrinkage during the fibre drying stage. They suggested that the Na_2SO_4 impurities are a source of microvoid formation, particularly in the later stage of drying when trapped aqueous Na_2SO_4 concentrations impose osmotic pressure upon the surroundings.

In another study, Dobb *et al.* [11] described a defective core where the segments of the pleat structure are interrupted by holes, for *Twaron* fibres. The authors suggested that the voiding of the core regions results from subsequent loss of solvent from the interior and eventual removal of coagulant during the drying process [11, 12].

Within the framework of a durability study in an alkaline environment, PPTA fibres have been aged at pH9 and pH11 for up to one and a half years. The degradation of *Twaron 1000* fibres in a moderately alkaline conditions has already been evaluated in previous studies by different techniques (tensile tests, Fourier Transformed Infrared spectrometry, viscosimetry, Wide-Angle X-Ray Diffraction, Size Exclusion Chromatography, etc.) [16, 17]. In this study, the morphological changes (porosity, surface-state) induced by aging will be followed throughout the aging duration, and correlated with the mechanical properties.

III. Experimental

III.1 Materials

The *Twaron type 1000* fibre studied in this paper, in the form of 1680 dtex yarn, is a para-aramid fibre produced by Teijin Aramid.

III.2 Aging methods

Yarns were studied in two aging environments. Yarn samples were immersed in buffer carbonate sodium salt solutions at pH9 and pH11. Four temperatures have been considered for each aging condition: 20, 40, 60 and 80°C. Over the aging period considered here the temperature variability is estimated at ± 2°C.

III.3 Analysis and characterization

III.3.1 Density measurements

The determination of the density of the fibres is based on the Archimedes principle. The samples were successively weighed at 20 ± 1°C in ambient air and once immersed in dodecane, for which the densities are ρ_{air} and $\rho_{dodecane}$ respectively. Then, the density of the fibres, ρ_{fibres}, was calculated using the following relation:

$$\rho_{fibres} = \frac{m_1 \times \rho_{dodecane} - m_2 \times \rho_{air}}{m_1 - m_2} \quad (1)$$

where m_1 is the mass weighed in air, m_2 is the mass weighed in dodecane.

The fibres were dried beforehand for 48 hours in a vacuum oven at 90°C [18] to remove the water absorbed by the fibres, and then stored at 30°C with silicagel.

III.3.2 Scanning Electron Microscopy

A *Philips XL30* Scanning Electron Microscope was used in the Secondary Electrons (SE) mode, at 12 kV voltage and at a working distance of 10 mm. The surface state of the fibres was observed before and after hydrolytic aging. The fibres were laid on adhesive carbon tabs and then coated with gold. The sections were also examined after one and half minutes immersion in 96% H_2SO_4, at ambient temperature. For this, the fibres were arranged as parallel bundles in epoxy resin, and then cut perpendicularly to their section. The embedded fibres were then polished perpendicularly to their section and coated with gold.

III.3.3 Nanoindentation

For these measurements, the samples were first prepared as for the SEM examinations of the sections described above. Nanoindentation tests involve the contact of an indenter on a material surface and its penetration to a specified load or depth. Load is measured as a function of penetration depth. Figure 3 shows a typical load-penetration curve (a) and an illustration of the unloading process showing parameters characterizing the contact geometry (b) [19, 20].

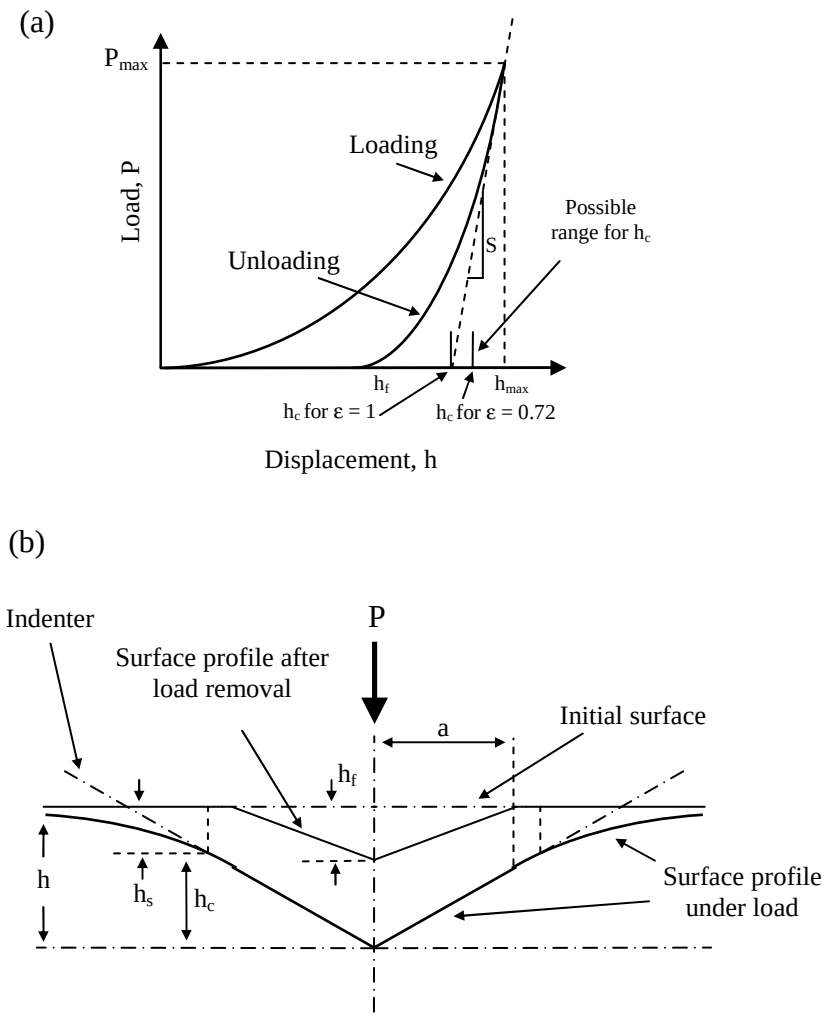


Figure 3: (a) A typical load-displacement curve and (b) the deformation pattern of an elastic-plastic sample during and after indentation [19, 20]

In this case, penetration depth is the displacement into the sample starting from its surface. Calculation methods to determine modulus and hardness are based on the work of Oliver *et al.* [20]. The maximum displacement, h_{max}, the maximum load on the sample, P_{max} and the contact stiffness, S, are obtained from the load-penetration curve. S is the slope of the tangent line to the unloading curve at the maximum loading point. The contact depth, h_c is related to the deformation behaviour of the material and the shape of the indenter. In fact $h_c = h_{max} - h_s$ as shown on Figure 3:

$$h_c = h_{\max} - \varepsilon \frac{P_{\max}}{S} \quad (2)$$

where ε is a constant that depends on the geometry of the indenter (0.72 for a Berkovich indenter).

For a perfectly sharp Berkovitch indenter, projected area A can be calculated by Equation (3) as follows:

$$A = 24.56 h_c^2 \quad (3)$$

The reduced elastic modulus E_r can be calculated with the relationship below:

$$S = 2aE_r = \frac{2\beta}{\sqrt{\pi}} E_r \sqrt{A} \quad (4)$$

where a is the contact radius and β is a constant depending of the geometry of the indenter (1.034 for a Berkovitch tip).

The reduced modulus, E_r, which accounts for deformation of both the indenter and the sample is given by:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{\left(1-\nu^2\right)}{E} + \frac{\left(1-\nu_i^2\right)}{E_i} \quad (5)$$

In the above equation, E_i (taken as 1140 GPa) and ν_i (0.07) are the elastic properties of the diamond indenter. E and ν are the elastic modulus and Poisson's ratio of the sample.

Indentation tests were performed with a commercial nanoindentation system (*Nanoindenter XP*, MTS Nano Instruments) at room temperature 23 ± 1°C with a continuous stiffness measurement (CSM) technique. In this technique, an oscillating force at controlled frequency and amplitude is superimposed onto a nominal applied force. The material, which is in contact with the oscillating force, responds with a displacement phase and amplitude.

A three-sided pyramid (Berkovitch) diamond indenter was employed for the indentation tests. The area function, which is used to calculate contact area A_c from contact depth h_c, was carefully calibrated by using a standard sample, prior to the experiments.

The nanoindentation system is coupled with an optical microscope in order to control the surface of the sample *in situ*. The precise coordinates of the position of the indent are determined simultaneously to the observation of the surface.

Strain rate during loading was maintained at 0.05 s^{-1} for all the samples, with a 3 nm amplitude, 70 Hz oscillation using identical load rate conditions. The nanoindenter tests were carried out in the following sequence: firstly, after the indenter made contact with the surface, it was driven into the material with constant strain rate, 0.05 s^{-1} to a depth of 120 nm; secondly, the load was held at maximum value for 60 s; and finally, the indenter was withdrawn from the surface with the same rate as loading up to 10% of the maximum load was reached.

The indentation measurements were performed approximately every micrometer along a diameter line of the fibre sections (Figure 4), which represents around 13 measurements per section.

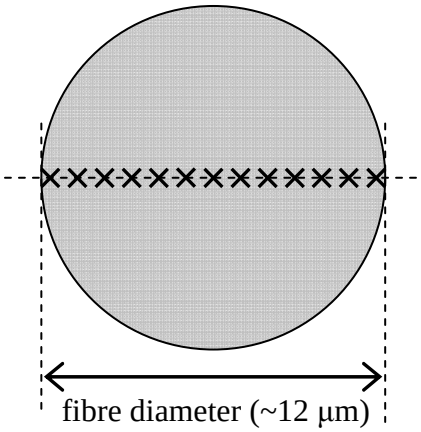


Figure 4: Fibre transversal section. The crosses along the diameter line represent the indentation measurements

IV. Results and discussions

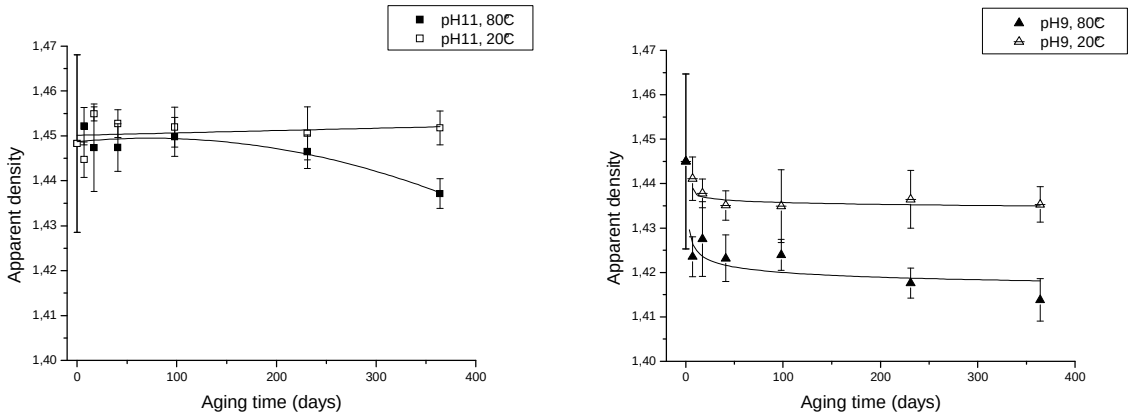
IV.1 Density evolutions

The presence of finish has been shown to have a significant influence on the density of the *Twaron* fibres [21]. Indeed, the density is 1.445 ± 0.005 for fibres with 0.14 wt% finish content (*Twaron 1010*), whereas it is 1.425 ± 0.019 for fibres with 0.6-1 wt% finish content (*Twaron 1000*). These values are similar to those reported by Teijin Aramid [22]. To take into account this finish effect, a correction was performed using FTIR-ATR data. After identifying the peak related to the finish, evaluating the remaining finish content at different aging time, an “apparent” density, $d*$, related to the density of the polymer only (that is to say without any finish content), has been determined.

$$d^* = \frac{M_{polymer}\, d_{fibre}}{\frac{M_{polymer}\, d_{fibre}}{d_{polymer}} + 1 - d_{fibre}\left(\frac{M_{finish}}{d_{finish}} + \frac{M_{polymer}}{d_{polymer}}\right)} \quad (6)$$

where $M_{polymer}$ and M_{finish} are the weight percentages of the polymer and the finish respectively, d_{fibre} is the measured density and $d_{polymer}$ is the density of the polymer alone (that is to say without any finish). $d_{polymer}$ has been assumed to be equal to the density of the as-received *Twaron 1010* fibres after removing the residual finish content. The calculation is detailed elsewhere [23].

The apparent density evolution at pH11 and pH9 are reported in Figure 5 and Table 1.



(a) (b)

Figure 5: Evolution of the apparent density of Twaron 1000 fibres aged (a) at pH11, and (b) at pH9

Table 1: Apparent density values of Twaron 1000 fibres after one year aging at pH11 and at pH9

		Apparent density
As-received		1.449 ± 0.020
pH11	20°C	1.449 ± 0.004
	80°C	1.434 ± 0.003
pH9	20°C	1.435 ± 0.004
	80°C	1.414 ± 0.005

Figure 5 indicates that the apparent density of *Twaron 1000* fibres aged at pH11 remains constant at 20°C, and decreases slightly at 80°C. At pH9, the apparent density follows a logarithmic evolution with time. A short-term closed porosity development occurs thus under the latter conditions. Another remark is that the density standard deviation of as-received fibres is much larger than for aged materials, probably due to some variation of the finish content along the yarns. From Table 1, it appears that the apparent density of *Twaron 1000* fibres aged at pH9 is lower than for those aged at pH11, for the same aging temperature. This would suggest that the closed porosity development is higher at pH9 than at pH11. Different degradation processes, that involve different development of the porosity levels may thus occur at pH9 and at pH11. Further work is needed to explain this.

It is important to examine how the development of porosity observed at pH9 affects the mechanicals properties in tension. First, the normalised tensile strength and the apparent density of *Twaron 1000* fibres aged at pH9 have been plotted in Figure 6. The evolution of the tensile strength with aging time for the different conditions has been reported in a previous study [16].

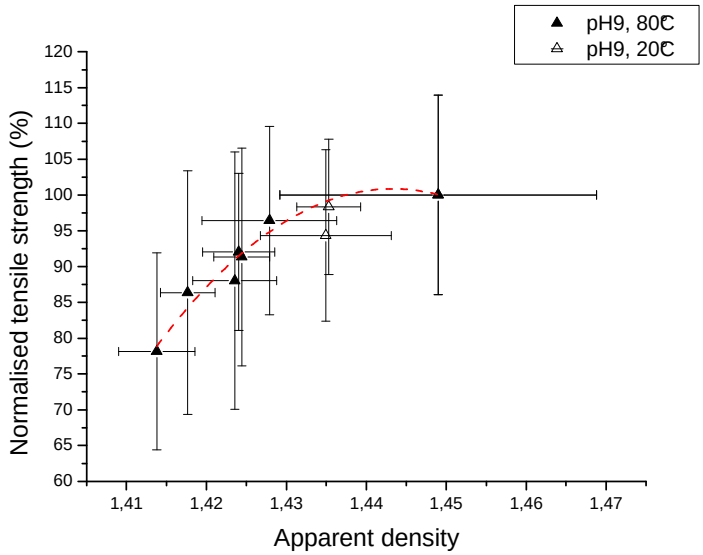


Figure 6: Normalised tensile strength versus the apparent density of Twaron 1000 fibres aged at pH9 up to one year

It appears that the apparent density and the tensile strength seems to be correlated: the lower the apparent density, the higher the porosity level, the lower the tensile strength, as suggested by Dobb *et al.* [12]. A second order polynomial relation can fit the data to a first approximation.

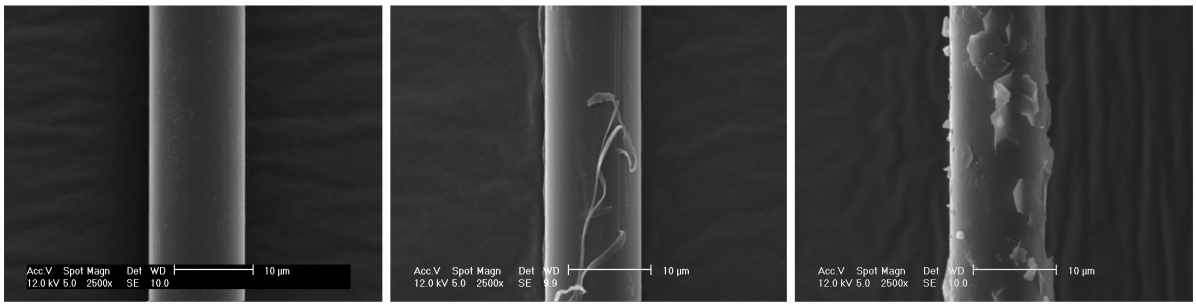
In another study [16] we have shown that the tensile strength and the reduced viscosity measured at 2.10^{-3} g/mL (which is correlated with the chain length) of *Twaron 1000* fibres aged at pH11 are linearly correlated. It has been noted that the fibres aged at pH9 deviate slightly from this linear relation: for the same chain degradation rate (that is to say for the same reduced viscosity at 2.10^{-3} g/mL), the tensile strength loss is larger at pH9 than at pH11. The development of bulk porosity at pH9 may explain this trend. This result would confirm that the porosity affects the tensile strength, as suggested by Morgan *et al.* [7].

To examine the presence of void regions, SEM observations both of the surface state and of the fibre sections after a H_2SO_4 treatment were carried out.

IV.2 Morphological examinations

IV.2.1 Surface state

Figure 7 group the SEM observations of *Twaron* fibres before and after one year aging in an alkaline environment.



(a) (b) (c)

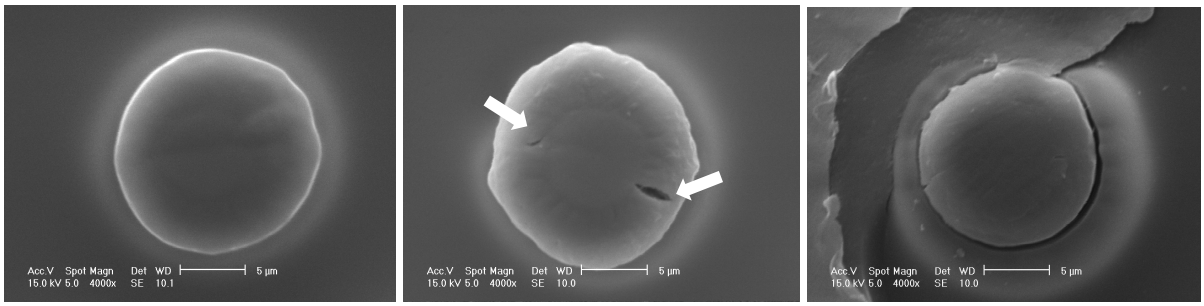
Figure 7: SEM observations of Twaron 1000 fibres (a) as-received, (b) after one year at pH9 and 80°C, and (c) after one year and at pH11 and 80°C

The surface of *Twaron 1000* as-received fibres is smooth and does not display any defects (Figure 7-(a)). After one year at pH9 and 80°C, the fibres display some local finish rearrangement and some fibril removal leaving longitudinal grooves at the surface (Figure 7-(b)), attributed to abrasion probably due to the stirring of the aging solutions. After one year at pH11 and 80°C, the fibres present some local randomly oriented hexagonal shapes (Figure 7-(c)), which may be due to rearrangement of some drawing agent embedded in the surface. It must be emphasized that the diameter remains constant for all conditions. No evidence of open porosity can be seen on these surface state SEM pictures.

IV.2.2 H_2SO_4-etched sections

Hydrochloric acid-etching is a well-known technique used to study the structure of polymer fibres by revealing defects or amorphous regions [6-8]. Indeed, HCl-etching via chain hydrolysis will preferentially occur in less perfect crystalline regions as a result of greater diffusion and solubility of the acid in such regions [7]. We have thus immersed *Twaron 1000* as-received fibres for five weeks in HCl 37% at ambient temperature. As the surface and the cross-section remain intact after this treatment, the fibres were immersed for one and a half minutes in 96% H_2SO_4, which is a solvent for PPTA fibres. It is likely that the less perfect crystalline and more exposed regions will be primarily dissolved.

Figure 8 group some representative SEM pictures of H_2SO_4-etched sections of *Twaron 1000* fibres before and after one year aging in an alkaline environment. Several fibres were studied for each condition. All the pictures presented here have been taken after a same H_2SO_4 treatment. It should therefore be noted that the morphology of H_2SO_4-etched sections strongly depends on the time of immersion and are hardly reproducible.



(a) (b) (c)

Figure 8: Sections of Twaron 1000 fibres (a) as-received, (b) after one year at pH9 and 80°C, and (c) after one year at pH11 and 80°C, observed by SEM after one and half minutes immersion in H_2SO_4 (96%) at ambient temperature. The white arrow indicates the presence of porosity.

The sections of as-received fibres are smooth and do not seem to be affected by the H_2SO_4 treatments (Figure 8-(a)). In a similar way, the sections of fibres aged during one year at pH11 and 80°C do not display any defects (Figure 8-(c)). However, the sections of fibres aged during one year at pH9 and 80°C (Figure 8-(b)) display some holes with an ellipsoidal cross-section, which the larger diameter is oriented in the radial directions. These holes are located in the core of the fibres, and are most probably located in the interfibrillar regions, as suggested by Morgan and Pruneda [14].

These observations support the different evolution of the apparent density depending on the aging conditions: there would be some development of porosity under aging at pH9, whereas it would be insignificant at pH11.

Nanoindentation experiments have been performed to confirm these observations.

IV.3 Nanoindentation

Nanoindentation experiments were performed on *Twaron 1000* fibres before and after one and half years aging at pH9 and 80°C or at pH11 and 80°C. Figure 9 groups the modulus measurements by nanoindentation along a fibre diameter.

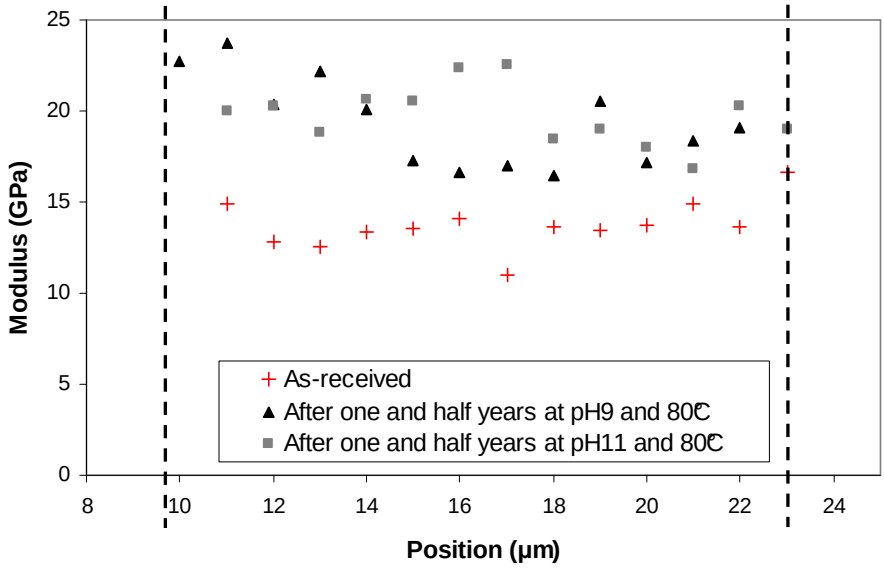


Figure 9: Evolution of the modulus measured by nanoindentation along the fibres diameter. The dashed lines represent the fibre extremities.

First, for all conditions, it appears that the measured modulus is slightly higher at the edges of the fibre diameter, except for the fibres aged at pH11 and 80°C. Two interpretations can be proposed:

- It may be due to a denser structure and a better orientation in the fibre skin than in the core, as proposed by several authors [6, 7, 11]. Even if the skin thickness can not be determined precisely from these measurements, it may be concluded that the "skin effect" is not wider than 1 µm, which would be in accordance with Dobb and Robson's observations [11]. These authors measured the skin thicknesses of different PPTA fibre grades, from TEM observations of silver sulphide impregnated fibres. They determined a skin thickness varying from 0.3 to 1 µm for *Kevlar 29* and *Kevlar 49* fibres (for a diameter of 12.6 µm and 12.1 µm respectively), and a skin of 0.15 µm for *Twaron* fibres (for a diameter of 12.5 µm).

- The higher modulus at the fibre extremities may also be attributed to the filling of microvoids located in the outer regions by the liquid epoxy resin, as showed by Lee *et al.*, during the sample preparation.

It appears that the elastic modulus is higher for hydrolytically-aged fibres than for as-received fibres. In a previous study, we showed by Wide-Angle X-ray Scattering (WAXS) that the longitudinal apparent crystallite size (ACS) increases significantly (from 6 to 7% for ACS_{110}) for *Twaron 1000* fibres aged for one year at pH11 and at pH9, at 80°C [17]. This increase in the lateral apparent crystallite size was attributed to the recrystallization of lateral "links", such as tie-fibrils, tie-molecules or imperfectly crystallized chains, at the surface of pre-existing crystallites. As imperfectly crystallized material further crystallizes during aging, the increase in the lateral ACS may be thus regarded as an increase in "lateral crystallinity". The higher modulus measured by nanoindentation after aging may be caused by the increase in the crystallinity, as suggested by Beake and Leggett for poly(ethylene terephthalate films) [24]. It may be noted that the local properties measured by nanoindentation are not representative of the global tensile properties, as the tensile modulus (measured between 0.3 and 0.6% strain) of *Twaron 1000* fibres has been shown to remain constant throughout the aging duration, for all the conditions considered here [16]. Moreover, it can be noted that the elastic modulus values measured by nanoindentation are not in the same range as the elastic modulus determined by tensile tests (~80 GPa for the tensile modulus). This may be due to a "scale effect": as the indenter penetrates into the structure, it may separate the fibrils by breaking some lateral links (such as the "tie-fibrils" described by Panar *et al.* [6]) resulting in lower elastic modulus.

Finally, Figure 9 illustrates that the local elastic modulus of aged fibres depends on the pH, and on the location along the diameter line. Indeed, for the fibres aged in the two conditions, the modulus values are in a similar range up to ~4 µm from the border of the fibres. In the centre, beyond ~4 µm from the border, the modulus is significantly lower for the fibres aged at pH9 and 80°C. In various fields of materials science, it has been established that the higher the porosity level, the lower the elastic modulus measured by nanoindentation [25-31]. The trend observed here may thus be related to the higher closed porosity development at pH9 and 80°C than at pH11 and 80°C.

From these results and interpretations, the modulus measured by nanoindentation may result from a combination of an increase in the crystallinity, which would increase the modulus value, and an increase in the porosity level, which would reduce it.

V. Conclusions

Twaron 1000 fibres have been aged in a moderately alkaline environment for up to one and a half years. The evolution of the apparent density has been evaluated throughout the aging duration and has been shown to depend on the aging conditions.

At pH11, the apparent density decreases slightly after one year aging at 80°C, whereas it remains constant at 20°C. No evidence of porosity development has been observed on H_2SO_4-etched sections.

At pH9, the apparent density decreases significantly after one year aging at 80°C. In this condition, the apparent porosity follows a logarithmic evolution with aging time. A development of porosity has been detected on H_2SO_4-etched sections. The apparent density decreases slightly after one year aging at pH9 and 20°C.

Nanoindentation experiments appear to support these observations. The local elastic modulus of the inner regions has been shown to be lower after aging at pH9 and 80°C than after aging at pH11 and 80°C. This effect may result from a higher closed porosity development at pH9 and 80°C than at pH11 and 80°C. It has been noted that the elastic modulus of as-received fibres is significantly lower than for the hydrolytically-aged fibres. This latter trend may be the result of an increase in the crystallinity after aging in the different conditions considered here.

Finally, this study has indicated an inverse correlation between the porosity level and the tensile strength. As shown in a previous study, the latter is also strongly related to the molecular weight. Further analyses, such as Small-Angle X-Ray Scattering, are therefore needed to quantify this effect.

VI. Acknowledgements

The authors are grateful to Otto Grabandt and Bertil van Berkel (Teijin Aramid) for the fibre samples and their cooperation. The high commitment of Dominique Duragrin (LCPC Paris) for the density measurements is also greatly appreciated. A special thanks to Stéphane Lavaud (LCPC Paris) for the interesting discussions on SEM examinations.

VII. References

1. Yang H.H. *Kevlar Aramid Fiber*. Ed. John Wiley & Sons. 1993.

2. Auerbach I. *Kinetics for the tensile strength degradation of Nylon and Kevlar Yarns,* Journal of Applied Polymer Science, 1989, 37: 2213-2227.

3. Morgan R.J, Pruneda C.O., Butler N., Kong F.-M., Caley L., Moore R.L. *The hydrolytic degradation of Kevlar 49 fibers*. Proceedings of the 29th National SAMPE Symposium, 1984: 891-900.

4. Mercier J.P, Maréchal E. *Chimie des polymères: synthèses, réactions, degradations*, in *Traité des Matériaux*. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 1993: 393-395.

5. Springer H., Abu Obaid A., Prabawa A.B., Hinrichsen G. *Influence of Hydrolytic and Chemical Treatment on the Mechanical Properties of Aramid and Copolyaramid Fibers*. Textile Research Journal, 1998, **8**(68): 588-594.

6. Panar M., Avakian P., Blume R.C., Gardner K.H., Gierke T.D., Yang H.H. *Morphology of Poly(p-phenylene Terephthalamide) Fibers.* Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition, 1983, **21**: 1955-1969.

7. Morgan R.J., Pruneda C.O., Steele W.J. *The Relationship between the Physical Structure and the Microscopic Deformation and Failure Processes of Poly(p-phenylene Terephthalamide) Fibers*. Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition, 1983, **21**: 1757-1783.

8. Li L.-S., Allard L.F., Bigelow W.C. *On the Morphology of Aromatic Polyamide Fibers (Kevlar, Kevlar-49, and PRD-49).* Journal of Macromolecular Science - Physics, 1983, **B22**(2): 269-290.

9. Dobb M.G., Johnson D.J., Saville B.P. *Direct observation of structure in high-modulus aromatic fibers.* Journal of Polymer Science: Polymer symposium, 1977, **58**: 237-251.

10. Dobb M.G., Johnson D.J., Saville B.P. *Supramolecular Structure of a High-Modulus Polyaromatic Fiber.* Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition, 1977, **15**: 2201-2211.

11. Dobb M.G., Robson R.M. *Structural characteristics of aramid fibres variants*. Journal of Materials Science, 1990, **25**(1B): 459-464.

12. Dobb M.G., Johnson D.J., Majeed A., Saville B.P. *Microvoids in aramid-type fibrous polymers.* Polymer, 1979, **20**: 1284-1288.

13. Lee J.S., Fellers J.F., Tang Y. *A Dynamic Small Angle X-Ray Scattering of Stressed Kevlar 49/Epoxy Composites.* Journal of Composite Materials, 1985, **19**(2): 114-137.

14. Morgan R.J., Pruneda C.O. *Characterization of chemical impurities in Kevlar 49 fibres*. Polymer, 1987, **28**: 340-346.

15. Penn L., Larsen F. *Physicochemical Properties of Kevlar 49 Fiber.* Journal of Applied Polymer Science, 1979, **23**: 59-73.

16. Derombise G., Vouyovitch Van Schoors L., Davies P. *Degradation of aramid fibres under alkaline and neutral conditions: relations between physico-chemical characteristics and mechanical properties*. Accepted for publication in Journal of Applied Polymer Science.

17. Derombise G., Vouyovitch Van Schoors L., Klop E., Schotman A., Platret G., Davies P. *Structural evolution of aramid fibres aged in alkaline environments*. Submitted.

18. Saijo K., Arimoto O., Hashimoto T., Fukuda M., Kawai H. *Moisture sorption mechanism of aromatic polyamide fibres: diffusion of moisture into regular Kevlar as observed by time-resolved small-angle X-ray scattering technique.* Polymer, 1994, **35**(3): 496-503.

19. Li X., Bhushan B., *A review for nanoindentation continuous stiffness measurement technique and its applications*. Materials Characterization, 2002, **48**(1): 11-36.

20. Oliver W.C., Pharr G.M. *Improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments.* Journal of Materials Research, 1992, **7**(6): 1564-1580.

21. Derombise G., Vouyovitch Van Schoors L., Messou M.-F., Davies P. *Influence of finish treatment on the durability of aramid fibres aged under an alkaline environment*. Submitted.

22. *Teijin, Twaron, the Power of Aramid – Twaron for Heat and Cut Protection*. Sales brochure.

23. Derombise G., *Comportement à long terme des fibres aramids en milieux neutres et alcalins*. PhD thesis, École Nationale des Ponts et Chaussées, 2009.

24. Beake B., Leggett G. *Nanoindentation and nanoscratch testing of uniaxially and biaxially drawn poly(ethylene terephtalate) film*. Polymer, 2002, **43**: 319-327.

25. Deng X., Koopman M., Chawla N., Chawla K.K. *Young's modulus of (Cu,Ag)-Sn intermetallics measured by nanoindentation*. Materials Science and Engineering, 2004, **A364**: 240-243.

26. Fougere G.E., Riester L., Ferber M., Weertman J.R., Siegel R.W. *Young's modulus of nanocrystalline Fe measured by nanoindentation*. Materials Science and Engineering, 1995, **A204**: 1-6.

27. Gross K., Saber-Samandari S. *Revealing mechanical properties of a suspension plasma sprayed coating with nanoindentation.* Surface & Coatings Technology, 2009, **203**: 2995-2999.

28. Jang B.-K., Matsubara H., *Influence of porosity on hardness and Young's modulus of nanoporous EB-PVD TBCs by nanoindentation*. Materials Letters, 2005, **59**: 3462-3466.

29. Krell A., Schädlich S.. *Nanoindentation hardness of submicrometer alumina ceramics*. Materials Science and Engineering, 2001, **A307**: 172-181.

30. Ling Z., Wang X., Ma J. *The response of porous Al_2SO_3 probed to nanoindentation*. Materials Science and Engineering, 2008, **A 483-484**: 285-288.

31. Velez K., Maximiliene S., Damidot D., Fantozzi G. *Determination by nanoindentation of elastic modulus and hardness of pure constituents of Portland cement clinker.* Cement and Concrete Research, 2001, **31**: 555-561.

La dégradation des fibres *Twaron 1000* vieillies à pH9 et à pH11 a été caractérisée à différentes échelles. Dans une première étude, nous avons suivi la dégradation des chaînes macromoléculaires au cours du vieillissement ; ensuite, nous avons évalué les variations microstructurales induites par ces coupures de chaînes ; enfin nous nous sommes intéressés au développement de porosité au sein de la structure des fibres. Dans cette dernière étude, la densité des fibres a été suivie tout au long du vieillissement. A pH9, on observe une diminution significative de la densité, attribuée au développement d'une porosité fermée. A pH11, la densité évolue peu : il n'y aurait donc pas ou peu de développement de porosité dans ces conditions. Ces résultats ont été confirmés par l'observation au MEB de sections de fibres soumises préalablement à un traitement à H_2SO_4 à 96% et par nanoindentation.

L'ensemble de ces études nous a permis d'attribuer les chutes de résistance mécanique à différents phénomènes. A pH9, la diminution de résistance mécanique serait principalement due à la coupure des chaînes polymères mais aussi, en proportion moindre, au développement de la porosité. A pH11, seule la coupure des chaînes polymères serait responsable des chutes de résistance mécaniques observées.

Dans la partie suivante, nous étudierons la dégradation d'un autre type de fibres aramides, à savoir les fibres *Technora T240*, dans l'eau douce, à pH9 et à pH11. Pour cela, nous adopterons également une approche multi-échelles en caractérisant la dégradation à l'échelle macromoléculaire et morphologique. De même, nous suivrons l'évolution de la densité et des propriétés mécaniques au cours du vieillissement.

DEGRADATION OF *TECHNORA* FIBRES IN ALKALINE AND NEUTRAL ENVIRONMENTS

G. DEROMBISE[1], L. VOUYOVITCH VAN SCHOORS[1], P. DAVIES[2]

[1] *Laboratoire Central des Ponts et Chaussées, 58 boulevard Lefebvre, 75732 Paris cedex 15, France*
[2] *IFREMER, Centre de Brest, BP 70, 29280 Plouzané, France*

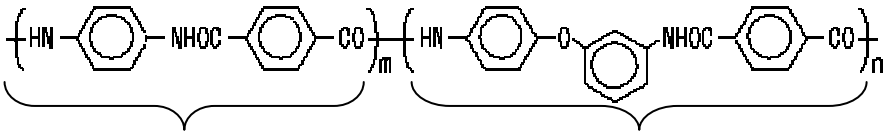
I. Abstract

Technora fibres are high performance aramid fibres which have been used in ropes and protective clothing for many years. They are also now being proposed in geotextiles for soil reinforcement. However, there is a lack of experience on the long-term behaviour of *Technora* fibres in an alkaline environment (lime-treated grounds, etc.). Consequently, aging studies have been performed under different conditions (deionised water, pH9 and pH11). Hydrolytic degradation has been evaluated by FTIR, viscosimetry, TGA, density measurements, SEM, and by tensile tests measurements. Some chain degradation and finish rearrangements have been highlighted, but *Technora* fibres retain their mechanical properties for all the conditions considered here.

Keywords: Aramids, fibres, *Technora*, hydrolysis, long-term behaviour

II. Introduction

Because of the premature aging of polyethylene terephthalate fibres in alkaline ground (lime, cement or slag treated soils, next to the skin of hardened concrete, etc.) [1], other materials are being considered for ground reinforcement. These include *Technora* aramid fibres [2, 3], which are well-known for their use in ropes and cables, in textiles for heat and cut protection and in composites. *Technora* fibres are based on copoly(paraphenylene/3,4'-oxydiphenylene terephthalamide) (Figure 1) [4].



poly(p-phenylene terephthalamide) (PPTA) *poly(3,4'-diphenyl ether terephthalamide) (3,4'-POP-T)*

Figure 1: copoly(paraphenylene/3,4'-oxydiphenylene terephthalamide) (Technora®)

Imuro and Yoshida [5] proposed a structural model for *Technora* fibres (HM-50 grade) consisting of both random sequences in an alternating distribution and block copolymer parts. The well-oriented and fully-extended macromolecular chains are composed of 70-90 Å long flexible segments made of poly(3,4'-diphenyl ether terephthalamide) sequences (3,4'-POP-T) and 110-130 Å long rigid segments made of poly(*p*-phenylene terephthalamide) sequences (PPTA). There is no evidence of any skin-core structure in *Technora* fibres.

Technora fibres contain amide functions that are sensitive to hydrolysis [6], although the dilution of aramid-linkages by less chemically reactive ether-linkages contributes to better chemical resistance than pure aramids [5]. The hydrolytic degradation mechanism involves scission of the amide N-C linkage, yielding acid and amine functions (Figure 2) [5-7].

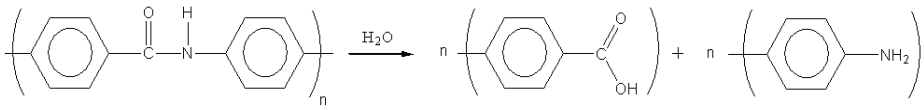


Figure 2: Hydrolysis of amide functions

Imuro and Yoshida [5] reported that the tensile strength of *Technora* (HM-50) fibres does not decrease after 400 hours exposure in 120°C saturated steam, whereas it decreases by 80% for PPTA fibres. In a similar way, the tensile strength of *Technora* fibres was shown to decrease by 25% after 100 hours exposure in a 10 wt% NaOH solution at 95°C, whereas it decreases by 80% for PPTA fibres. The short term hydrolysis resistance of *Technora* fibres appears to be considerably better than that of standard aramids, but their long-term behaviour in water and in moderately alkaline solutions has not been studied yet. This work studies the degradation mechanism of *Technora* fibres under these conditions by identifying the changes in physico-chemical, structural and morphological characteristics and their influence on the mechanical properties.

III. Experimental

III.1 Materials

The *Technora T240* fibre studied in this paper, in the form of 1670 dtex yarn, is a para-aramid fibre produced by Teijin Aramid.

III.2 Aging methods

Three aging environments have been chosen. Yarn samples were immersed in buffer sodium carbonate salt solutions at pH9 and pH11, and in deionised water. The pH of the buffer solutions has been controlled and adjusted every week. Deionised water was produced by a *Rios* water purification system, circulating and continuously renewed. Four temperatures have been considered for each aging condition: 20, 40, 60 and 80°C. Over the aging period considered here the temperature variability is estimated at ± 2°C.

III.3 Analysis and characterization

III.3.1 Fourier Transformed Infrared spectrometry

FTIR spectroscopy analysis of the fibres was performed in Attenuated Total Reflectance (ATR) mode with a *Nicolet impact 410* spectrometer and *Durascope* Diamond ATR equipment. The spectra were recorded with a resolution of 2 cm^{-1}, and an accumulation of 32 spectra. The spectra were analysed with *OMNIC 3.1* software. Each scan was made with a yarn, composed of 1000 filaments, and repeated three times per sample and aging condition.

III.3.2 Viscosity measurements

Viscosity measurements were carried out using an Ubbelohde DIN (Schott Instruments) capillary viscosimeter, at 25°C. The reduced viscosity measurements were performed at three concentrations between 3×10^{-4} g/mL and 1.5×10^{-3} g/mL. The fibres were dissolved in 50 mL of sulphuric acid concentrated at 96% for three hours at 60°C with magnetic stirring. The remaining insoluble fractions after dissolution were extracted and weighed to calculate the true concentration of the solution.

III.3.3 Thermogravimetric analysis

Thermogravimetry continuously measures the mass of a sample subjected to a steady increase in temperature. The thermal analyser used is a *Netzsch STA 409 E*. The data are processed with *Proteus Analysis* software. The temperature of the furnace was programmed to rise at constant heating rate of 10°C/min up to 1150°C. The tests were performed under a synthetic air flow of 80 mL/min. For each test, ~25 mg of material was weighed and stored in the same temperature and relative humidity controlled conditions before analysis.

III.3.4 Density measurements

The samples were successively weighed at 20 ± 1°C in ambient air and immersed in dodecane, which appears to be inert and not absorbed by the *Technora* fibres. Then, the density of the fibres, d_{fibres}, was calculated using the following relation:

$$d_{fibres} = \frac{m_1 \times \rho_{dodecane} - m_2 \times \rho_{air}}{m_1 - m_2} \quad (1)$$

where m_1 is the mass weighed in air, m_2 is the mass weighed in dodecane, ρ_{air} is the density of air, and $\rho_{dodecane}$ is the density of dodecane. The fibres were dried beforehand for 48 hours in a vacuum oven at 90°C [9] to remove the water absorbed by the fibres, and then stored at 30°C with silicagel.

The relative porosity rate, $V_{porosity}$, was estimated by transposing a relation used to calculate the density of composite materials [8] to fibres containing some finish:

$$V_{porosity} = 1 - d_{fibres}\left(\frac{M_{finish}}{d_{finish}} + \frac{M_{polymer}}{d_{polymer}}\right) \quad (2)$$

where M_{finish} and $M_{polymer}$ are respectively the finish and the polymer (that is to say without any finish) weight percentages, d_{finish} and $d_{polymer}$ are respectively the finish and the polymer densities.

III.3.5 Scanning Electron Microscopy

Scanning electron micrographs of the fibres were taken to detect surface defects induced by aging. A *Philips XL30* Scanning Electron Microscope was used in the Secondary Electron (SE) mode, in order to observe the surface topography, at 12 kV voltage and a working distance of 10 mm.

III.3.6 Tensile tests

Tensile tests were performed on single fibres using a *Zwick 1474* tensile testing machine with a 5 N force sensor and a rate of extension of 10%/min, at 20°C. The fibre diameter, ~11.7 µm on average, was measured before each test using a laser micrometer *Mitutoyo LSM-500S* mounted on the tensile testing machine. The precision of the laser micrometer is ± 0.1 µm. Around fifteen valid measurements were considered for each condition and duration of aging. The tensile modulus was calculated between 0.3 and 0.6% elongation.

IV. Results and discussion

Several characteristics have been followed during aging: the surface and bulk chemical degradation, physical evolutions and the surface state of the fibres. Then, the influence of these characteristics on the mechanical properties has been evaluated.

IV.1 Evaluation of the surface degradation: FTIR-ATR

A FTIR-ATR spectrum of *Technora T240* as-received fibres is given in Figure 3.

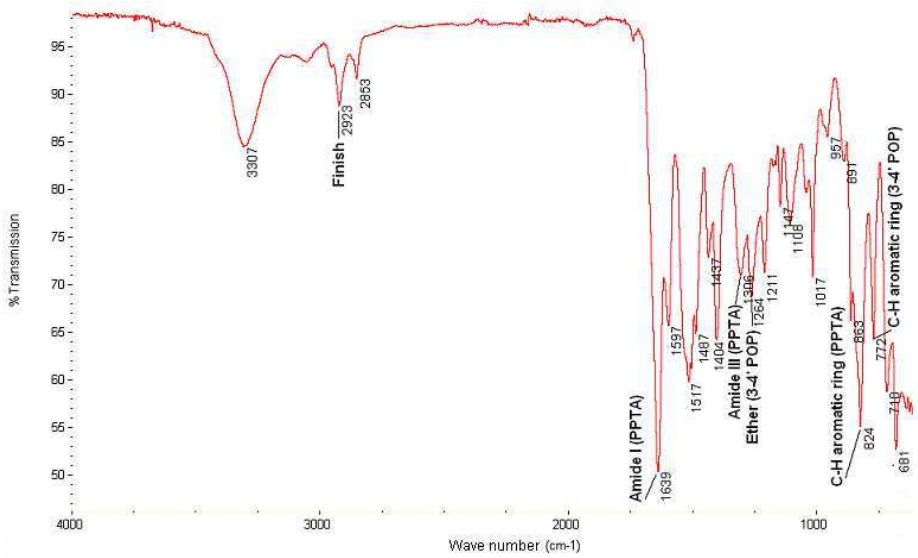


Figure 3: FTIR-ATR spectrum of as-received Technora T240 fibres

After extraction of the finish with deionised water at ambient temperature, FTIR analyses of the isolated finish enable the peak located at ~2923 cm^{-1} to be attributed to the finish. As *Technora* fibres contain PPTA sequences similar to *Twaron* fibres, the spectra display some peaks related to the amide functions in common [10]: the peak located at ~1639 cm^{-1} is related to the C=O vibration and the peak at ~1306 cm^{-1} is related to the C-N, N-H and C-C combined vibrations. The peaks related to the amide functions of PPTA and 3-4'-POP-T sequences are not clearly separated. *Technora* displays extra peaks due to the 3,4'-POP-T sequences: the peak located at ~1264 cm^{-1} is related to the C-O vibration of the ether function, and the peak at ~770 cm^{-1} is related to C-H deformation of meta-substituted aromatic rings [4]. In order to perform semi-quantitative analysis, the peaks were normalised using the peak located at ~824 cm^{-1} attributed to the C-H deformation of the PPTA sequence aromatic rings which remains constant throughout the aging duration.

Table 1 groups the evolutions of the peaks related to the amide I functions of *Technora T240* fibres aged in alkaline and neutral environments.

Table 1: Normalised intensity of the peaks related to the amide I functions of Technora T240 fibres as received and after one year

		Amide I (%)
As-received		100 ± 0.4
pH11	80°C	97.2 ± 1.6
	20°C	98.9 ± 1.2
pH9	80°C	95.5 ± 0.2
	20°C	99.1 ± 0.6
Deionised water	80°C	97.1 ± 1.7
	20°C	100.8 ± 1.0

The small decrease in the amide I peak varies between 0 and 5% for all conditions. This decrease highlights that some chain degradation occur at the surface of the fibres during aging. It appears that the pH does not have any significant influence on the surface degradation. It must be noted therefore that the higher the temperature, the larger the degradation.

IV.2 Evaluation of the bulk degradation

IV.2.1 Viscosimetry

The reduced viscosity of *Technora T240* increases slightly from ~441 ± 60 mL/g to ~497 mL/g after one year at pH11 and 80°C, to ~450 mL/g after one year at pH9 and 80°C, and to ~492 mL/g after one year in deionised water at 80°C. The influence of the finish on the reduced viscosity have been explained elsewhere [11]. It appeared that the presence of finish lowers the reduced viscosity significantly. As the reduced viscosity evolution of aged *Technora T240* fibres may result from a combination between finish removal and potential chain scissions, it is impossible to evaluate the *Technora T240* bulk degradation reliably. Thermogravimetry analyses have been performed to give complementary information.

IV.2.2 Thermogravimetry analysis

An example of a thermogravimetric curve together with the derived thermogravimetric curve is given on Figure 4 for *Technora T240* as-received fibres.

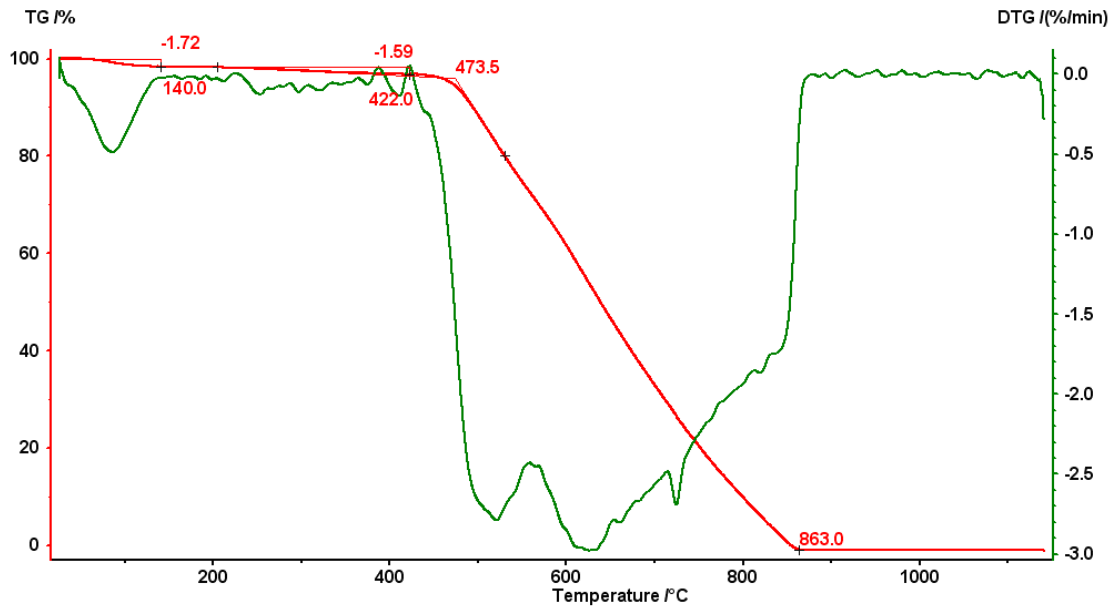


Figure 4: Thermogravimetric and derived thermogravimetric curves of Technora fibres heated up to 1100°C at 10°C/min under synthetic air atmosphere

The first weight loss up to 140°C, which was found to depend on the storage conditions, is attributed to the sorbed water departure. From ~140°C to ~422°C, the weight loss is assigned to the finish decomposition. Finally, the beginning of the most important weight loss at 474 ± 4°C was identified as the onset decomposition temperature of the polymer. The polymer decomposition from 474 ± 4°C to ~863°C consists of two slopes which may be attributed to the decomposition of the PPTA and the 3,4'-POP-T sequences, as reported by Ozawa [9]. This assumption is supported by the thermogravimetric curve of PPTA fibres which display only one slope for the main decomposition [11].

Table 2 groups the decomposition temperatures of *Technora T240* fibres as-received and after one year aging in different conditions.

Table 2: Decomposition temperatures of Technora T240 fibres measured by TGA

	Decomposition temperature (°C)
As-received	474
pH11, 80°C, 364 days	463
pH9, 80°C, 364 days	462
Deionised water, 80°C , 364 days	476

The decomposition temperature decreases by ~10°C after one year at pH11 and pH9 at 80°C, and does not decrease in deionised water at 80°C. The hypothesis suggesting that the lower the decomposition temperature the larger the chain degradation has been shown to be acceptable [11]. Indeed, it is likely that lower molecular weight chains are decomposed at lower temperature. Moreover, the presence of finish does not have any influence on the decomposition temperature [11]. The present results suggest that hydrolytic aging of *Technora T240* fibres may involve some chains degradation at pH9 and at pH11, which could not be highlighted by viscosity measurements, but further analyses, such as Size Exclusion Chromatography for instance would be required to clarify this.

IV.3 Physical evolutions: density measurements

The presence of finish has been shown to have a significant influence on the density of the *Technora* fibres [11]. For instance, the density is 1.398 ± 0.002 for as-received fibres without finish (*Technora T000*) whereas it is 1.387 ± 0.003 for as-received fibres with 2.5 wt% finish content (*Technora T240*). These values are in accordance with the density of 1.39 reported by Teijin Aramid [12]. Consequently, an "apparent" density, related to the density of the polymer alone (that is to say without any finish content), has been calculated from FTIR-ATR measurements by determining the finish loss throughout the aging duration. The calculation is detailed elsewhere [13].

It appears that the evolution in the relative porosity rate of *Technora T240* fibres aged under different conditions is negligible.

IV.4 Surface state evolutions: SEM

Figure 5 groups SEM pictures of *Technora T240* fibres before and after one year aging at pH11, at pH9 and in deionised water, at 80°C.

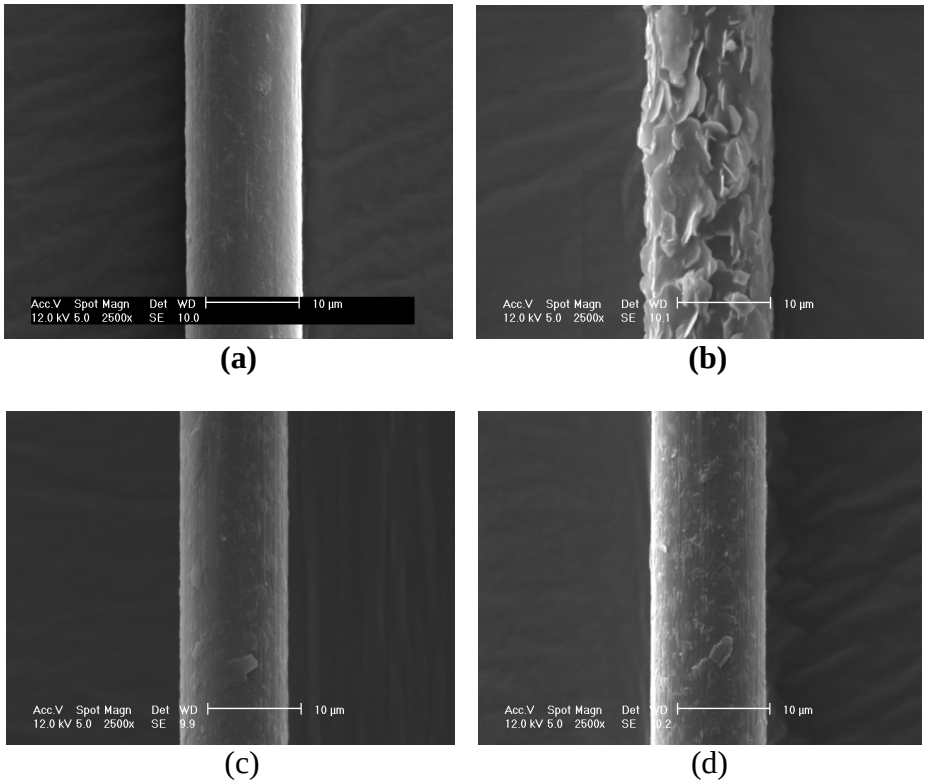


Figure 5: SEM pictures of Technora T240 fibres (a) as-received, and after one year (b) at pH11 and 80°C, (c) at pH9 and 80°C, and (d) in deionised water at 80°C

After one year at pH9 and in deionised water at 80°C, the fibres do not display any extensive surface defects. Local finish rearrangement in the form of small aggregates has been therefore observed in these conditions. After one year at pH11 and 80°C, the fibres display local randomly oriented hexagonal shapes, which are attributed to finish rearrangement as well.

Multi-scales analyses performed in this study reveal that hydrolytic aging involves some degradation for *Technora T240* fibres. At first, slight chain degradation at the surface has been highlighted by FTIR-ATR for all conditions. Then, Thermogravimetry reveal that bulk chain degradation could possibly occur at pH9 and at pH11. Although, no evidence of density evolutions have been noticed for all conditions. Finally, the surface state of hydrolytically-aged fibres display some finish rearrangements. At present, we can wonder how the mechanical properties are affected by these evolutions.

IV.5 Mechanical properties evolutions

Figure 6 shows typical stress-strain and modulus-strain curves for as-received *Technora T240* fibres.

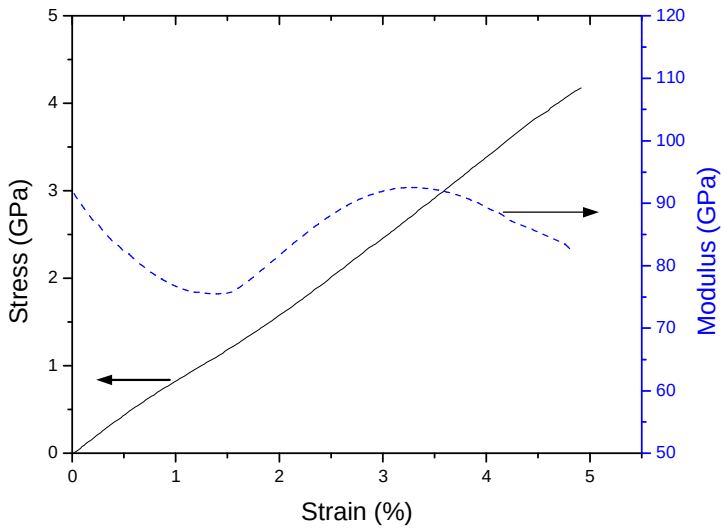


Figure 6: Stress-strain and modulus-strain curves for as-received Technora T240 fibres

The modulus curve first decreases with strain to a minimum at 1.2-1.5% strain, then increases to reach a maximum at 3-3.3% strain and finally decreases up to the tensile break. The modulus of aged fibres displays exactly the same trend and similar values for a given strain rate up to the tensile break. That is why the modulus can be compared in any strain range; in this study, we have chosen 0.3-0.6%.

Based on the work of Northolt and van der Hout [14], Yeh and Young [15] suggested that the increase in the modulus with strain results from crystallites orientation towards the fibre axis. Their modulus-strain curve display a similar behaviour with the exception that their modulus first increases up to 0.3% strain. It is thus likely that the different behaviour at low deformation observed here may be due to the application of a preload force prior to their tensile tests; however it was not indicated by the authors.

No significant evolution in diameter has been noted for any condition or duration of aging: all the diameters are ranging from 11.3 to 11.9 µm. The initial tensile strength is 3.70 ± 0.42 GPa, and the modulus is 86 ± 7 GPa. However, to avoid any error due to the slight differences in measured diameters, the tensile properties will be expressed in Newton and then normalised.

Table 3 groups the mechanical properties after one and half years aging for all conditions.

Table 3: Residual mechanical properties after one and half years aging

		Normalised tensile strength (%)	Normalised tensile modulus (%) at 0.3- 0.6% strain
As-received		100 ± 13	100 ± 8
pH11	80°C	96 ± 10	103 ± 8
	20°C	101 ± 13	99 ± 14
pH9	80°C	96 ± 10	100 ± 10
	20°C	97 ± 7	100 ± 11
Deionised water	80°C	95 ± 10	100 ± 6
	20°C	98 ± 9	100 ± 9

The decrease in the tensile strength is very slight for all conditions: it reaches only ~4% after one and half years aging at pH11 and 80°C. These strength losses are too small to be fitted. There is no significant influence of the pH on the tensile strength degradation, but it appears to be slightly larger at higher temperature. Regarding the tensile modulus measured between 0.3 and 0.6% strain, it remains constant after one and half years aging under all conditions. Given the coefficients of variation of the results, around 10% differences are clearly not significant. Indeed, the tensile modulus follows a linear relation with aging time (with an adjusted coefficient of determination close to 0.998) for which the slope is close to 0 (~0.03). It is known that the modulus of high performance fibres is governed by the chain orientations [14, 16, 17]. The chain scissions occurring during hydrolytic aging do not affect the tensile modulus, and thus the chain orientation.

V. Conclusion

Technora T240 fibres have been aged under alkaline conditions (pH9 and pH11) and in deionised water for up to one and half years. Only slight chain degradation has been revealed at the surface for all conditions, and some bulk degradation may occur at pH9 and pH11 only. The surface state of hydrolytically-aged fibres display some finish rearrangements, in the form of small aggregates at pH9 and in deionised water, and in the form of randomly oriented hexagonal shapes at pH11.

It appears that these evolutions do not affect the mechanical properties significantly. Indeed, the residual tensile strength is higher than 95% after one and half years aging under all conditions, and the tensile modulus remains constant throughout the aging duration.

The multi-scales analyses performed here have evidenced the high stability of *Technora* fibres in neutral and moderately alkaline conditions. From a "durability" point of view, the *Technora* fibres appear to be a suitable solution for alkaline ground reinforcement as replacement of less hydrolytically-resistant materials, such as polyester fibres.

VI. Acknowledgments

The authors acknowledge the contributions of Nicolas Barberis, Dominique Duragrin (LCPC Paris) and Nicolas Lacotte (IFREMER Brest) to the aging and characterization studies presented here. The cooperation of Otto Grabandt and Bertil van Berkel from Teijin Aramid was also greatly appreciated.

VII. References

1. Benneton J.-P., Blivet J.-C., Perrier H. *Hydrolyse alkaline des geotextiles polyesters (PET)*. Proceedings of Rencontres Géotextiles-Géomembranes, 1997: 58-62.

2. Auray G., Simons D. *Geotextiles: essential reinforcement*. JEC Composites Magazine, 2007, **35**: 58-61.

3. Blivet J.-C., Garcin P., Hirschauer A., Nancey A., Villard P. *Renforcement par géosynthétiques sur cavités potentielles : exemple de la deviation sud-ouest de Meaux (77)*. Proceedings of Rencontres Géosynthétiques, 2006: 281-288.

4. Ferreira M. *Etude des fibres et câbles haute performance en poly(p-phénylène-co-3,4'-oxydiphénylène téréphtalamide) (Technora) : Relation structure-comportement mécanique et recherche de critères de dépose de câbles*. PhD thesis, Université des Sciences et Technologies de Lille 1, 1996.

5. Imuro H., Yoshida N. *Differences between HM-50 and PPTA-Aramides*. 25th International Man Made Fibres Congress, Dornbirn, 1986: 1-23.

6. Mercier J.P, Maréchal E. *Chimie des polymères: synthèses, réactions, degradations*, in *Traité des Matériaux*. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 1993: 393-395.

7. Morgan R.J., Pruneda C.O., Butler N., Kong F.-M., Caley L., Moore R.L. *The hydrolytic degradation of Kevlar 49 fibers*. Proceedings of the 29th National SAMPE Symposium, 1984: 891-900.

8. Vendramini J., Bas C., Merle G., Boissonnat P., Albérola N.D. *Commingled poly(butlene terephtalate)/unidirectional glass fiber composites: Influence of the process conditions on the microstructure of poly(butylene terephtalate).* Polymer Composites, 2000, **21**: 724-733.

9. Ozawa S. *A new approach to high modulus, high tenacity fibers*. Polymer Journal, 1987, **19**(1): 119-125.

10. Derombise G., Vouyovitch Van Schoors L., Davies P. *Degradation of aramid fibres under alkaline and neutral conditions: relations between physico-chemical characteristics and mechanical properties*. Accepted for publication in Journal of Applied Polymer Science.

11. Derombise G., Vouyovitch Van Schoors L., Messou M.-F., Davies P. *Influence of finish treatment on the durability of aramid fibres aged under an alkaline environment*. Submitted.

12. *Teijin Aramid, Technora® - High Tenacity Aramid Fiber*. Sales brochure.

13. Derombise G. *Comportement à long terme des fibres aramides en milieux neutres, alcalins et dans l'eau de mer*. PhD thesis, École Nationale des Ponts et Chaussées, 2009.

14. Northolt M.G., van der Hout R. *Elastic extension of an oriented crystalline fibre.* Polymer, 1985, **26**: 310-316.

15. Yeh W.-Y., Young, R.J. *Molecular deformation processes in aromatic high modulus polymer fibres.* Polymer, 1999, **40**: 857-870.

16. Northolt M.G., Baltussen J.J.M., Schaffers-Korff B. *Yielding an hysteresis of polymer fibres.* Polymer, 1995, **36**(18): 3485-3492.

17. Northolt M.G. *Tensile deformation of poly(p-phenylene terephthalamide) fibres, an experimental and theoretical analysis.* Polymer, 1980, **21**: 1199-1204.

B. INFLUENCE DE L'ENSIMAGE

Les études précédentes ont permis d'évaluer la dégradation hydrolytique de deux types de fibres aramides, à savoir les fibres *Twaron 1000* et les fibres *Technora T240*, dans différents milieux. Les fibres *Technora T240* montrent une grande stabilité jusqu'à un an et demi de vieillissement dans l'eau douce, à pH9 et à pH11, même à 80°C. La dégradation des chaînes en surface a été mise en évidence, mais la dégradation en masse reste à confirmer. L'observation par MEB de l'état de surface des fibres ne révèle que des réarrangements d'ensimage. L'ensemble de ces évolutions n'induit que de faibles diminutions des propriétés mécaniques en traction. En effet, les fibres *Technora T240* conservent plus de 95% de leur résistance mécanique et le module reste stable, quelles que soient les conditions de vieillissement considérées.

Les deux dernières études ont révélé que des réarrangements d'ensimage pouvaient se produire au cours du vieillissement. En effet, les fibres *Twaron 1000* et *Technora T240* comportent une faible proportion d'ensimage destinée notamment à faciliter la mise en œuvre et à limiter les phénomènes d'abrasion entre filaments (voir Annexe 2). Dans la partie suivante, nous traiterons de l'influence de cet ensimage sur la durabilité des fibres *Twaron* et *Technora*. Pour cela, des fibres ensimées et non-ensimées (ou avec une plus faible proportion d'ensimage) vieillies dans les mêmes conditions basiques seront caractérisées par différentes techniques et notamment par des essais de traction.

INFLUENCE OF FINISH TREATMENT ON THE DURABILITY OF ARAMID FIBRES AGED UNDER AN ALKALINE ENVIRONMENT

G. DEROMBISE[1], L. VOUYOVITCH VAN SCHOORS[1], M-F. MESSOU[1], P. DAVIES[2]

[1]*Division for Material Physicochemistry, Laboratoire Central des Ponts et Chaussées, Paris, France*
[2]*Testing and Technology Research Department, IFREMER (French ocean institute), Brest, France*

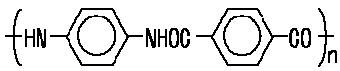
I. Abstract

Aramid fibres are high performance materials which have been used in ropes and protective clothing for many years. They are also now being proposed in geotextiles for ground reinforcement. The influence of the surface finish composition and content has been studied in the field of cables and textiles, but there is no published data concerning the effect of a finish treatment on the hydrolytic degradation. Aramid fibres with different finish contents have been aged in an alkaline environment. The degradation has been identified by FTIR, viscosimetry, TGA, SEM and tensile tests. For *Technora* fibres, the presence of finish appears to limit the tensile strength loss of aramid fibres at pH11 by limiting abrasion, as well as bulk and surface degradation. For *Twaron* fibres, higher finish content only has a slight influence on the fibres durability at pH11 and pH9, by limiting abrasion and bulk degradation.

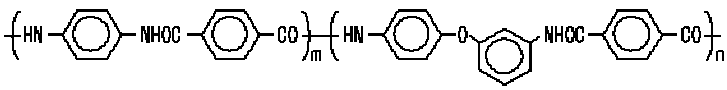
Keywords: aramids, fibres, aging, finish, hydrolysis

II. Introduction

A few years ago, geotextiles based on polyethylene terephthalate fibres were commonly used for alkaline ground reinforcement applications. However, when they were observed to display premature aging under these conditions (lime, cement or slag treated soils, next to the skin of hardened concrete, etc.) [1], alternative solutions were developed, among which are geotextiles made of aramid fibres [2, 3]. Two types of aramid material are considered here: *Twaron* fibres, based on poly(*p*-phenylene terephthalamide) (PPTA) similar to *Kevlar* fibres, and *Technora* fibres, based on copoly(paraphenylene/3,4'-oxydiphenylene terephthalamide) (Figure 1).



poly(p-phenylene terephthalamide) (*Twaron*®)



copoly(paraphenylene/3,4'-oxydiphenylene terephthalamide) (*Technora*®)

Figure 1: Aramid molecular structures

Twaron and *Technora* fibres both contain amide functions that are sensitive to hydrolysis [4, 5]; although, Imuro and Yoshida [6] reported that the dilution of aramid-linkages by ether-linkages as in *Technora* fibres may contribute to provide the latter with better hydrolytic stability. The mechanism of PPTA hydrolysis has been identified and involves scission of the amide N-C linkage, yielding acid and amine functions [4, 5] (Figure 2).

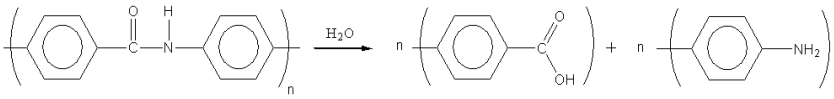


Figure 2: Hydrolysis of PPTA

Springer *et al.* [7] evaluated the influence of basic and acid hydrolytic treatments on the mechanical properties of PPTA fibres. They showed that both modulus and tensile strength were affected, but the property drops were larger in acid and basic solutions than in a neutral environment.

The processing of polymeric fibres generally includes a finish application step in order to improve their durability, performance and/or processability. The finish formulations are varied and depend on the applications: they can be composed of lubricants (to prevent yarn abrasion), antistatics (to avoid yarn decohesion and facilitate their winding), emulsifiers, anti-oxidants, anti-microbial additives, etc [8]. The influence of the finish composition and content on the bending fatigue life of cables [9] and on the processing of non-woven fabrics [10] have been studied. For instance, Moraes D'Almeida *et al*. [9] showed the bending fatigue life of *Kevlar 29* braids is improved by a factor of four after impregnation in a polyurethane resin (4 wt%) that limits internal abrasion. In a similar way, Wagner and Ahles [10] highlighted that the addition of an antistatic and lubrication oil overlaid on *Kevlar* fibres improves the processing of non-woven fabrics. However the influence of the finish on the hydrolytic degradation of aramid fibres has not been discussed in details previously.

In the present paper, the degradation of *Twaron* and *Technora* fibres with different finish contents in an alkaline environment has been evaluated and correlated with mechanical properties.

III. Experimental

III.1 Materials

Two kinds of aramid fibres have been studied in this paper: *Twaron* and *Technora* fibres, both produced by Teijin Aramid. The *Twaron 1000* and *Twaron 1010*, in the form of 1680 dtex yarn, are based on the same polymer but have different finish contents: respectively 0.6-1 wt% and 0.14 wt%. In a similar way, *Technora T240* and *Technora T000* fibres, in the form of 1670 dtex yarns, are based on the same polymer but *Technora T240* has 2.5 wt% of finish whereas *Technora T000* is finish free.

III.2 Aging methods

Yarn samples were immersed in buffer sodium carbonate salt solutions at pH9 and pH11 up to one year aging. Two temperatures have been discussed for each aging condition: 20 and 80°C. Over the aging period considered here the temperature variability is estimated at ± 2°C.

III.3 Analysis and characterization

FTIR was performed in Attenuated Total Reflectance mode (ATR) mode with a *Nicolet impact 410* spectrometer and *Durascope* Diamond ATR equipment. The spectra were recorded with a resolution of 2 cm^{-1}, and an accumulation of 32 spectra. The spectra were analyzed with OMNIC 3.1 software. Each scan was made on a yarn, composed of 1000 filaments, and repeated three times per sample and condition.

Viscosity measurements were carried out using an Ubbelohde DIN (Schott Instruments) capillary viscosimeter, at 25°C. For *Twaron* fibres, the weight average molecular mass was calculated from the Mark-Houwink relationship established by Arpin and Strazielle [11]: $\eta = 8\times10^{-3} M^{1.09}$. For that purpose, four concentrations between 5×10^{-4} g/mL and 2×10^{-3} g/mL were chosen. The reduced viscosity comparisons were performed at 2×10^{-3} g/mL. The fibres were beforehand dissolved in 50 mL of sulphuric acid concentrated at 96% for two hours at 60°C with magnetic stirring. Above this dissolution temperature, additional degradation can occur in sulphuric acid [12]. For *Technora* fibres, the reduced viscosity measurements were conducted from three concentrations between 3×10^{-4} g/mL and 1.5×10^{-3} g/mL. The fibres were dissolved in 50 mL of sulphuric acid concentrated at 96% for three hours at 60°C with magnetic stirring. Because of the presence of ether linkages, *Technora* fibres are more susceptible to strong acid exposure than are pure aramid *Twaron* fibres [13]. The remaining insoluble fractions after dissolution were extracted and weighed to calculate the true concentration of the solution.

Thermogravimetric Analysis (TGA) continuously measures the mass of a sample subjected to a steady increase in temperature. The thermal analyser used is a *Netzsch STA 409 E*. The data are processed with *Proteus Analysis* software. The temperature of the furnace was programmed to rise at constant heating rate of 10°C/min up to 1150°C. The tests were performed under a synthetic air flow of 80 mL/min. For each test, ~25 mg of material was weighed and stored in the same temperature and relative humidity controlled conditions before analysis.

Scanning electron micrographs of the fibres were performed to detect potential surface defects induced by aging. The pictures were taken with a *Philips XL30* Scanning Electron Microscope in the Secondary Electron (SE) mode, in order to observe the surface topography, at 12 kV voltage and a working distance of 10 mm.

Tensile tests were performed on single fibres using a *Zwick 1474* tensile testing machine with a 5 N load cell and a rate of extension of ~ 10%/min at 20°C. Similar conditions have been chosen in previous studies [14, 15]. The fibre diameter was measured before each test using a laser micrometer *Mitutoyo LSM-500S* mounted on the tensile testing machine. The precision of the laser micrometer is ± 0.1 µm. Around fifteen valid measurements were considered for each condition and duration of aging. A measurement is considered as valid whenever the tensile fracture does not occur near the clamps. The tensile modulus was calculated between 0.3 and 0.6% elongation.

IV. Results and discussion

IV.1 Influence of the finish on the surface degradation

IV.1.1 *Twaron* fibres

The evolution of the normalised intensity of the peaks related to the finish and amide functions have been followed by Fourier Transformed Infrared (FTIR) in order to evaluate the surface hydrolysis of *Twaron* fibres with different initial finish contents. An infrared spectrum of *Twaron 1000* as-received fibres is shown in Figure 3.

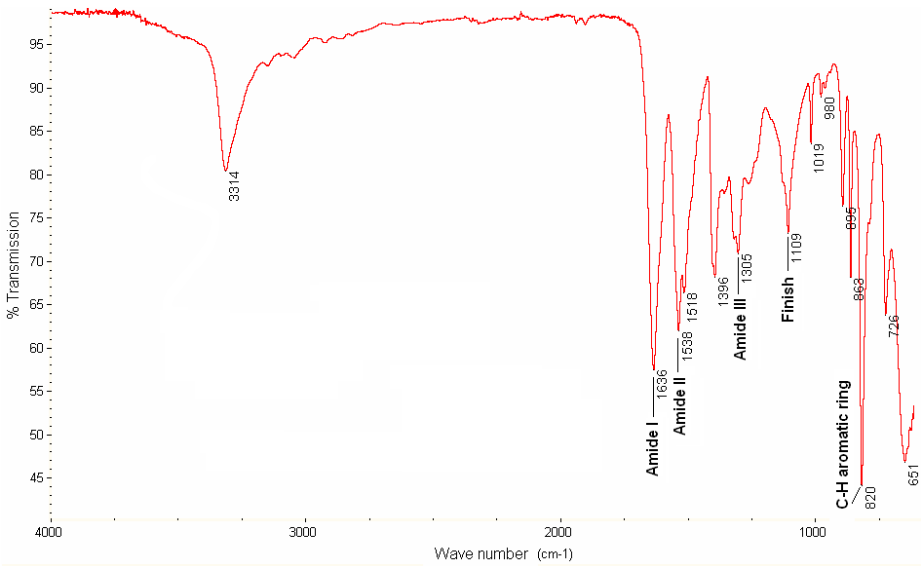


Figure 3: FTIR spectrum of as-received Twaron 1000 fibres

In order to perform semi-quantitative analysis, the peaks were normalised using the peak located at ~820 cm^{-1} assigned to the C-H deformation of aromatic rings, for which the intensity appears to be constant throughout the aging duration. The intensity of the peak located at 1109 cm^{-1} has been shown to depend on the finish content: it is significantly larger for *Twaron 1000* fibres (0.6-1 wt% of finish) than for *Twaron 1010* fibres (0.14 wt% of finish). This peak has thus been attributed to the finish.

The amide function peaks have been identified as follows: the first peak located at ~1636 cm^{-1} is related to the C=O vibration (amide I), the second at ~1538 cm^{-1} is related to the combined motion of N-H bending and C-N (amide II), and the last at 1305 cm^{-1} is related to the C-N, N-H and C-C combined vibrations (amide III) [16-18].

Table 1 groups the normalised intensity of the peaks related to the finish and to the amide functions (amide I at 1636 cm^{-1}) for *Twaron 1000* and *Twaron 1010* fibres after one year aging at pH11 and pH9. The normalised intensity of a peak is a ratio, expressed in %, between the intensity of this peak and the intensity of an invariant peak (in our case the peak located at ~820 cm^{-1}).

Table 1: Normalized intensity of the peaks related to the amide I and finish of Twaron fibres as-received and after one year

		Twaron 1010 (0.14 wt% of finish)		*Twaron 1000* (0.6-1 wt% of finish)	
		Amide I	Finish	Amide I	Finish
As-received		100 ± 0.5	100 ± 2.8	100 ± 1.7	100 ± 4.5
pH11	80°C	98.6 ± 1.7	91.8 ± 1.3	96.2 ± 0.9	85 ± 0.1
	20°C	98.4 ± 2.6	94.9 ± 1.1	96.7 ± 1.6	87.7 ± 0.8
pH9	80°C	96.8 ± 1.7	87.8 ± 1.5	96.1 ± 0.4	81.4 ± 0.3
	20°C	98.5 ± 1.2	91.7 ± 2.5	97.1 ± 3.2	81.1 ± 2.6

It appears that the finish removal does not depend strongly on the temperature. However, the pH seems to affect it to a greater extent: the more the solution is basic, the lower the finish loss. This result indicates that the presence of Na_2CO_3 in the solution may form a “protective layer” at the surface of the fibres that would limit the finish removal. As for the chains degradation, the decrease in the peak related to amide functions appears to depend neither on the temperature nor on the pH. The hydrolysis rates noted here are relatively low (between 1 and 4% decrease) and similar for *Twaron 1000* and *Twaron 1010* fibres. Thus, the finish content does not have any influence on the surface hydrolysis of *Twaron* fibres.

IV.1.2 *Technora* fibres

In a similar way, the evolution of the normalised intensity of the peaks related to the finish and amide functions have been followed in order to evaluate the surface hydrolysis of *Technora* fibres with or without initial finish contents. An infrared spectrum of *Technora T240* as-received fibres is shown in Figure 4.

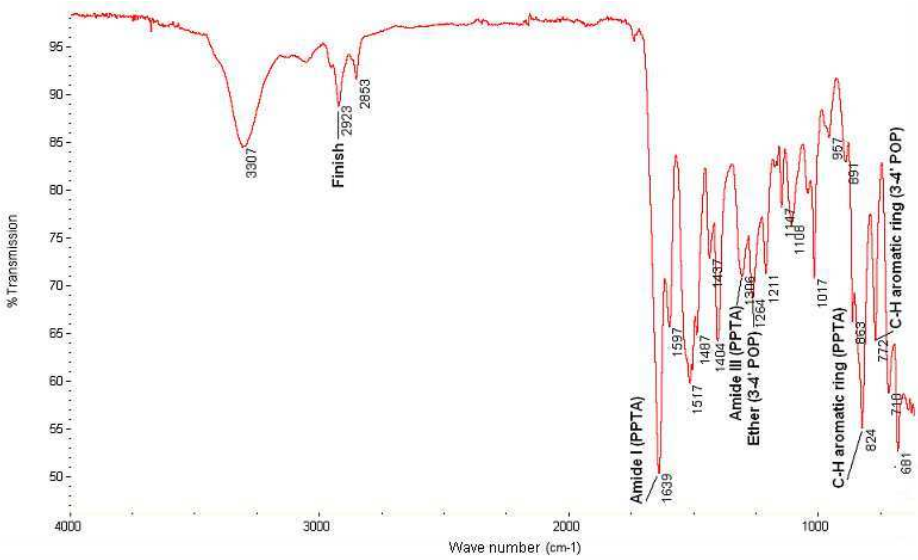


Figure 4: FTIR spectrum of as-received Technora T240 fibres

The peaks were normalised using the peak located at ~824 cm^{-1} attributed to the C-H deformation of PPTA sequence aromatic rings, for which the intensity and area appeared to be constant throughout the aging duration. By comparison between *Technora T240* and *Technora T000* spectra, the peak located at ~2923 cm^{-1} has been attributed to the finish. This latter peak has been normalised using the peak areas, which appeared to be a more reliable method to evaluate the finish departure of *Technora T240* fibres. As *Technora* fibres contain PPTA sequences, *Technora* and *Twaron* fibres spectra have some peaks related to the amide functions in common: the peak located at ~1639 cm^{-1} is related to the C=O vibration and the peak at ~1306 cm^{-1} is related to the C-N, N-H and C-C combined vibrations. The peaks related to the amide functions of PPTA and 3-4' POP sequences are not clearly dissociated. *Technora* displays extra peaks due to the 3-4' POP sequences: the peak located at ~1264 cm^{-1} is related to the C-O vibration of the ether function, and the peak at ~770 cm^{-1} is related to C-H deformation of meta-substituted aromatic rings [19].

Table 2 groups the normalised intensity of the peaks related to the finish and to the amide functions (amide I) for *Technora T240* and *Technora T000* fibres after one year aging at pH11 and pH9.

Table 2: Normalised intensity/area of the peaks related to the amide I and finish of Technora T000 and Technora T240 fibres as-received and after one year

		Technora T000 (0 wt% of finish)	*Technora T240* (2.5 wt% of finish)	
		Amide I (%)	Amide I (%)	Finish (%)
As-received		100 ± 1.1	100 ± 0.4	100 ± 32.7
pH11	80°C	87.8 ± 0.4	97.2 ± 1.6	17.6 ± 4.9
	20°C	97.8 ± 1.3	98.9 ± 1.2	6.7 ± 1.2
pH9	80°C	94.6 ± 0.9	95.5 ± 0.2	16.1 ± 2.3
	20°C	97.3 ± 2.3	99.1 ± 0.6	12.7 ± 5.9

These results indicate important finish removal for all conditions. At pH11, it appears that the finish removal is influenced by the temperature: the higher the temperature, the lower the finish loss. This may be explained by a cross-linking of the finish accelerated at the higher temperature. At pH9, the temperature dependence of the finish loss is not obvious within the accuracy of measurements. However, it may be concluded that the finish removal is of the same order for all the conditions considered here. As for the chains degradation, the decrease in the peak related to amide functions depends on the temperature and on the pH: this decrease is especially marked at pH11 and 80°C for *Technora T000* fibres. At pH11 and 80°C, the presence of finish would thus limit the degradation of amide functions by forming a "protective layer" towards surface hydrolysis. For the other conditions, the presence of finish has little influence on the surface degradation.

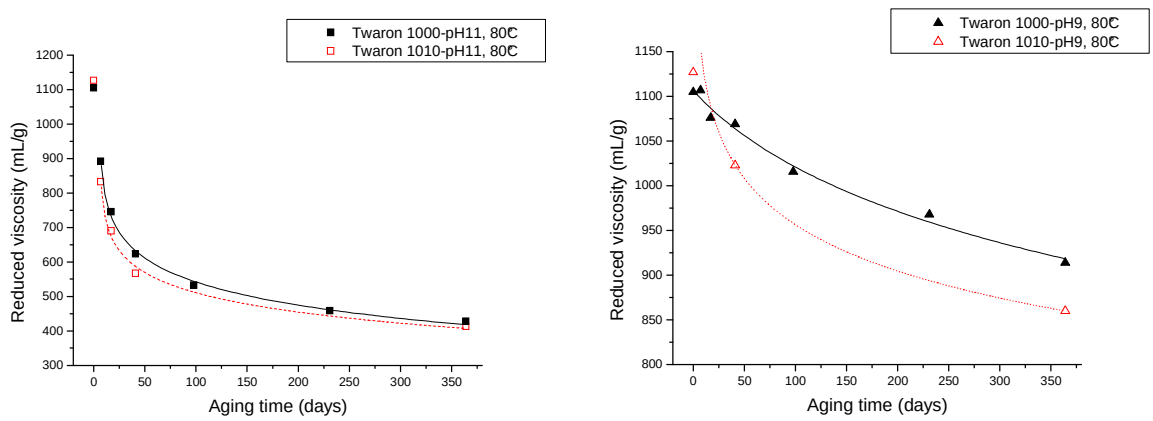
IV.2 Influence of the finish on the bulk degradation

After evaluating the influence of the finish on the surface hydrolysis of *Twaron* and *Technora* fibres, its influence on the bulk degradation has been studied by viscosimetry.

IV.2.1 *Twaron* fibres

By comparing *Twaron 1000* and *Twaron 1010* as-received fibres, it appears that the finish content does not have any significant influence on the reduced viscosity. Indeed, the reduced viscosity is 1105 mL/g for *Twaron 1000* fibres and 1150 mL/g for *Twaron 1010* fibres. The weight average molecular mass is not significantly affected by the finish content: M_w is 32,100 g/mol for *Twaron 1000* fibres, 32,200 g/mol for *Twaron 1010* fibres. Although, as the reduced viscosity at 2×10^{-3} g/mL does not involve any extrapolation to be calculated, it is a more precise indicator to highlight low degradation rate. It will be chosen in the following discussion.

Figure 5 displays the reduced viscosity at 2×10^{-3} g/mL of *Twaron 1000* and *Twaron 1010* fibres aged at pH11 and pH9. From a series of three experiments, the precision of the reduced viscosity at 2×10^{-3} g/mL has been estimated at ± 20 mL/g for the *Twaron 1000* as-received fibres, and at ± 15 mL/g for the *Twaron 1010* as-received fibres.



(a) (b)

Figure 5: Evolution of the reduced viscosity at 2×10^{-3} g/mL for Twaron fibres aged (a) at pH11 and (b) at pH9

At pH11, the reduced viscosity of *Twaron 1000* and *Twaron 1010* fibres display the same logarithmic evolution (Figure 5-(a)). At pH9, the reduced viscosity also follows a logarithmic evolution with time, and the degradation appears to be slightly larger for *Twaron 1010* fibres (Figure 5-(b)).

The logarithmic evolutions observed here have been previously interpreted as the result of two degradation processes at pH11, namely the destruction of the tie-molecules/fibrils and the degradation of the crystallites, and one degradation process at pH9, namely the destruction of the tie-molecules/fibrils only [20]. The results reveal that the finish content may not change the degradation mechanisms: the degradation curves of *Twaron 1010* fibres seem to conserve a logarithmic relation with time. Moreover, it appears that the higher the initial finish content, the lower the degradation rate. The finish may thus act as a “protective layer” that limits the diffusion of the solution into the fibre, lowering the bulk degradation.

IV.2.2 *Technora* fibres

As for *Twaron* fibres, viscosity measurements of *Technora* fibres aim at highlighting chain scissions occurring during aging. Table 3 groups the reduced viscosity of *Technora* fibres with or in the absence of finish treatment. From a series of three experiments, the precision of the reduced viscosity has been estimated at ± 60 mL/g for the *Technora T240* as-received fibres, and at ± 30 mL/g for the *Technora T000* as-received fibres.

Table 3: Reduced viscosity of Technora T000 and Technora T240 fibres, as-received and after one year aging, expressed in mL/g

	Technora T000 (0 wt% of finish)	*Technora T240* (2.5 wt% of finish)
As-received	498	441
pH11, 80°C	469	497
pH9, 80°C	466	450

By comparing *Technora T240* and *Technora T000* as-received fibres, it appears that the presence of finish lowers the reduced viscosity significantly. The finish used for these fibres may thus be a low molecular mass compound that reduces the global reduced viscosity.

For *Technora T000* fibres, the reduced viscosity decreases significantly: chain scission does therefore occur under these conditions. The decrease is similar at pH9 and at pH11, indicating that the pH has no significant influence on the bulk degradation.

For *Technora T240* fibres, the reduced viscosity evolution may result from a combination between finish removal, leading to an increase in the reduced viscosity, and chain scissions, leading to a decrease in the reduced viscosity. The global increase in the reduced viscosity observed both at pH9 and at pH11 must result from predominant finish departure. These results do not allow chain scissions phenomena to be highlighted, but this does not mean than they do not occur. Thermogravimetry analyses have been performed to give complementary information.

IV.3 Influence on the thermal characteristics

An example of a thermogravimetric curve together with the derived thermogravimetric curve is given on Figure 6 for *Twaron 1000* as-received fibres.

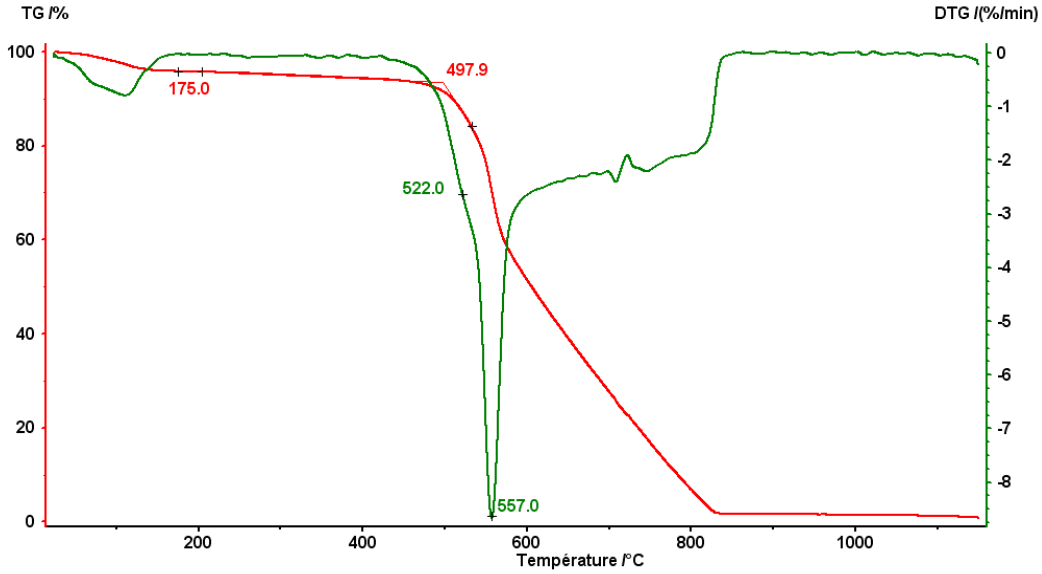


Figure 6: Thermogravimetric and derived thermogravimetric curves of Twaron 1000 fibres at 10°C/min under synthetic air atmosphere

The first weight loss up to 175°C depends on the storage conditions. It is thus attributed to the sorbed water departure. From 175°C to the decomposition, the weight loss is assigned to the finish decomposition. Finally, the beginning of the most important weight loss at 498°C was identified as the onset decomposition temperature of the PPTA itself. In a similar way, for as-received *Technora T240* fibres, the sorbed water removal is located between ambient temperature and 140°C, the residual finish content between 140°C and the decomposition temperature.

IV.3.1 *Twaron* fibres

Table 4 groups the decomposition temperature of *Twaron* fibres measured by TGA. From a series of five experiments, the precision of the decomposition temperature measurement has been estimated at ± 4°C.

Table 4: Decomposition temperatures of Twaron fibres as received and after one year aging

	Twaron 1010 (0.14 wt% of finish)	*Twaron 1000* (0.6-1 wt% of finish)
As-received	495°C	498°C
pH11, 80°C	473°C	479°C
pH9, 80°C	489°C	496°C

It appears that the decomposition temperature of *Twaron 1000* and *Twaron 1010* as-received fibres are close: the finish content has little influence on the decomposition temperature of as-received fibres. The decomposition temperature decreases after one year at pH11 and 80°C for both kinds of *Twaron*, but slightly more for *Twaron 1010* fibres. In a similar way, after one year at pH9 and 80°C, the decomposition temperature decreases for *Twaron 1010* fibres, whereas it remains unchanged for *Twaron 1000* fibres. Therefore, it appears thus that the higher the initial finish content, the less the decomposition temperature of hydrolytically-aged *Twaron* fibres decreases.

By analogy with viscosity measurements, it can be noted that the decomposition temperature globally decreases with reduced viscosity. Indeed, it is likely that low molecular weight chains decompose at lower temperature. From this assumption, it appears that the finish content of *Twaron* fibres has a slight influence on the hydrolytic degradation: the lower the initial finish content, the lower the decomposition temperature, and thus the larger the chain degradation rate. As mentioned in the previous section, the finish may thus act as a protective layer which limits hydrolytic degradation. Thermogravimetric analysis could thus prove to be a complementary technique to viscosity measurements to reveal chain degradations.

IV.3.2 *Technora* fibres

Table 5 groups the decomposition temperatures of *Technora* fibres measured by TGA. From a series of tests on six samples, the precision of the decomposition temperature measurement has been estimated at ± 4°C.

Table 5: Decomposition temperatures of Technora fibres as-received and after one year aging

	Technora T000 (0 wt% of finish)	*Technora T240* (2.5 wt% of finish)
As-received	474°C	472°C
pH11, 80°C	452°C	463°C
pH9, 80°C	457°C	462°C

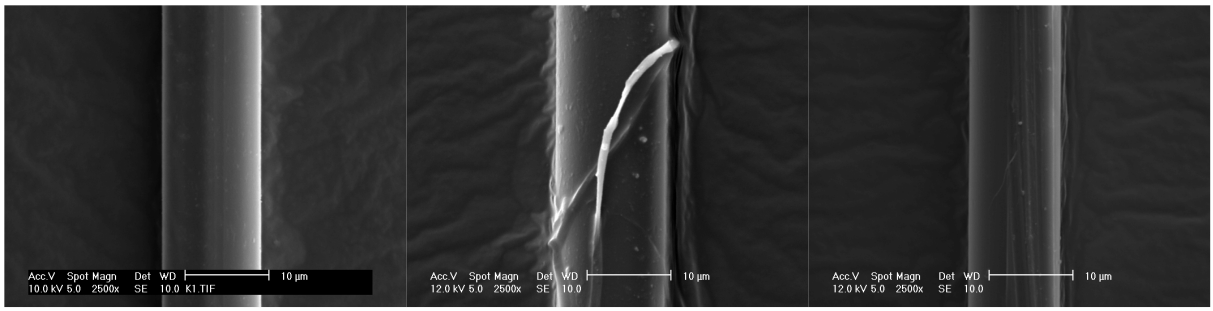
It appears that the decomposition temperature of *Technora T240* and *Technora T000* as-received fibres are similar: the presence of finish has little influence on the decomposition temperature. After one year at pH11 and at pH9 at 80°C, this temperature decreases for both kind of *Technora* fibres. The decrease is slightly larger for *Technora T000* fibres for all conditions. The presence of finish limits the decomposition temperature decrease.

By analogy with viscosity measurements, it can be noted that the decomposition temperature of *Technora T000* fibres decreases with the reduced viscosity. As for *Twaron* fibres, it would be likely that low molecular weight chains decompose at lower temperature. As the decomposition temperature is lower for *Technora T000* for all aging conditions, it can be concluded that the degradation of *Technora* fibres is larger without finish treatment. The finish may thus act as a protective layer which limits hydrolytic degradation. As TGA permit to reveal chain degradations for *Technora* fibres, it could be considered as a complementary technique to viscosimetry. The evolution of the reduced viscosity observed previously for *Technora T240* fibres do thus come from a combination between chain degradations and finish removal.

IV.4 Influence of the finish on the surface state

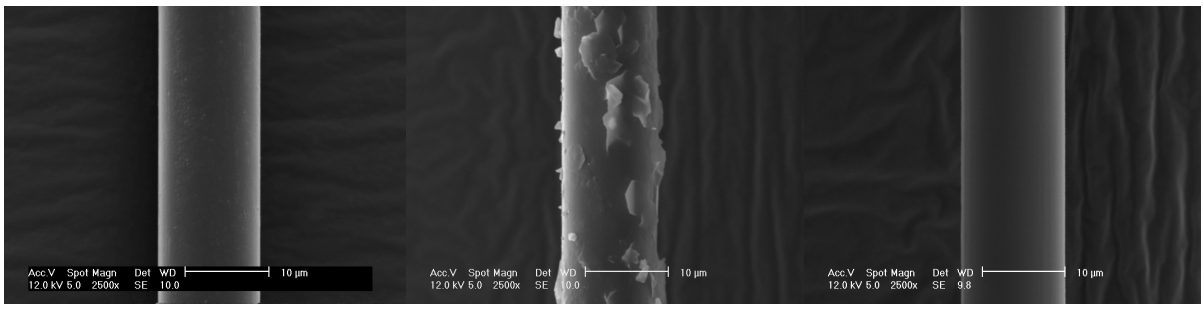
IV.4.1 *Twaron* fibres

Figures 7 and 8 group the SEM observations of *Twaron* fibres aged under different basic conditions.



(a) (b) (c)

Figure 7: SEM observations in SE mode of Twaron 1010 fibres (a) as-received, (b) after one year at pH11 and 80°C, and (c) after one year at pH9 and 80°C



(a) (b) (c)

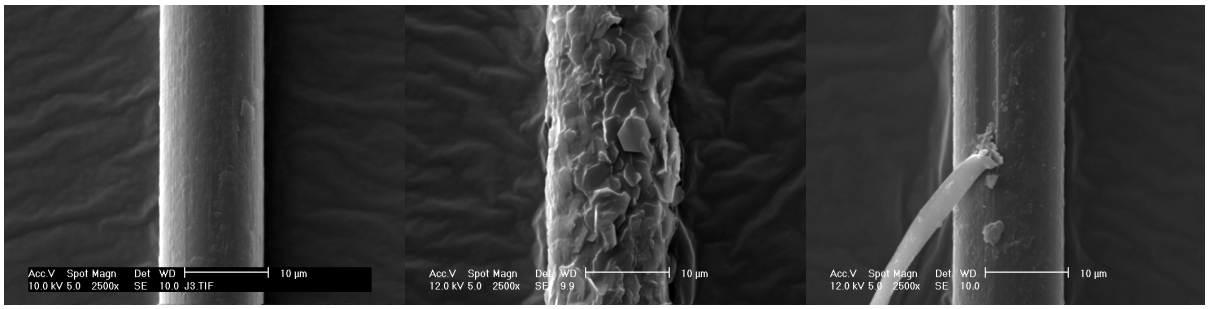
Figure 8: SEM observations in SE mode of Twaron 1000 fibres (a) as-received, (b) after one year at pH11 and 80°C, and (c) after one year at pH9 and 80°C

It should be noted that there is no significant evolution of the diameter of *Twaron* fibres over the aging period considered here: whatever the aging condition, it remains between ~11.5 and 12.2 µm.

The surfaces of *Twaron 1000* and *Twaron 1010* as-received fibres do not display any defects. After one year at pH9 and pH11, the fibres with lower finish content globally display more fibril departure resulting in more longitudinal grooves at the surface. These defects may be attributed to abrasion probably due to the stirring of the aging solutions. It appears thus that the resistance to abrasion is improved with higher finish content. After one year at pH11 and 80°C, *Twaron 1000* fibres present some excoriated layers (some of these seem to be hexagonal), which may be due to rearrangement of some drawing agent embedded in the surface.

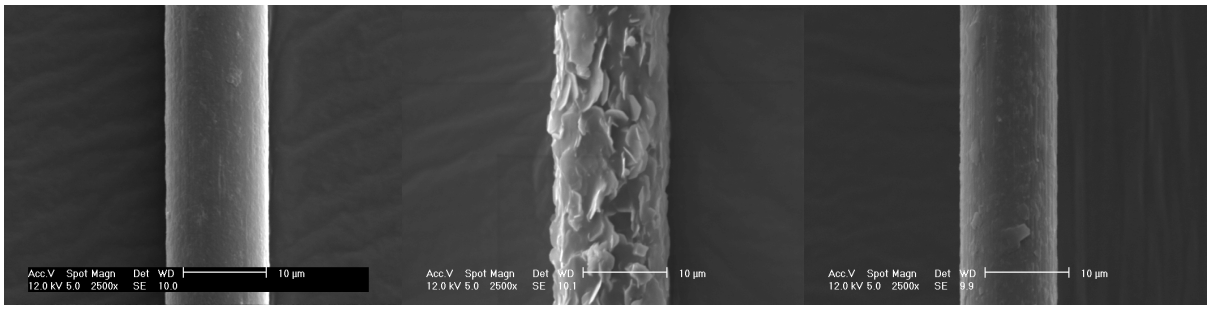
IV.4.2 *Technora* fibres

Figures 9 and 10 group the SEM observations of *Technora* fibres.



(a) (b) (c)

Figure 9: SEM observations in SE mode of Technora T000 fibres (a) as-received, (b) after one year at pH11 and 80°C, and (c) after one year at pH9 and 80°C



(a) (b) (c)

Figure 10: SEM observations in SE mode of Technora T240 fibres (a) as-received, (b) after one year at pH11 and 80°C, and (c) after one year at pH9 and 80°C

The fibres diameter has been measured using the laser micrometer and by SEM. There is again no significant evolution of the diameter of *Technora* fibres over the aging period considered here: whatever the aging condition, it remains between ~11.5 and 12.4 µm. The surfaces of *Technora T240* and *Technora T000* as-received fibres do not display any defects. After one year at pH9 and 80°C, the fibre without finish globally displays more fibril removal than *Technora T240*, resulting in more longitudinal grooves at the surface. As for *Twaron* fibres, these defects may be attributed to abrasion probably due to the stirring of the solutions. It appears thus that the resistance to abrasion is improved with higher finish content. After one year at pH11 and 80°C, *Technora T000* and *Technora T240* fibres both display some excoriated layers, which may again be due to rearrangement of drawing agent on the surface.

IV.5 Influence on the mechanical properties

After evaluating the changes in physico-chemical, thermal and morphological characteristics of hydrolytically-aged aramid fibres, it is interesting to investigate how they affect the functional properties. Tensile tests were therefore carried out to identify the changes responsible for mechanical property evolutions. To avoid any error due to the slight differences measured in diameters, the tensile properties have been expressed in Newtons and then normalised with respect to the initial value. Therefore, the slope of the force-strain curves does not provide the tensile modulus but is representative of the residual stiffness of the fibres.

IV.5.1 *Twaron* fibres

Figure 11 groups the tensile strength changes of *Twaron 1000* and *Twaron 1010* fibres aged at pH11 and pH9.

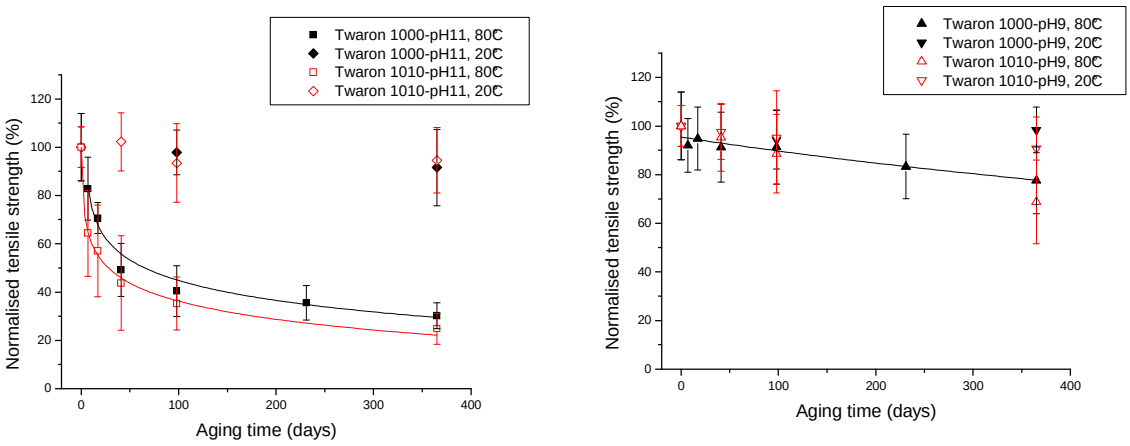


Figure 11: Evolution of the tensile strength of Twaron fibres aged at pH11 and pH9

It appears that the tensile strength drop is larger at pH11 than at pH9 and larger at 80°C than at 20°C. At pH11 and 20°C, there is no influence of the finish content on the tensile strength degradation rate. In the other conditions, there is only a slight influence of the finish content on the tensile strength evolution: the strength degradation is slightly higher with a lower initial finish content.

At pH11 and 80°C, it appears that the degradation is accelerated at the beginning of aging in the absence of finish, but the degradation rates reach a similar value at longer aging times. Consequently, the higher the finish content, the more the fibres are “protected” towards tensile strength degradations. This may be attributed to the lower bulk degradation and less surface damage observed for the fibres with higher finish content.

Table 6 presents the residual stiffness of *Twaron* fibres after one year aging at pH11 and pH9.

Table 6: Residual stiffness of Twaron 1010 and Twaron 1000 after one year aging at pH11 and pH9

		Twaron 1010 (0.14 wt% of finish)	*Twaron 1000* (0.6-1 wt% of finish)
As-received		100 ± 7 %	100 ± 13 %
pH11	80°C	92 ± 14 %	96 ± 10 %
	20°C	94 ± 13 %	97 ± 13 %
pH9	80°C	96 ± 8 %	97 ± 11 %
	20°C	99 ± 7 %	97 ± 11 %

The residual stiffness does not vary significantly over the aging time considered here. Whatever the aging conditions, the finish content does not have any significant influence on the tensile modulus: its value levels off throughout aging. As explained previously [20], the structural changes induced by aging at pH9 and pH11 affect the tensile strength but not the stiffness.

IV.5.2 *Technora* fibres

Figure 12 groups the tensile strength evolutions of *Technora T240* and *Technora T000* fibres aged at pH11 and pH9.

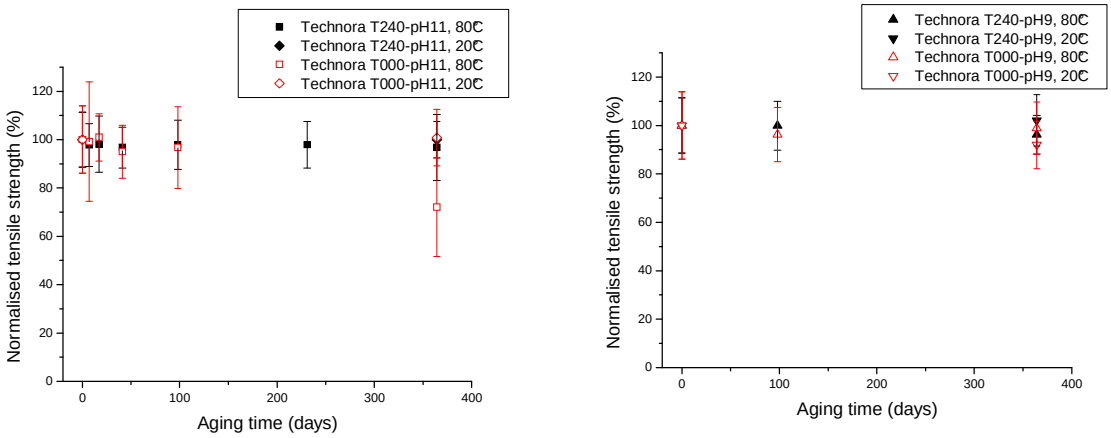


Figure 12: Evolution of the tensile strength of Technora fibres aged at pH11 and pH9

The decrease in the tensile strength is not significant for all conditions, except at pH11 and 80°C for the *Technora T000* fibres where the decrease reaches almost 30%. Consequently, the presence of finish protects the fibres towards tensile strength degradations occurring at pH11 and 80°C. At pH9, the tensile strength is not affected by the presence of finish, even though slightly higher bulk degradation and more surface damage have been observed for the *Technora T000.* At pH11 and 80°C, the higher surface degradation rate of *Technora T000* fibres may explain the larger tensile strength decrease. The surface degradation of *Technora* fibres would thus govern the tensile strength conservation.

The high stability of *Technora* fibres in water and in moderately alkaline conditions has been reported elsewhere [21]. Imuro and Yoshida [6] postulated that the superior chemically-resistance of *Technora* arises from the total effect of (a) the dilution of aramid linkages by less chemically-reactive ether-linkages, (b) the high orientation of the amorphous part, which prevents water and chemical agent from penetrating into the fibre, and (c) its dense structure.

Table 7 presents the residual stiffness of *Technora* fibres after one year aging at pH11 and pH9.

Table 7: Residual stiffness of Technora T000 and Technora T240 after one year aging at pH11 and pH9

		Technora T000 (0 wt% of finish)	*Technora T240* (2.5 wt% of finish)
As-received		100 ± 9 %	100 ± 8 %
pH11	80°C	100 ± 8 %	102 ± 7 %
	20°C	99 ± 6 %	98 ± 7 %
pH9	80°C	100 ± 8 %	97 ± 5 %
	20°C	92 ± 10 %	103 ± 9 %

Once again, the stiffness does not vary significantly over the aging time considered here [21].

V. Conclusions

The influence of the finish on the durability of *Twaron* and *Technora* fibres under an alkaline environment has been evaluated by FTIR, viscosity measurements, TGA and tensile tests. Several conclusions may be proposed:

- Finish departure has been revealed under exposure to basic conditions.

- For *Twaron* fibres, higher finish content appears to reduce the tensile strength degradation. The finish may act as a barrier that slightly limits bulk hydrolytic degradation, and improves the resistance to abrasion. For all conditions, the finish content does not affect the stiffness.

- For *Technora* fibres, the presence of finish appears to reduce the tensile strength degradation at pH11 and 80°C only. In these conditions, the finish may act as a barrier that limits bulk and surface hydrolytic degradation, and improves the resistance to abrasion. Even though the bulk degradation and abrasion are also limited at pH9 and 80°C with higher finish content, the tensile strength conservation is not improved. The surface degradation is thus a serious concern for tensile strength conservation in an alkaline environment. For all conditions, the finish content does not affect the stiffness.

The finish content is shown to have some influence on the aramid fibres durability. The life-time of aramid geotextiles may be improved by application of a non-soluble finish treatment.

VI. Acknowledgements

The authors are grateful to Otto Grabandt and Bertil van Berkel of Teijin Aramid for the fibre samples and their cooperation. The strong commitment of Nicolas Barberis, Dominique Duragrin (LCPC Paris) and Nicolas Lacotte (IFREMER Brest) to the aging and characterization studies presented here is also much appreciated.

VII. References

1. Benneton J.-P., Blivet J.-C., Perrier H. *Hydrolyse alkaline des geotextiles polyesters (PET)*. Proceedings of Rencontres Géotextiles-Géomembranes, 1997: 58-62.

2. Auray G., Simons D. *Geotextiles: essential reinforcement*. JEC Composites Magazine, 2007, **35**: 58-61.

3. Blivet J.-C., Garcin P., Hirschauer A., Nancey A., Villard P. *Renforcement par géosynthétiques sur cavités potentielles : exemple de la deviation sud-ouest de Meaux (77).* Proceedings of Rencontres Géosynthétiques, 2006: 281-288.

4. Auerbach I. *Kinetics for the tensile strength degradation of Nylon and Kevlar Yarns,* Journal of Applied Polymer Science, 1989, **37**: 2213-2227.

5. Morgan R.J., Pruneda C.O., Butler N., Kong F.-M., Caley L., Moore R.L. *The hydrolytic degradation of Kevlar 49 fibers*. Proceedings of the 29th National SAMPE Symposium, 1984: 891-900.

6. Imuro H., Yoshida N. *Differences between HM-50 and PPTA-Aramides*. Proceeding in 25th International Man Made Fibres Congress, Dornbirn, 1986: 1-23.

7. Springer H., Abu Obaid A., Prabawa A.B., Hinrichsen G. *Influence of Hydrolytic and Chemical Treatment on the Mechanical Properties of Aramid and Copolyaramid Fibers*, Textile Research Journal, 1998, **8**(68): 588-594.

8. Slade P.E. *Handbook of Fiber Finish Technology*. Marcel Dekker, INC, 1998.

9. Moraes D'Almeida J.R., Hearn D., Bunsell A.R. *Improved Bending Fatigue Life of Kevlar 29 Braid by the Use of an Impregnating Medium.* Polymer Engineering and Science, 1984, **24**(1): 42-47.

10. Wagner J.R., Ahles L.J. *Effect of fiber finish and needle type on needle breakage and compaction of needle punched Kevlar aramid fiber nonwovens*. Proceedings of the Nonwovens Conference, Tappi Press, 1987: 197-203.

11. Arpin M., Strazielle C. *Characterization and conformation of aromatic polyamides: poly(p-phenylene terephthalamide) and poly (p-benzamide) in sumphuric acid.* Polymer, 1977, **18**: 591-598.

12. Aoki H., Onogi Y., White J.L., Fellers J.F. *Liquid crystalline aromatic polyamides: characterization and extrusion of blown film and ribbon*. Proceedings of the 37th Annual Technical Conference Society of Plastics Engineers, 1979: 642-645.

13. Ozawa S. *A new approach to high modulus, high tenacity fibers*. Polymer Journal, 1987, **19**(1): 119-125.

14. Bunsell A.R. *The tensile and fatigue behaviour of Kevlar-49 (PRD-49) fibre.* Journal of Materials Science, 1975, **10**: 1300-1308.

15. Allen S.R., Roche E.J. *Deformation behaviour of Kevlar aramid fibres.* Polymer, 1989, **30**(6): 996-1003.

16. Penn L., Larsen F. *Physicochemical Properties of Kevlar 49 Fiber.* Journal of Applied Polymer Science, 1979, **23**: 59-73.

17. Park S.-J., Seo M.-K., Ma T.-J., Lee D.-R. *Effect of chemical treatment of Kevlar fibers on mechanical interfacial properties of composites.* Journal of Colloid and Interface Science, 2002, **252**(1): 249-255.

18. Zhang H., Chen J., Hao X., Wang S., Feng X., Guo Y. *Effects of solar UV irradiation on the tensile properties and structure of PPD-T fiber.* Polymer Degradation and Stability, 2006, **91**: 2761-2767.

19. Ferreira M. *Etude des fibres et câbles haute performance en poly(p-phénylène-co-3,4'-oxydiphénylène téréphtalamide) (Technora) : Relation structure-comportement mécanique et recherche de critères de dépose de câbles*. PhD thesis, Université des Sciences et Technologies de Lille 1, 1996.

20. Derombise G., Vouyovitch Van Schoors L., Davies P. *Degradation of aramid fibres under alkaline and neutral conditions: relations between physico-chemical characteristics and mechanical properties*. Accepted for publication in Journal of Applied Polymer Science.

21. Derombise G, Vouyovitch Van Schoors L., Davies P. *Degradation of Technora fibres in alkaline and neutral environments*. Accepted for publication in Polymer Degradation and Stability.

C. QUELLE SOLUTION POUR LE RENFORCEMENT DES SOLS BASIQUES ?

L'étude précédente a montré que non seulement l'ensimage permettait de limiter l'abrasion entre les filaments, mais pouvait aussi jouer un rôle de protection vis-à-vis de l'hydrolyse.

En ce qui concerne les fibres *Twaron*, la diminution de résistance mécanique à pH9 et à pH11 est légèrement moins importante pour les fibres comportant une proportion massique d'ensimage plus élevée. Cependant, la proportion d'ensimage ne semble avoir aucune influence sur la conservation du module élastique.

En ce qui concerne les fibres *Technora*, la diminution de résistance mécanique est plus importante pour les fibres non-ensimées, à pH11 et 80°C seulement. De même, la présence d'ensimage ne semble avoir aucune conséquence sur l'évolution du module.

Après avoir caractérisé finement ces deux types de fibres aramides, la partie suivante vise à comparer la durabilité de différentes fibres synthétiques utilisées ou proposées pour le renforcement des sols modérément basiques. Ainsi, les propriétés mécaniques en traction des fibres *Twaron 1000*, *Technora T240* et polyesters vieillies à pH9 et à pH11 dans une même gamme de température seront comparées. L'objectif de cette étude comparative est de justifier ou non l'utilisation des fibres aramides en solution de remplacement des fibres polyesters dans ces environnements spécifiques. Pour compléter nos conclusions, nous tenterons ensuite d'estimer la durée de vie des fibres aramides dans ces conditions de vieillissement.

COMPARISON OF THE MECHANICAL PERFORMANCE OF THREE HIGH TENACITY FIBRES IN AN ALKALINE ENVIRONMENT

G. DEROMBISE[1], P. DAVIES[2], S. LAVAUD[1], N. BARBERIS[1],
L. VOUYOVITCH VAN SCHOORS[1]

[1]*Division for Material Physicochemistry, Laboratoire Central des Ponts et Chaussées, Paris, France*
[2]*Testing and Technology Research Department, IFREMER (French ocean institute), Brest, France*

I. Abstract

A few years ago, geotextiles based on polyester fibres were commonly used for treated ground reinforcement. However, these materials have shown a premature aging under these conditions. Consequently, alternative solutions have been developed, among which are geotextiles based on aramid fibres. This study aims at comparing the evolution of the mechanical properties, namely the residual tensile strength and the residual stiffness, of PET and two aramid fibres (*Twaron 1000* and *Technora T240*) aged in moderately alkaline environments. It has been revealed here that aramid fibres are a great improvement in terms of stiffness conservation. The tensile strengths of PET and *Twaron 1000* fibres both decrease significantly with aging time, whereas the drop is minor for *Technora T240* fibres. These differences in the evolution of mechanical properties result from various degradation mechanisms related to the microstructural characteristics of the fibres.

Keywords: polyesters, aramids, geotextile, aging, alkaline ground, mechanical properties.

II. Introduction

For nearly forty years, polyester fibres have been used in geotextiles for reinforcement applications. They were chosen because of their good mechanical properties (high mechanical strength, high modulus, low creep) and their low cost. However, as for all polymers, these materials are not inert, but evolve with time. For polyesters, the main degradation for the application considered here is hydrolysis. This reaction is characterized by chain breaks localized at ester functions that generate alcohol and acid functions (Bellenger *et al*., 1995) (Figure 1). The reaction is very slow in neutral environment and strongly accelerated in basic environments (e.g. soils treated with lime). Indeed, Elias *et al.* (1998) have shown for various PET grades that, at a 20°C temperature, the tensile strength of PET drops by 0.06% to 0.31% per year at pH7, by 0.35% to 0.77% per year at pH10 and by 4.10% to 25% at pH12. The lifetime could therefore vary from more than a century at pH7, down to a few years at pH greater than 12. As a result, the use of PET geotextiles in long-term reinforcement applications (up to 70 years) in alkaline soils is not recommended for pH between 9 and 10, and is strictly prohibited for pH exceeding 10 (Benneton *et al.*, 1997; Orsat and Mc Creath, 1999).

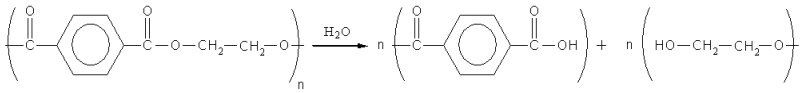


Figure 1: Hydrolytic degradation of polyesters.

Today, geotextiles based on aramid fibres, which have been used for a decade for soil reinforcement (Auray and Simons, 2007; Blivet *et al.*, 2006), are being proposed as a possible replacement solution for polyester geotextiles in alkaline environments. The generalization of this polymer is however limited, due to the higher costs of this kind of polymer. Moreover, some studies on aramids in a 100% relative humidity atmosphere (Morgan *et al.*, 1984) and in aggressive alkaline solutions (Springer *et al.*, 1998) revealed that these polymers are also subjected to hydrolysis (Figure 2). In this case, there is a scission of the amide linkage to generate amine and acid chain-end functions.

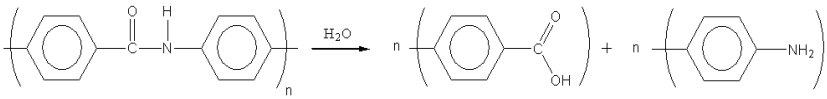
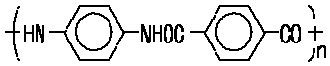
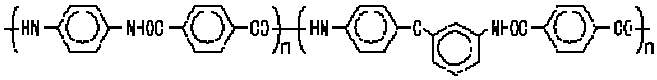


Figure 2: Hydrolytic degradation of aramids.

As an example, Imuro and Yoshida (1986) have compared the evolution of mechanical properties of aramid fibres based on poly(*p*-phenylene terephthalamide) (PPTA, Figure 3-(a)) and copoly(paraphenylene/3,4'-oxydiphenylene terephthalamide) (HM-50, Figure 3-(b)) in very basic environments and at high temperatures.



poly(p-phenylene terephthalamide)



(b) copoly(paraphenylene/3,4'-oxydiphenylene terephthalamide)

Figure 3: Molecular structure of aramids.

The authors noted that the tensile strength of HM-50 fibres decreases by 25% after 100 hours in a 10 wt% NaOH solution (pH ~ 13.5) at 95°C, whereas in the same conditions, the tensile strength of PPTA fibres decreases by 80%. However, the long-term behaviour of aramid fibres in moderately alkaline conditions (pH9 to pH11) remains to be explained.

This paper compares the evolution of tensile properties of PET and two kinds of aramid fibre (*Twaron 1000* and *Technora T240*) aged in moderately basic conditions (pH9 to pH11) for up to one and half years. Some reasons for the differences in behaviour will also be discussed, based on the different evolutions of the microstructural and morphological characteristics. The use of aramid geotextiles as an alternative solution for PET geotextiles in treated soils will then be justified or not, depending on the physico-chemical environment.

III. Materials and methods

III.1 Studied materials

The PET fibres studied here are in the form of woven geotextiles with a tensile strength of 100 kN/m. Two types of aramid fibres manufactured by Teijin Aramid were studied: *Twaron 1000* (1680 dtex), based on poly(*p*-phenylene terephthalamide), and *Technora T240* (1670 dtex) which is a copolymer based on copoly(paraphenylene/3,4'-oxydiphenylene terephthalamide). The main physical and mechanical properties of these products are presented in Table 1.

Table 1: Comparison of physical and mechanical characteristics of PET and aramid fibres.

	PET	*Twaron 1000*	*Technora T240*
Average diameter (μm)	22.2 ± 1.0	12.1 ± 0.6	11.6 ± 0.5
Density (kg/m^3)	1.36 ± 0.01	1.42 ± 0.02	1.39 ± 0.01
Failure strain (%)	10.5 ± 1.5	3.5 ± 0.3	4.2 ± 0.5
Tensile strength (GPa)	1.1 ± 0.1	3.2 ± 0.4	3.7 ± 0.4
Tangent modulus (GPa)*	15 ± 2	80 ± 11	86 ± 7

** The tangent modulus was measured at 2 to 5% tensile strain for PET fibres, and at 0.3 to 0.6% for aramid fibres*

III.2 Aging methods

The durability of these fibres was studied in three environments. PET geotextiles and aramid fibres were immersed in basic buffer solutions of sodium carbonate salt at pH9 and pH11. Two temperatures were considered for each aging method: 45 and 75°C for PET fibres, and 40 and 80°C for aramid fibres. Temperature variability is estimated to be ± 2°C. In order to evaluate the thermo-oxidation degradation alone, aging was also performed in an oven in air at 75 ± 1°C for polyesters and 80 ± 1°C for aramids.

III.3 Mechanical characterization: tensile tests

Tensile tests were performed on single fibres using a *Zwick 1474* tensile testing machine, at ambient temperature. The average diameter of PET fibres was measured by Scanning Electron Microscopy (SEM); the diameter of aramid fibres was measured before each test with a laser micrometer *Mitutoyo LSM-500S*. From 15 to 50 valid tests were considered for each time and aging condition. In order to make a comparison between the three kinds of fibres, and to characterize the real evolution of mechanical characteristics during aging, in considering potential evolutions in fibres diameter, we were interested in this study in the residual strength and in the residual stiffness which can be respectively linked to the tensile strength and to the tangent modulus. The stiffness was measured between 2 and 5% of deformation for PET fibres, and between 0.3 and 0.6% for aramid fibres. These mechanical characteristics were expressed in Newtons and normalized based on their initial value.

IV. Results and discussion

IV.1 Consequences of aging on mechanical properties

Mechanical properties in tension of aged materials were measured in order to evaluate the effect of an alkaline environment on the mechanical properties of polyester and aramid fibres. In this study, we mainly focused on the evolution of two characteristics: the residual tensile strength and the residual stiffness.

IV.1.1 Residual tensile strength

Figure 4 represents the evolution in the residual tensile strength of polyester and aramid fibres (i.e. *Twaron 1000* and *Technora T240)* as a function of aging time in air, at pH11 and at pH9, at 75°C or at 80°C.

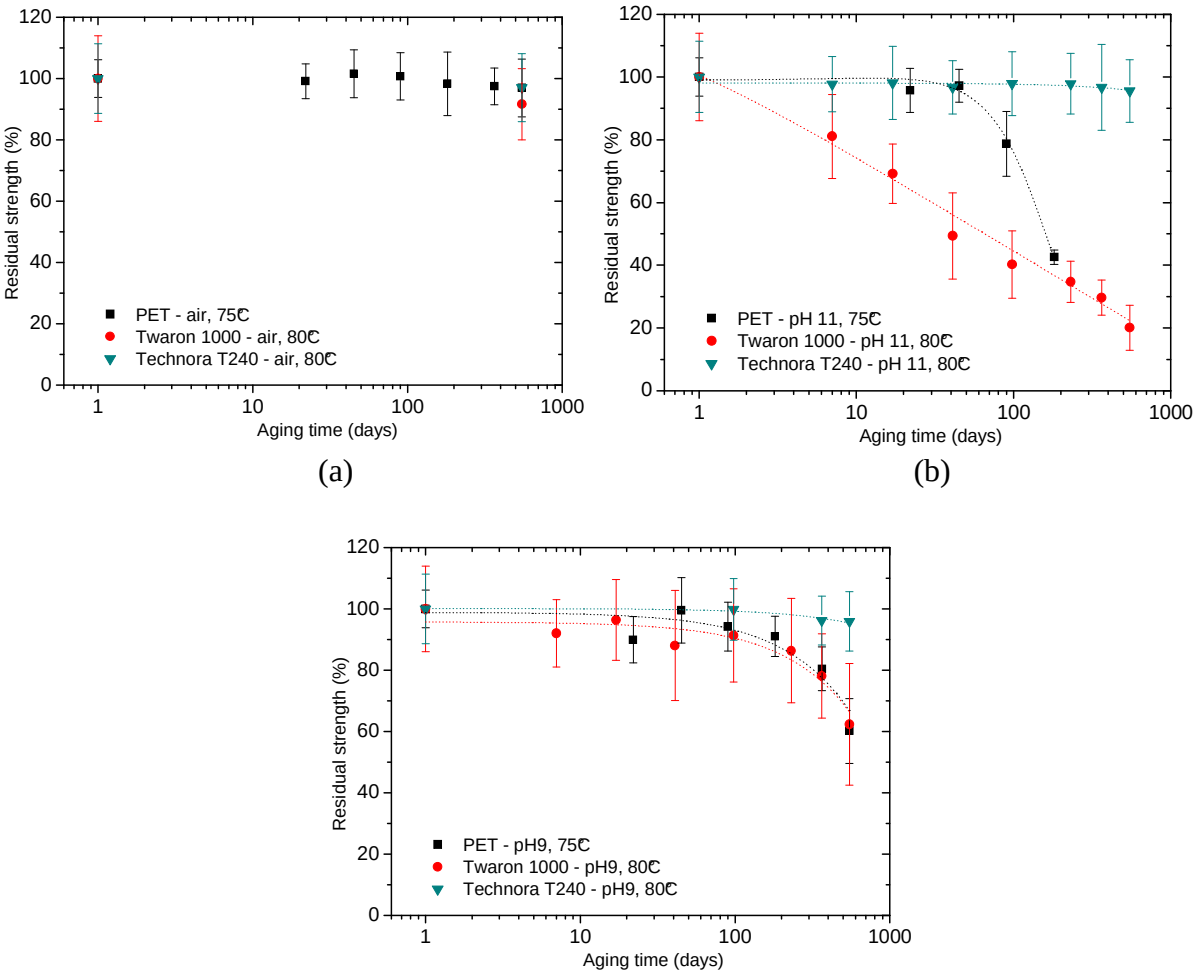


Figure 4: Residual tensile strength evolution of PET and aramid fibres (Twaron 1000 and Technora T240) respectively aged at 75°C and 80°C for up to one and half years (a) in air, (b) at pH11, and (c) at pH9.

Figure 4-(a) shows that thermo-oxidation has no significant influence on the residual tensile strength up to one and half years aging at 75°C or at 80°C, for all the materials. Several physico-chemical analyses have confirmed this stability (Van Schoors *et al.*, 2008; Derombise *et al.*, (a) and (b)).

In an alkaline environment, the evolutions in the residual tensile strength depend on the nature of the fibres and on the pH (Figures 4-(b) and 4-(c)). For the *Technora T240* fibres, the tensile strength decreases by less than 5% after one and half years aging for all conditions. Several physico-chemical analyses reveal that these fibres show only slight surface and bulk chemical degradation when aged in basic solutions even at the higher temperature (Derombise *et al.*, (b)).

For PET and *Twaron 1000* fibres, Figures 4-(b) and 4-(c), the residual tensile strength decreases with aging time for the conditions. It may be noted that the drop in the residual tensile strength is larger at pH11 than at pH9. The pH has thus a strong influence on the residual tensile strength conservation.

More specifically, at pH9 (Figure 4-(c)), similar evolutions are observed for PET and *Twaron 1000* fibres: the residual tensile strength decreases as a linear function with aging duration.

For *Twaron 1000* fibres, the decrease in the residual tensile strength at pH9 has been attributed to the degradation of tie-molecules/fibrils and to the development of a closed porosity in the bulk (Derombise *et al.* (a), (c) and (d)). For PET, this decrease at pH9 could be ascribed to the drop of the polymer chains average molecular mass. For both kinds of fibres, the drop reaches 40% after one and half years at pH9 at the higher temperature (80°C for *Twaron 1000* and 75°C for PET). At lower temperatures (40°C for *Twaron 1000* and 45°C for PET), the decrease in the residual tensile strength reaches 10% for PET and 30% for *Twaron 1000* fibres, after one and half years. Note that the temperature is an accelerator of the mechanical property degradation in moderate alkaline environments.

Although, at pH11, different evolutions are observed for PET and *Twaron 1000* fibres: the residual tensile strength decreases with aging time as a linear and logarithmic function respectively. It should be noted that the PET fibres could not be tested after 6 months aging at pH11 and 75°C, as they became too brittle to be handled.

The logarithmic evolution observed for *Twaron 1000* fibres has been shown to be the result of two degradation processes occurring at pH11: the degradation of tie-molecules/fibrils on the one hand and the degradation of the crystallites on the other hand (Derombise *et al.* (a) and (c)). For *Twaron 1000* fibres, the larger drop in the residual tensile strength at pH11 than at pH9 is mainly attributed to the more numerous chain breaks occurring at pH11, which was reported in previous studies (Derombise *et al.* (a) and (c)). For example, SEC analyses revealed that the average molecular mass drops by 60% at pH11 and only by 20% at pH9, after one and half years of aging at 80°C (Derombise *et al.* (c)). It has been shown that the reduced viscosity (related to the average molecular mass) and the tensile strength of hydrolytically-aged *Twaron 1000* fibres are linearly related (Derombise *et al.*, (a)).

For PET fibres, the decrease in the residual tensile strength can not be exclusively attributed to the drop in the average polymer chains molecular mass for all conditions (Van Schoors *et al.*, 2008). Indeed, the decrease in the average molecular mass are of similar orders of magnitude at pH11 and at pH9 (for example, 30% decrease after 6 months aging at 75°C), whereas the drop in the residual tensile strength is significantly larger at pH11 than at pH9. Thus another characteristic governs the tensile strength of the PET fibres: their diameter (Haghighat Kish and Nouri, 1999). Indeed, SEM image analysis of the fibre sections reveals that the average diameter of PET decreases by more than 25% after only 6 months aging at pH11, whereas it remains constant after one and half years aging at pH9 and in air, at 75°C (Figure 5). This leads to the conclusion that at pH11, the chemical degradation of PET fibres mainly occurs at the surface, resulting in the dissolution of polymer chains in surrounding environment. Under these conditions, some chemical degradation also occurs in the bulk, but to a lower extent. On the contrary, it appears that at pH9, the degradation occurs exclusively in the bulk of the fibre. For *Twaron 1000* and *Technora T240*, aging at pH9 and pH11 does not involve any reduction in the fibre diameter (Figure 5).

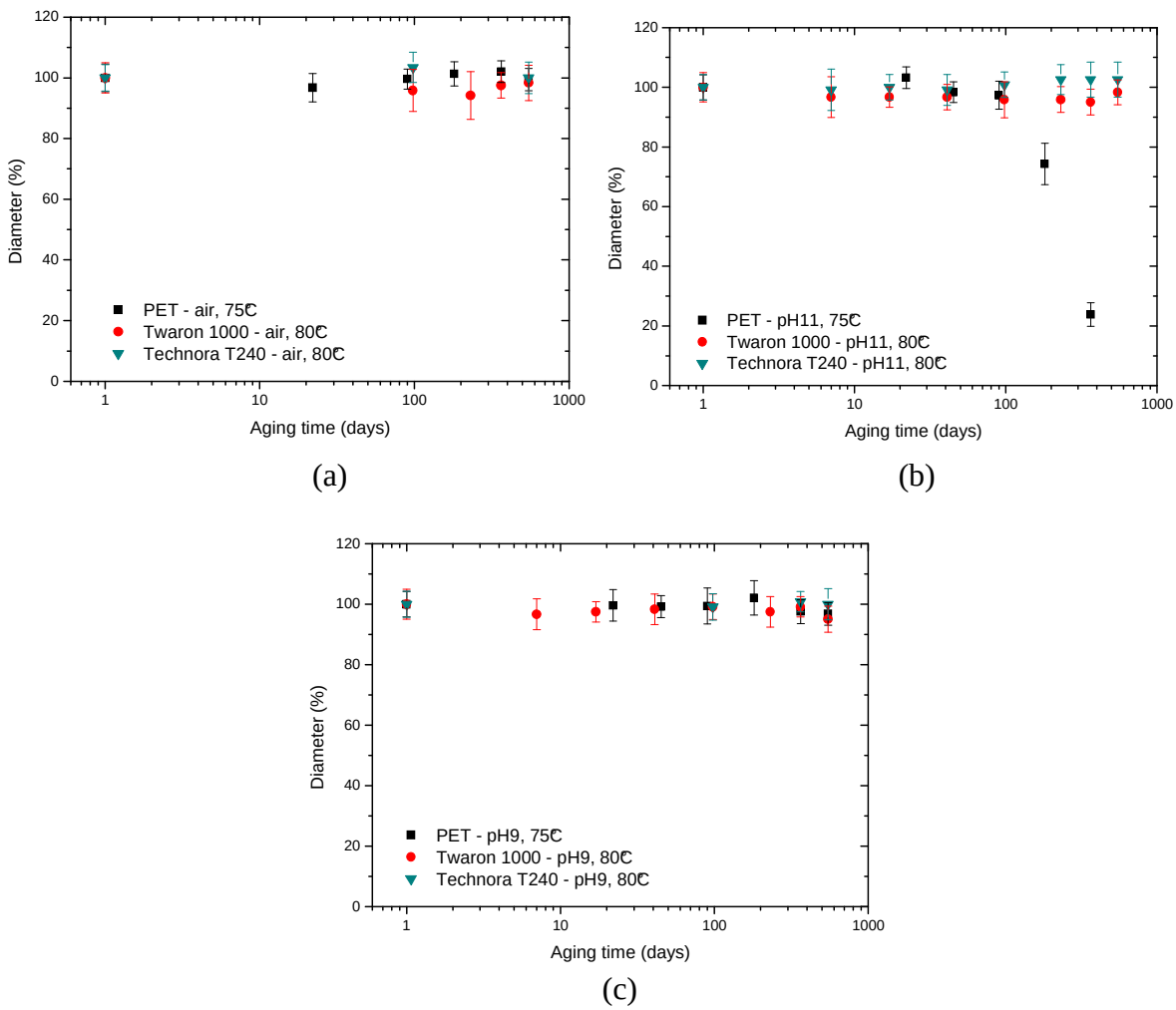
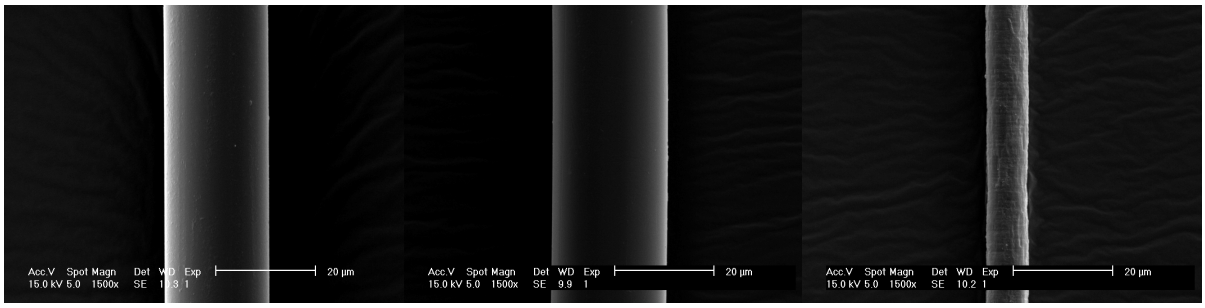
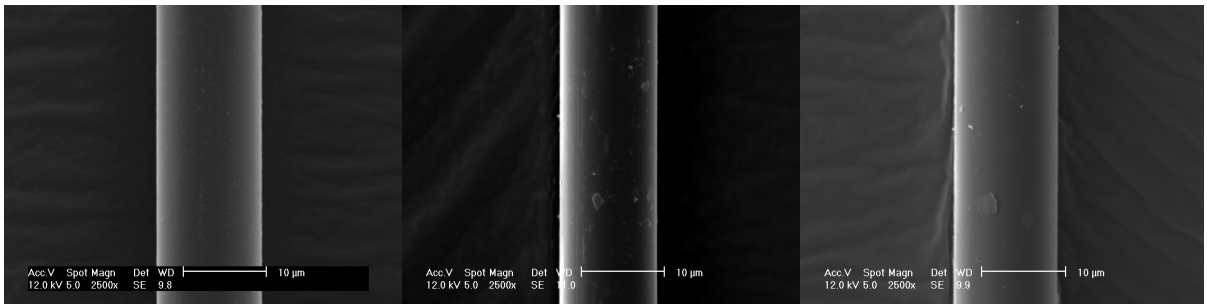


Figure 5: Evolution of the average diameter of PET and aramid fibres (Twaron 1000 and Technora T240) respectively aged at 75°C and 80°C, up to one and half years (a) in air, (b) at pH11 and (c) at pH9.

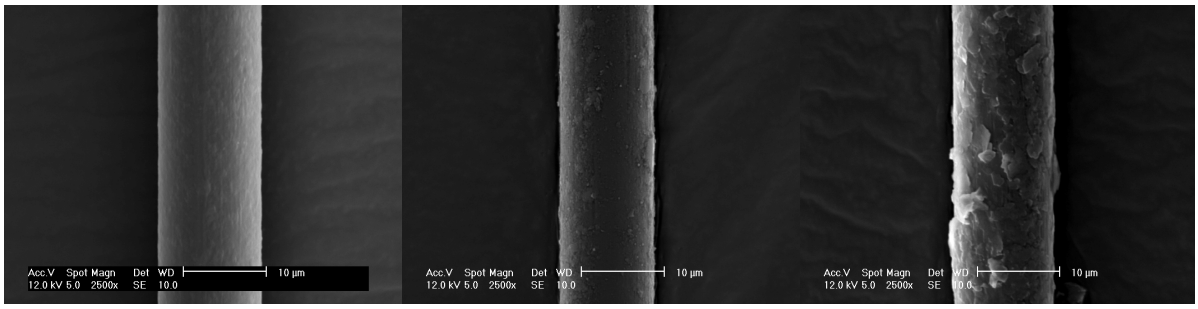
SEM photos are shown in Figure 6 to illustrate the reduction in the diameter of PET fibres in contrast with the stability in the diameter of aramid fibres.



(a)



(b)



(c)

Figure 6: SEM pictures of (a) PET, (b) Twaron 1000 and (c) Technora T240 fibres; from left to right, as-received, after one and half years aging at pH9 at the higher temperature (75°C for PET and 80°C for aramids), and after one and half years at pH11 at the higher temperature. Note that the magnifying power is 1500× for PET fibres and 2500× for aramid fibres.

IV.1.2 Residual stiffness

Figure 7 represents the evolution of the normalized residual stiffness of PET and aramid fibres at 75°C and 80°C respectively, as a function of aging time in air, at pH11, and at pH9. The stiffness has been measured between 2 and 4% deformation for polyesters, and between 0.3 and 0.6% deformation for aramids, corresponding to the deformation range of fibres in use. Indeed, deformation of polyesters does not exceed 5%, whereas aramids are loaded to very low strains.

Figure 7-(a) shows that thermo-oxidation has no significant influence on the residual stiffness up to one and half years aging at 75°C or at 80°C, for all the materials.

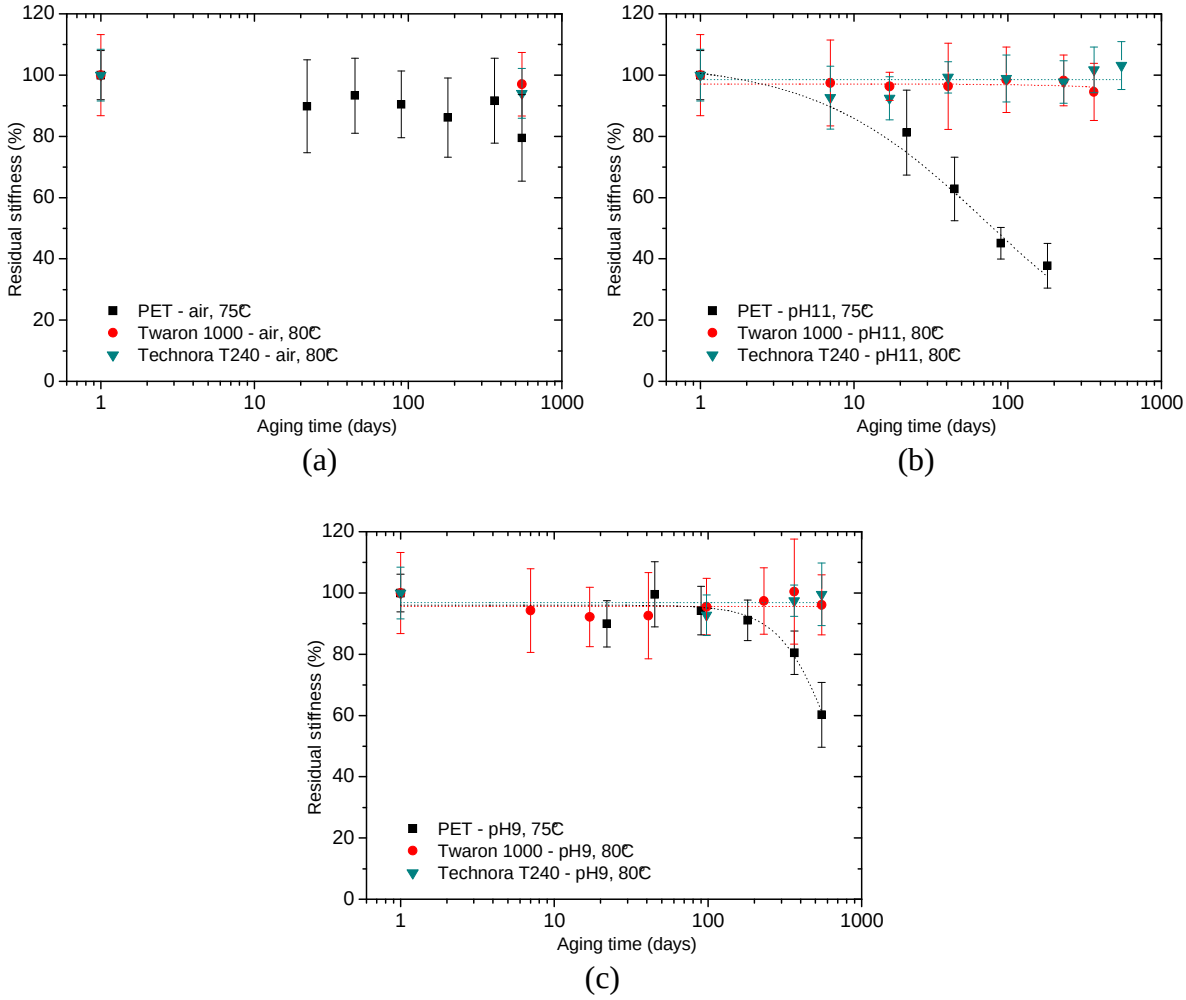


Figure 7: Evolution of the normalized residual stiffness of PET and aramid fibres (Twaron 1000 et Technora T240) aged at 75°C and 80°C respectively, up to one and half years (a) in air, (b) at pH11 and (c) at pH9.

In alkaline environments, the evolution in the residual stiffness depends on the nature of the fibre (Figure 7-(b) and 7-(c)). For *Twaron 1000* and *Technora T240* aramid fibres, the residual stiffness remains stable for all conditions, even after one and half years aging. Northolt *et al.* (Northolt *et al.*, 1980, 1985) have shown that the tensile modulus of aramid fibres mainly depends on the orientation distribution of the crystallites. Consequently, the chemical degradation observed under these conditions does not induce any change in the crystallite orientation or any decohesion between the chains for aramid fibres (Derombise *et al.*, (a) and (b)).

As for the tensile strength, the stiffness of PET fibres could not be measured after 6 months aging at pH11 and 75°C, as they became too brittle to be handled. Indeed, the residual stiffness of PET fibres is significantly affected by hydrolytic aging. It drops about 40% after one and half years at pH9 and 75°C, and about 60% after 6 months at pH11 and 75°C. This means that aged materials tend to be deformed more easily for a given stress. The materials could not therefore be fully exploited in reinforcement applications. The decrease in the residual stiffness at pH9 may also be attributed to the drop in the average polymer chains molecular mass in these conditions. Indeed, the smaller degraded chains tend to move more easily. Consequently, the cohesion between the chains in the polymer matrix decreases, yielding a drop in the residual stiffness. At pH11, both the degradation of the polymer chains and the decrease in the fibres diameter contribute to the reduction in the residual stiffness. At lower temperatures (40°C), smaller drops of residual stiffness are observed. Indeed, it decreases by 10% at pH9 and by 20% at pH11, after one and half years. At pH11, these decreases could be related to the drops of average molecular masses, about five times less important at 20°C than at 80°C, and they could also be related to diameter decreases of a few per cent (~ 2%).

These results show that aramid fibres constitute a great improvement for the conservation of the residual stiffness in alkaline environments. The evaluation of the physico-chemical and structural modifications induced by aging illustrates that the same causes do not necessarily produce the same consequences on the fibres stiffness. More precisely, the chemical and morphological analyses of PET and *Twaron 1000* fibres aged at pH9 reveal that a drop in the average molecular mass mainly occurs in these conditions. For aramid fibres, considered as 100% crystalline, these chain breaks do not involve chain re-orientations or decohesion, and thus do not affect the residual stiffness. On the contrary, PET fibres are semi-crystalline (42% crystalline fraction), so the chain cleavage induces decohesion in the polymer chains which strongly affects the fibres residual stiffness. This comparative study indicates that the microstructural characteristics of a polymeric fibre govern both its intrinsic properties and their evolution with time.

V. Conclusion

In order to study and compare the long-term behaviour of two kind of aramid fibres (*Twaron 1000* and *Technora T240*, trade names) and polyester fibres in a moderately alkaline environment, accelerated laboratory agings were conducted for up to one and half years. The evolution of the mechanical properties has been evaluated and interpreted from chemical and microstructural points of view.

The residual tensile strength decrease of PET fibres has been attributed to chain breaks at pH9, and both to chain breaks and reduction in diameter at pH11. In a similar way, the residual stiffness drop observed at pH9 has been shown to be due to chains breaks, that induce decohesion in the polymer matrix, and also to significant reductions in diameter at pH11.

The residual tensile strength decrease of *Twaron 1000* fibres has been attributed to only chain scission at pH11, and to both chain breaks and the development of a closed porosity at pH9. Despite the chain scissions, the stiffness remains constant under all the conditions studied here.

The minor residual tensile strength decrease of *Technora T240* fibres has been attributed to a small number of chain breaks. The residual stiffness again remains constant in the conditions considered here.

Given this conservation of tensile stiffness, aramid fibres represent a significant improvement in comparison with PET fibres. With respect to residual tensile strength, *Technora T240* fibres appear to be the best solution, in terms of durability, for reinforcement applications in treated soils.

VI. Acknowledgement

Special Thanks to Otto Grabandt and Bertil van Berkel of Teijin Aramid for the samples and their support during this study. The contributions of Dominique Duragrin and Nicolas Barberis (LCPC) for viscosimetry and tensile tests are also much appreciated.

VII. References

Auray, G., Simons, D., “Geotextiles: essential reinforcement”, JEC Composites Magazine, 35, 2007, 58-61.

Bellenger, V., Ganem, M., Mortaigne, B., Verdu, J., “Lifetime prediction in the hydrolytic ageing of polyesters”, Polymer Degradation and Stability, 49, 1, 1995, 91-97.

Benneton, J-P., Blivet, J-C., Perrier, M., “Hydrolyse alcaline des géotextiles polyester (PET)”, Rencontres Géotextiles et Géomembranes, Reims, 1997.

Blivet, J-C., Garcin, P., Hirschauer, A., Nancey, A., Villard, P., “Renforcement par géosynthétique sur cavités potenielles: exemples de la déviation sud-ouest de Meaux (77)”, Rencontres géosynthétiques, Montpellier, 2006, 281-288.

Derombise, G., Vouyovitch Van Schoors, L., Davies, P., “Degradation of aramid fibres under alkaline and neutral conditions: relations between chemical characteristics and mechanical properties”, accepted for publication in Journal of Applied Polymer Science (a).

Derombise, G., Vouyovitch Van Schoors, L., Davies, P., “Degradation of *Technora* fibres in alkaline and neutral environments”, accepted for publication in Polymer Degradation and Stability (b).

Derombise, G., Vouyovitch Van Schoors, L., Davies, P., “Structural evolutions of aramid fibres aged in alkaline environments”, submitted (c).

Derombise, G., Vouyovitch Van Schoors, L., Davies, P., “Physical and morphological evolutions of aramid fibres aged in alkaline environments”, submitted (d).

Elias, V., Salman, A., Goulias, D., “Effect of pH, resin properties and manufacturing process on laboratory degradation of polyester geosynthetics”, Geosynthetics International, 5, 5, 1998, 459-490.

Haghighat Kish, M., Nouri, M., “Effects of sodium hydroxide and calcium hydroxide on polyester fabrics”, Journal of Applied Polymer Science, 72, 5, 1999, 631-637

Imuro, H., Yoshida, N., “Differences between HM-50 and PPTA-Aramide”, 25th International Man Made Fibres Congress, Dornbirn, 1986.

Northolt, M.G., van der Hout, R., “Elastic extension of an oriented crystalline fibre”, Polymer, 26, 1985, 310-316.

Northolt, M.G., “Tensile deformation of poly(p-phenylene terephthalamide) fibres, an experimental and theoretical analysis”, Polymer, 21, 1980, 1199-1204.

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, 1999, 167-172.

Springer, H., Abu Obaid, A., Prabawa, A. B., Hinrichsen, G., “Influence of Hydrolytic and Chemical Treatment on the Mechanical Properties of Aramid and Copolyaramid Fibers”, Textile Research Journal, 8, 68, 1998, 588-594.

Vouyovitch Van Schoors, L., Lavaud, S., Duragrin, D., Barberis, N., “Evolutions microstructurales et morphologiques de géotextiles polyester en milieu alcalin : Durabilité”, Orgagec’08, Marne-la-Vallée, 2008.

VIII. Complément: prédiction de la durée de vie des fibres aramides en milieux alcalins

Dans la partie précédente, nous avons comparé l'évolution des propriétés mécaniques des fibres polyesters et polyaramides jusqu'à un an et demi de vieillissement en milieux modérément alcalins (pH9 et pH11). Dans les conditions d'étude, il apparaît que les fibres aramides conservent 100% de leur module alors que le module des fibres polyesters chute avec le temps de vieillissement. Par ailleurs, la diminution de la résistance mécanique des fibres polyesters et *Twaron 1000* immergées à pH9 est linéaire avec le temps de vieillissement, alors qu'à pH11 la diminution de la résistance mécanique est linéaire pour les fibres polyesters et logarithmique pour les fibres *Twaron 1000*. La diminution de résistance mécanique des fibres *Technora T240* reste quant à elle minime (< 5%) quelle que soit la condition considérée, même à 80°C.

Pour les fibres polyesters, des extrapolations à partir de lois d'Arrhenius ont été réalisées dans le but d'estimer la durée de vie à 20°C ; cette température étant considérée comme légèrement supérieure à la température d'utilisation. Ainsi, d'après leurs résultats, Vouyovitch Van Schoors *et al.* [1, 2] ont prédit des chutes de résistance mécanique de l'ordre de 0,2%/an à pH9 et de 0,4%/an à pH11 accompagnées de chutes de module beaucoup plus conséquentes.

VIII.1 Conditions d'utilisation de la loi d'Arrhenius

La méthode « Arrhenienne » est basée sur l'exploitation d'essais de vieillissement accélérés à des températures supérieures à la température d'utilisation et sur l'hypothèse que les durées de vie obéissent à la loi d'Arrhenius [3, 4]. Cette méthode est fréquemment et parfois abusivement utilisée pour la prédiction des durées de vie des polymères. En effet, la prédiction d'une durée de vie par une loi d'Arrhenius n'est valable que dans le cas d'un vieillissement régi par un mécanisme de dégradation élémentaire.

Ainsi Verdu [4] rapporte que la cinétique chimique d'un mécanisme unitaire conduisant à la disparition d'une espèce de concentration C peut s'écrire :

$$\frac{dC}{dt} = -KC^{\alpha} \text{ soit } \frac{dC}{C^{\alpha}} = -Kdt \quad (1)$$

avec K la constante de vitesse et α l'ordre de la réaction.

L'équation d'Arrhenius donne la variation de la constante de vitesse K en fonction de la température absolue T :

$$K = K_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (2)$$

avec E l'énergie d'activation de la réaction de dégradation considérée et R la constante des gaz parfaits.

Par ailleurs, pour que l'on puisse appliquer les concepts de la cinétique chimique à l'évolution d'une propriété physique, il faut que la propriété physique considérée se comporte cinétiquement comme la concentration d'une espèce chimique [5].

Dans le cas de nos vieillissements hydrolytiques, le seul mécanisme de dégradation considéré est l'hydrolyse. D'autre part, nous avons établi l'existence d'une relation linéaire entre la résistance mécanique et la viscosité réduite à 2.10^{-3} g/mL des fibres *Twaron 1000* [6]. Les conditions d'application de la loi d'Arrhenius pour la détermination des durées de vie semblent donc être vérifiées dans ce cas précis.

D'autre part, Verdu [4] précise que ce modèle de prédiction n'est valide que si les conditions suivantes sont satisfaites :

- l'intervalle entre la température d'utilisation et la température maximale des vieillissements accélérés ne comporte pas de transition (transition vitreuse ou fusion) ;
- l'intervalle entre la température de vieillissement accélérée la plus faible et la température d'utilisation ne doit pas dépasser 20°C.

Ces deux conditions sont respectées dans le cas de nos vieillissements accélérés. En effet, Lafitte [7] a mis en évidence pour les fibres *Kevlar 49* l'existence d'une transition, associée à la T_g, autour de 300°C, par Calorimétrie Différentielle à Balayage sous azote à 20°C/min. De même, il a été rapporté par plusieurs auteurs [7, 8] que la fusion des fibres *Kevlar* est superposée à leur décomposition. Or, nos vieillissements ont été réalisés à des températures comprises entre 20 et 80°C.

Les durées de vie des fibres *Twaron 1000* en milieux alcalins et neutres peuvent donc *a priori* être raisonnablement prédites en utilisant une loi de type Arrhenius.

VIII.2 Prédictions des durées de vie des fibres Twaron 1000

D'après notre étude, les diminutions des propriétés mécaniques semblent être minimes pour les fibres *Technora T240*, dans les conditions étudiées. Ainsi, la prédiction de la durée de vie de ces fibres n'est pas réalisable. Nous proposerons toutefois une approche Arrhenienne pour prédire les propriétés mécaniques des fibres *Twaron 1000* à long terme.

VIII.2.1 Vieillissements à pH11

A pH11, il a été montré que les évolutions de résistance mécanique (Figure 1) suivent une relation du type :

$$Rm = Rm_0 - K \ln t \quad (3)\ [9]$$

avec Rm la résistance mécanique résiduelle normalisée, Rm_0 la résistance mécanique initiale normalisée (= 100%), t le temps de vieillissement. K est un facteur d'accélération que l'on considère comme obéissant à une loi d'Arrhenius.

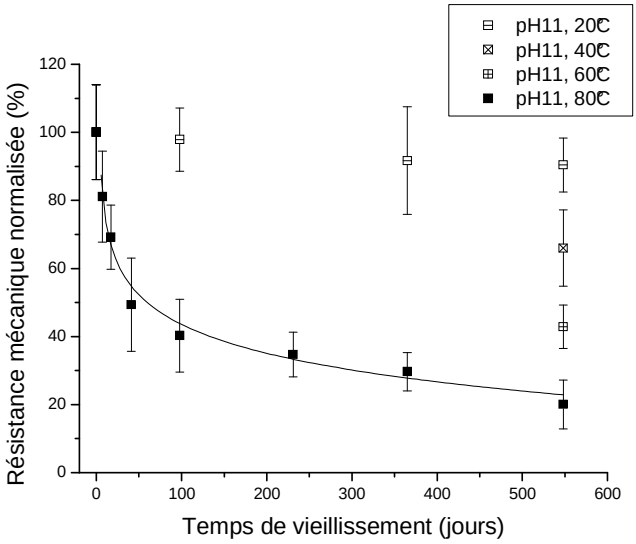


Figure 1 : Évolution de la résistance mécanique normalisée avec le temps de vieillissement à pH11 à différentes températures [6]

Dans un premier temps, nous avons tracé $Rm = f(\ln t)$ en considérant l'ensemble des points des courbes d'évolution logarithmique de la résistance mécanique (Figure 2) ; le paramètre K étant ainsi déduit de la pente des droites obtenues.

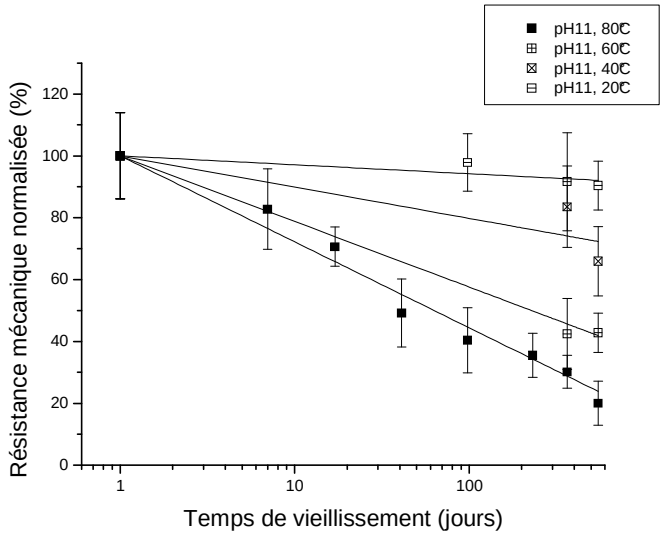


Figure 2 : Détermination du facteur d'accélération K à partir des courbes d'évolution de la résistance mécanique

Nous avons ensuite déterminé les paramètres de la loi d'Arrhenius (2) en traçant $\ln K = f(1/T)$ (Figure 3). En admettant que $\ln K$ et $1/T$ suivent une relation linéaire (R^2 = 0,9488), LnK_0 et E ont été déduits respectivement de l'ordonnée à l'origine et de la pente des droites obtenues.

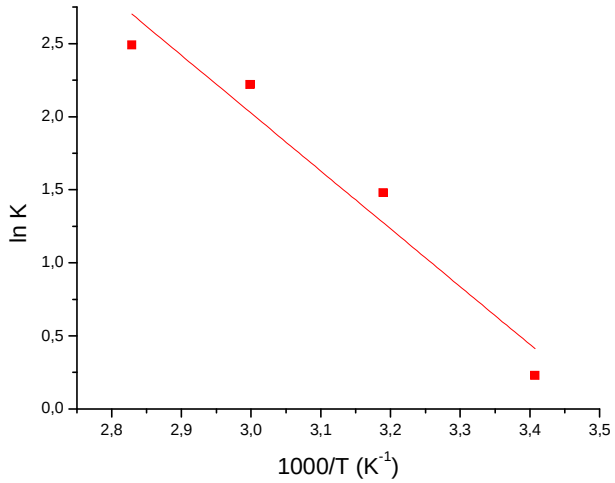


Figure 3 : Détermination des paramètres de la loi d'Arrhenius à partir des courbes d'évolution de la résistance mécanique

D'après la Figure 3, on peut remarquer toutefois que les points de la Figure 3 forment une légère courbure. Celina *et al.* [9] rapportent que cette courbure est due à deux réactions compétitives présentant des constantes cinétiques qui dépendent de la température. Les auteurs proposent dans ce cas de calculer les paramètres de la loi d'Arrhenius indépendamment pour les hautes et les basses températures. Dans le cadre des applications qui nous intéressent, cette approche semble inutile : seule l'extrapolation des paramètres à la température d'utilisation (20°C) est suffisante.

Ainsi, la résistance mécanique résiduelle extrapolée à 20°C est rapportée dans le Tableau 1, avec l'extrapolation à long terme de la résistance mécanique résiduelle à partir des paramètres de la loi d'Arrhenius déduits des courbes expérimentales. L'intervalle des estimations de la durée de vie déduites par une loi d'Arrhenius est calculée en prenant en compte les incertitudes des paramètres LnK_0 et E. L'incertitude sur la prédiction de la durée de vie par extrapolation de la courbe expérimentale à 20°C est, quant à elle, calculée en prenant en compte l'incertitude du facteur d'accélération K.

Tableau 1 : Extrapolation à long terme de la résistance mécanique résiduelle des fibres Twaron 1000 immergées à pH11 et à 20°C

	Extrapolation par une loi d'Arrhenius	Extrapolation de la courbe expérimentale à 20°C
Rm après 20 ans	84-89%	89 ± 3%
Rm après 50 ans	82-88%	88 ± 3%
Rm après 100 ans	81-87%	87 ± 3%

Bien que la résistance mécanique résiduelle estimée soit légèrement plus élevée en extrapolant les valeurs de la courbe expérimentale à 20°C, les diminutions de résistance mécanique des fibres *Twaron 1000* sont minimes à pH11 et 20°C. Néanmoins, de très grandes réserves doivent être émises quant à ces prédictions. En effet, les extrapolations ont été réalisées en considérant que la résistance mécanique suit indéfiniment (ici jusqu'à un siècle) une évolution logarithmique avec le temps de vieillissement. On peut donc s'interroger sur la légitimité d'utiliser des lois d'extrapolation de type Arrhenius pour extrapoler des caractéristiques qui ont une évolution logarithmique en fonction du temps de vieillissement.

VIII.2.2 Vieillissements à pH9

A pH9, il a été montré que les évolutions de résistance mécanique (Figure 4) suivent une relation du type :

$$Rm = Rm_0 - Kt \quad (4)\ [6]$$

avec Rm la résistance mécanique résiduelle normalisée, Rm_0 la résistance mécanique initiale normalisée (= 100%), t le temps de vieillissement. K est un facteur d'accélération que l'on considère comme obéissant à une loi d'Arrhenius.

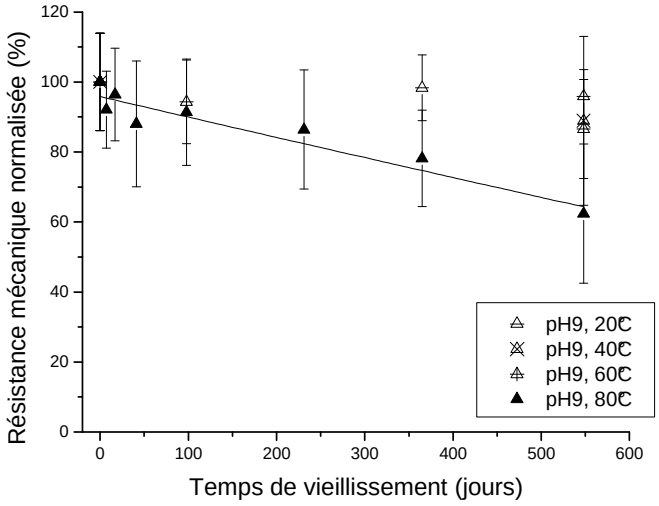


Figure 4 : Évolution de la résistance mécanique normalisée avec le temps de vieillissement à pH9 à différentes températures [6]

La durée de vie des fibres *Twaron 1000* vieillies à pH9 est estimée en utilisant la même méthode que pour les fibres vieillies à pH11. Ici, étant donné que la résistance mécanique évolue linéairement avec le temps de vieillissement, le paramètre K est déduit directement de la pente des droites.

On détermine ensuite les paramètres de la loi d'Arrhenius (2) en traçant $\ln K = f(1/T)$. En admettant que $\ln K$ et $1/T$ suivent une relation linéaire (R^2 = 0,9155), LnK_0 et E sont déduits respectivement de l'ordonnée à l'origine et de la pente des droites obtenues.

La résistance mécanique résiduelle extrapolée à 20°C est rapportée dans le Tableau 2 avec l'extrapolation à long terme de la résistance mécanique résiduelle à partir des courbes expérimentales.

Tableau 2 : Extrapolation à long terme de la résistance mécanique résiduelle des fibres Twaron 1000 immergées à pH9 et à 20°C

	Extrapolation par une loi d'Arrhenius	Extrapolation de la courbe expérimentale à 20°C
Rm après 10 ans	66-76%	72 ± 16%
Rm après 20 ans	31-51%	44 ± 32%
Rm après 50 ans	-*	-*

** la résistance mécanique résiduelle est nulle*

A pH9 et 20°C, quelle que soit la méthode d'extrapolation choisie, il apparait que les estimations à long terme de la résistance mécanique résiduelle sont très dispersées, en particulier pour l'extrapolation à partir des courbes expérimentales à 20°C. Ceci est très probablement lié la dispersion des mesures et des faibles diminutions observées dans ces conditions. On peut noter également que les durées de vie déterminées ici sont plus élevées à pH11 qu'à pH9. Cette tendance surprenante peut partiellement s'expliquer par des profils de dégradation différents : la résistance mécanique suit une évolution loi de type logarithmique avec le temps de vieillissement à pH11 alors que la résistance mécanique suit une évolution linéaire à pH9. L'évolution linéaire observée à pH9 doit néanmoins être considérée avec précaution du fait des faibles diminutions observées et de la dispersion des mesures. Cette évolution linéaire pourrait, par exemple, tendre vers un profil logarithmique. En effet, il est difficile de concevoir que les fibres *Twaron 1000* soient plus stables à pH11 qu'à pH9, alors que les vieillissements accélérés réalisés pendant un an et demi à 80°C indiquent une perte de résistance mécanique deux fois plus importante à pH11 qu'à pH9 [6]. La détermination des propriétés mécaniques à des temps de vieillissement plus longs apparait donc indispensable à une prédiction plus réaliste et plus fiable de la durée de vie des fibres *Twaron 1000*, aussi bien à pH9 qu'à pH11.

VIII.3 Références

1. Vouyovitch Van Schoors L., Lavaud S., Duragrin D., Barberis N. *Evolutions microstructurales et morphologiques de géotextiles polyester en milieu alcalin : Durabilité*. Proceedings of Orgagec'08, Marne-la-Vallée, 2008.

2. Vouyovitch Van Schoors L., Lavaud S., Duragrin D. *Durabilité des géotextiles polyester en milieu modérément alcalin*. Proceedings of Rencontres Géosynthétiques, Nantes, 2009:

3. Richaud E., *Durabilité des géotextiles en polypropylène*. PhD thesis, École Nationale Supérieure des Arts et Métiers, 2006.

4. Verdu J., *Différents types de vieillissement chimique des plastiques*, in *traité Plastique et Composites*. Techniques de l'Ingénieur Ed. 2002.

5. Audouin L., Colin X., Fayolle B., Verdu J. *Sur l'utilisation de la loi d'Arrhenius dans le domaine du vieillissement des polymères.* Matériaux et techniques, 2007, **95**(3): 167-177.

6. Derombise G., Vouyovitch Van Schoors L., Davies P. *Degradation of aramid fibres under alkaline and neutral conditions: relations between physico-chemical characteristics and mechanical properties*. Accepted for publication in Journal of Applied Polymer Science.

7. Lafitte M.H. *Caractérisation de la fibre aramide Kevlar 29: Étude du comportement et des propriétés mécaniques en tension et en torsion.* PhD thesis, École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 1981.

8. Penn L., Larsen F. *Physicochemical Properties of Kevlar 49 Fiber.* Journal of Applied Polymer Science, 1979, **23**: 59-73.

9. Celina M., Gillen K.T., Assink R.A. *Accelerated aging and lifetime prediction: Review on non-Arrhenius behaviour due to two competiting processes.* Polymer Degradation and Stability, 2005, **90**: 395-404.

- PARTIE 4 -

COMPORTEMENT VISCOELASTIQUE ET VISCOPLASTIQUE DES FIBRES ARAMIDES

COMPORTEMENT VISCOELASTIQUE ET VISCOPLASTIQUE DES FIBRES ARAMIDES

L'étude précédente a permis de comparer l'évolution des propriétés mécaniques des fibres polyesters et polyaramides (fibres *Twaron 1000* et *Technora T240*) en milieux modérément alcalins (pH9 et pH11). Ainsi, les résultats ont révélé que la résistance mécanique des fibres *Twaron 1000* et polyesters diminuait significativement. A pH11, l'évolution de la résistance mécanique suit une loi de type logarithmique avec le temps pour les fibres *Twaron 1000*, et une loi linéaire pour les fibres polyesters. A pH9, la résistance mécanique diminue suivant une loi linéaire à la fois pour les fibres *Twaron 1000* et les fibres polyesters. Ces différentes évolutions ont été expliquées par des mécanismes de dégradation différents. Cependant, pour les fibres *Technora T240*, les chutes de résistance mécaniques restent mineures. Par ailleurs, le module de traction des fibres polyesters diminue alors que celui des fibres aramides reste stable, quelles que soient les conditions.

Cette étude suggère d'utiliser en priorité les fibres *Technora T240* pour les applications à long terme en sols basiques. L'estimation de la durée de vie des fibres *Twaron 1000* ne permet cependant pas d'exclure leur utilisation à pH11, les pertes de résistance mécanique étant relativement faibles à température ambiante. Aucune conclusion certaine ne peut être faite quant à la durée de vie des fibres *Twaron 1000* à pH9. La poursuite de ce travail d'extrapolation à long terme avec des temps de vieillissement plus longs pourrait sans doute apporter plus de précision.

La partie suivante est consacrée à l'étude de l'influence de l'eau de mer et du vieillissement en eau de mer sur le comportement viscoélastique et viscoplastique des fibres aramides. Cet aspect, souvent négligé dans les calculs de dimensionnement des câbles et cordages à applications maritime, est particulièrement important dans le cadre d'utilisations répétées et/ou prolongées en mer. L'objectif de cette étude est de compléter l'approche multi-échelles du vieillissement réalisée jusqu'à présent, par une approche numérique du comportement viscoélastique et viscoplastique des fibres aramides.

LONG-TERM MECHANICAL BEHAVIOUR OF ARAMID FIBRES IN SEA WATER

G. DEROMBISE[1], E. CHAILLEUX[2], B. FOREST[3], L. RIOU[3], N. LACOTTE[3], L. VOUYOVITCH VAN SCHOORS[1], P. DAVIES[3]

[1] *Division for Material Physicochemistry, Laboratoire Central des Ponts et Chaussées, Paris, France*
[2] *Division Structures et Matériaux pour les Infrastructures de Transport, Laboratoire Central des Ponts et Chaussées, Bouguenais, France*
[3] *Technology Research Department, IFREMER (French Ocean Research Institute), Brest, France*

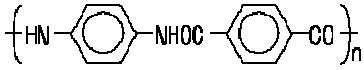
I. Abstract

Aramid fibres are high performance materials proposed in ropes and cables for marine applications. Used in taut leg configuration, they could replace steel cables, especially for deep sea conditions. In this case, the synthetic fibres are loaded in tension for a long period in a more or less aggressive environment. In order to assess the durability of this highly crystalline material, long-term mechanical behaviour has to be understood. However, the response is time dependent and exhibits a non-linear effect with stress (or strain). So, to understand these mechanical properties, it is necessary to take into account both the loading level and the evolution of the stress/strain response with time. In this paper, two types of aramid fibres are studied: *Twaron* and *Technora*. The aging protocol consists of immersing the materials in sea water at different temperatures. Mechanical properties are measured using static tensile tests and creep-recovery tests. A non-linear viscoelastic-viscoplastic model, based on the Schapery formulation, is used to interpret the results. It allows discriminating between the instantaneous and the time dependent response as well as the reversible and non-reversible phenomena (plasticity). First, this procedure allows the overall mechanical behaviour of the *Twaron* and *Technora* fibres to be compared, considering creep rate, plasticity and instantaneous moduli. Then, using these mechanical parameters, the effect of the testing condition, air or sea water is studied. Finally, the effect of aging in sea water is quantified for both fibres.

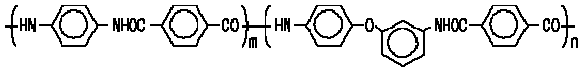
II. Introduction

High performance ropes and wires based on aramid fibres have been used for over thirty years for marine applications such as handling lines, buoy and scientific instrument mooring lines, pendant lines on drilling platforms, etc [1]. Their high specific tensile properties and excellent chemical resistance make them a serious competitor to steel wires. However the taut leg configuration rather than the catenary form commonly employed for steel cables, requires careful consideration to be given to the behaviour of these materials under static and cyclic loads over long periods.

Two types of aramid fibres which can be used for marine applications are the *Twaron* and *Technora* grades, both produced by Teijin Aramid. The *Twaron* fibres are based on poly(*p*-phenylene terephthalamide), whereas the *Technora* fibres are based on copoly(paraphenylene/3,4'-oxydiphenylene terephthalamide) (Figure 1).



poly(p-phenylene terephthalamide) (Twaron®)



copoly(paraphenylene/3,4'-oxydiphenylene terephthalamide) (Technora®)

Figure 1: Aramid molecular structures [2,3]

Both fibres exhibit a highly crystalline and highly anisotropic structure which has been described extensively by several authors [4-9]. In spite of their highly oriented molecular structure, creep and recovery cannot be ignored when long lengths are subjected to long-term loading (20 years or more for a floating offshore platform which may be moored in 3 kilometres water depth).

Northolt and colleagues [10-13] studied the deformation mechanism in tension of aramid fibres. The authors suggested that the overall strain results from the rotation and elongation of the crystallites. They showed that the crystallite elongation is purely elastic whereas the crystallite rotation is composed of a reversible and an irreversible part. The non-linear behaviour of aramid fibres is illustrated by the stress-strain curve (accompanied by a modulus-strain curve) displayed in Figure 2.

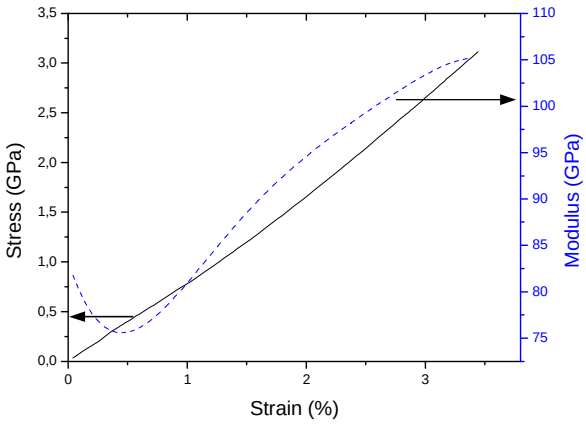


Figure 2: Stress-strain and modulus-strain curves of Twaron 1000 single fibre

It may be noticed that the tensile curves deviates from linearity. Indeed, the modulus curve of *Twaron 1000* fibres first decreases with strain to a minimum located around 0.5% strain, then increases up to the tensile break.

Baltussen and Northolt [14] showed that both the non-linear viscoelastic and viscoplastic deformation must be taken into account in order to model creep of PPTA fibres correctly.

The non-linear viscoelastic and viscoplastic behaviour of *Twaron 1000* yarns has been successfully modelled by Chailleux and Davies [15]. Based on Northolt and colleagues' work on the deformation behaviour of aramid fibres [11, 12, 16] the authors divided the total strain into a reversible part, related to the non-linear viscoelastic behaviour, and a non-reversible viscoplastic part, as follows:

$$\varepsilon(t,\sigma) = \varepsilon_{nlve}(t) + \varepsilon_{vp}(t) \quad (1)$$

For the non-linear viscoelasticity, they applied the approach developed by Schapery [17, 18]. The viscoplastic component was expressed using Perzyna's approach [19]. Considering the expressions for the creep rate proposed by Baltussen and Northolt [16] and by Lafitte and Bunsell [20], the authors expressed the creep strain $\varepsilon_c(t)$ at a given stress σ_c as function of time:

$$\varepsilon_c(t) = g_0 D_0 \sigma_c + g_1 g_2 \sigma_c D_1 \log_{10}\left(\frac{t}{a_\sigma}+1\right) + \sigma_c (m + D_p \log_{10}(t+1)) \quad (2)$$

In this expression, D_0 is the instantaneous creep compliance. The non-linear parameters g_0, g_1 , g_2 and a_σ depend on the stress. D_1 corresponds to the creep rate, m is the instantaneous component of the irreversible strain and D_p corresponds to the plastic strain rate.

The relation used by Lai and Bakker [21]: $\varepsilon_{cr} = \varepsilon_c(t_1) - \varepsilon_r(t)$, was applied to eliminate the plastic strain component. ε_{cr} can be thus expressed as follows :

$$\varepsilon_{cr}(t) = g_0 D_0 \sigma_c + g_2 D_1 \sigma_c \left[g_1 \log_{10}\left(\frac{t}{a_\sigma}+1\right) + \log_{10}(t - t_1 + 1) - \log_{10}\left(\frac{t_1}{a_\sigma} + t - t_1 + 1\right)\right] \quad (3)$$

Chailleux and Davies determined the parameters in Equations (2) and (3) from creep-recovery tests. An example of a creep-recovery curve, representing the evolution of the creep strain $\varepsilon_c(t)$ and the recovery strain $\varepsilon_r(t)$ as function of time, is displayed in Figure 3.

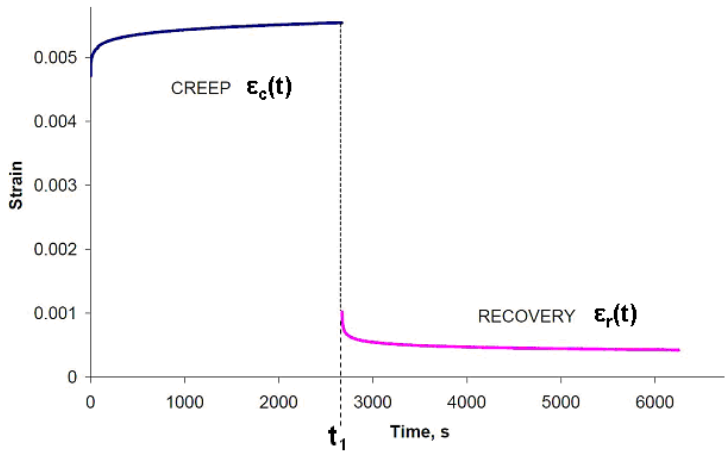


Figure 3: Example of a creep-recovery curve of a Twaron 1000 yarn. $\varepsilon_c(t)$ and $\varepsilon_r(t)$ represent the creep strain and the recovery strain at a time t, respectively.

The authors developed an experimental set-up to measure the creep and recovery strains using a laser transducer [15]. They suspended 2500 mm-long *Twaron 1000* yarns and fixed a support to the lower end to take the weights (up to 50% of the ultimate tensile strength). They determined the parameters by fitting the theoretical curves to the experimental data of $\varepsilon_{cr}(t)$ and $\varepsilon_c(t)$. The model developed by Chailleux and Davies provides a tool capable of predicting the strain response under any complex loading sequence in air.

After a comparison of the viscoelastic and viscoplastic behaviour and the tensile properties of two types of aramid fibres, namely *Twaron 1000* and *Technora T200w* fibres, two aspects will be examined in this study. First, the influence of test conditions will be studied, in order to establish whether performing the testing of new yarns immersed in sea water results in different results to those from tests in air. Then, the influence of aging will be studied, by performing the same tests on yarns which had previously been subjected to a prolonged immersion in sea water. These aspects are of considerable importance for marine applications of aramid cables and ropes, as very few data are currently available to allow their long-term behaviour to be predicted.

III. Experimental

III.1 Materials

Two types of aramid fibres, used for cables and ropes in marine applications, were studied here: *Twaron 1000* and *Technora T200w* fibres, both produced by Teijin Aramid. The *Twaron 1000* fibre, in the form of 1680 dtex yarns, is based on poly(*p*-phenylene terephthalamide) (PPTA). This fibre contains 0.6 to 1 wt% of finish. The *Technora T200w* fibre, in the form of 1670 dtex yarns, is based on copoly(*p*-phenylene/3,4'-diphenyl ether terephthalamide). This fibre contains 10 to 12 wt% of a "marine finish" aiming at improving bending fatigue in wet applications. Some results for *Twaron 1010* and *Technora T000* grade fibres, with very low finish levels, are also discussed as these were used to calibrate the FTIR study.

III.2 Aging methods

Yarn samples were immersed in natural sea water for up to one and half years. The sea water was taken directly from the Brest estuary and filtered to remove biological activity. The sea water was circulating and continuously renewed. Its pH value was measured to be between 8.04 and 8.57 (at ~14°C); salt concentration is 32.8-33.4 g/L. A range of aging temperatures was studied but results for two will be discussed in this paper: 20 and 80°C. Over the aging period considered here the temperature variability is estimated at ± 2°C. The temperature controlled circulating sea water tanks are presented in Figure 4.

Figure 4: Temperature controlled circulating sea water tanks

III.3 Fourier Transformed Infrared analysis

FTIR analysis was performed in the Attenuated Total Reflectance (ATR) mode with a *Nicolet Impact 410* spectrometer and *Durascope Diamond* ATR equipment. The spectra were recorded with a resolution of 2 cm^{-1}, and an accumulation of 32 spectra. The spectra were analysed with *OMNIC 3.1* software. Each scan was made with a yarn, composed of 1000 filaments, and repeated three times per sample. The aim of this analysis was to follow the normalised intensity of a peak related to the finish.

Semi-quantitative analysis was thus performed after identifying several peaks, as described elsewhere [22-24]:

- For *Twaron 1000* fibres, the peak located at 1109 cm^{-1} has been attributed to the finish, by comparison with the *Twaron 1010* fibres which have a lower finish amount (0.14 wt% of finish). The peak height was normalised using the peak located at ~820 cm^{-1} assigned to the C-H deformation of aromatic rings, for which the intensity appears to be constant throughout the aging duration. A FTIR spectrum of *Twaron 1000* fibres is presented on Figure 5.

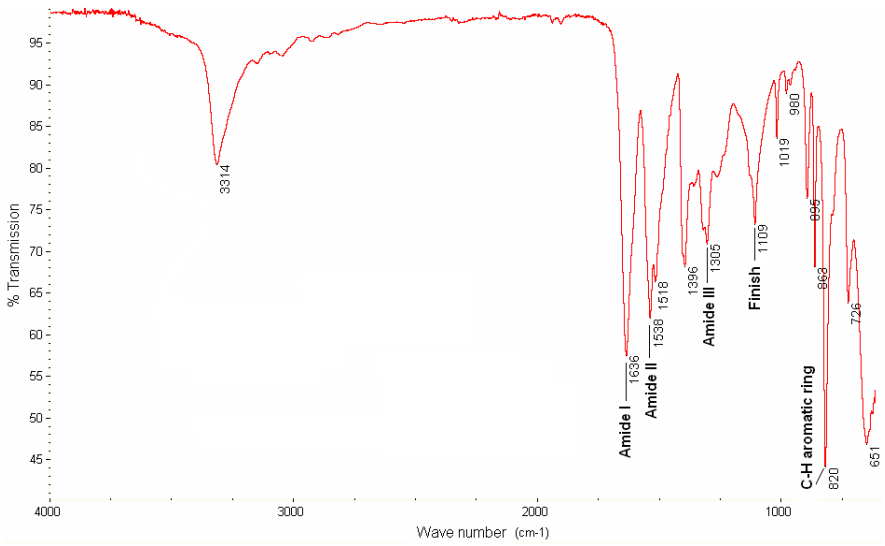


Figure 5: FTIR spectrum of as-received Twaron 1000 fibres

- For *Technora T200w* fibres, the peak located at 2916 cm^{-1} has been attributed to the finish, by comparison with the *Technora T000* fibres which does not contain any finish. The peak height was normalised using the peak located at ~820 cm^{-1} assigned to the C-H deformation of aromatic rings, for which the intensity appears to be constant throughout the aging duration. A FTIR spectrum of *Technora T200w* fibres is presented on Figure 6.

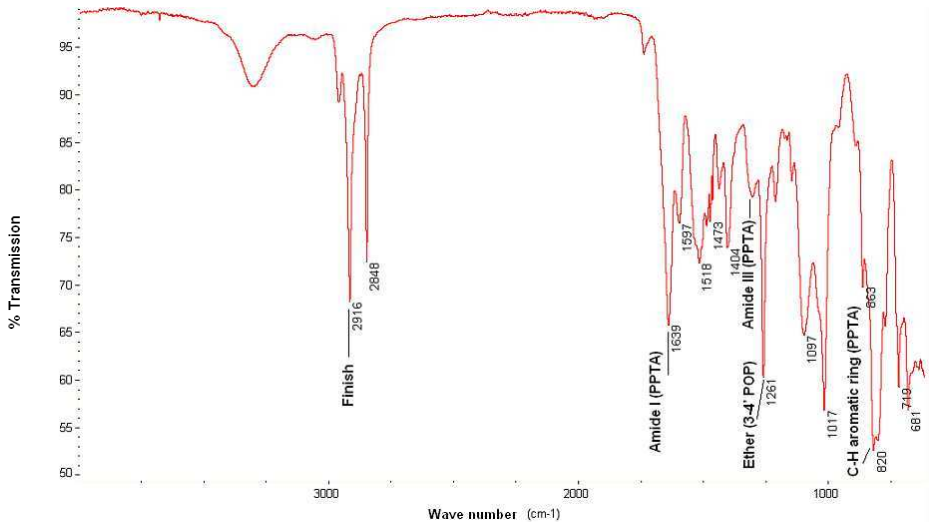


Figure 6: FTIR spectrum of as-received Technora T200w fibres

III.4 Static tensile tests

The tensile tests were carried out on both single fibres and on yarns.

The tensile tests on single fibres were performed using a *Zwick 1474* tensile testing machine with a 5 N load cell and a rate of extension of 10% of gauge length/min, at 20°C. The fibre diameter was measured before each test using a laser micrometer *Mitutoyo LSM-500S* mounted on the tensile testing machine. The precision of the laser micrometer is ± 0.1 µm. Around fifteen valid measurements were considered for each sample.

The tensile tests on yarns were performed using an *Instron 5566* tensile testing machine with a 500 N load cell, at 20 ± 2°C and 50 ± 5% relative humidity. The gauge length (yarn length measured between the tensile clamps) was ~500 mm and the strain rate was 50 mm/min.

III.5 Characterization of the viscoelastic and viscoplastic behaviour

III.5.1 Creep-recovery system

In a previous study [15] the creep-recovery data were measured on yarns suspended vertically, to which weights were attached manually. This system was not suitable for wet tests so a horizontal test bed was designed and built, Figure 7. In the initial version, used for tests in air described here and some sea water immersions, loads were again applied manually by deadweights. However, this requires an operator to be present at precise times during the 8-hour test cycle. An automated loading system was therefore developed, based on a servo-controlled electric motor and a PC which activated the motor when the measured load varied by a pre-determined amount from the required load. Two digital cameras above the test bed record the movements of two markers, fixed to the central portion of the yarn, continuously, together with the load. The cameras are calibrated at the start of each test in order to determine the pixel/mm factor. The height of each camera can be adjusted to optimise this. An image correlation programme, developed in-house using Matlab™ software, transforms the displacements into strain using the initial distance between the markers (typically 1.5 meters).

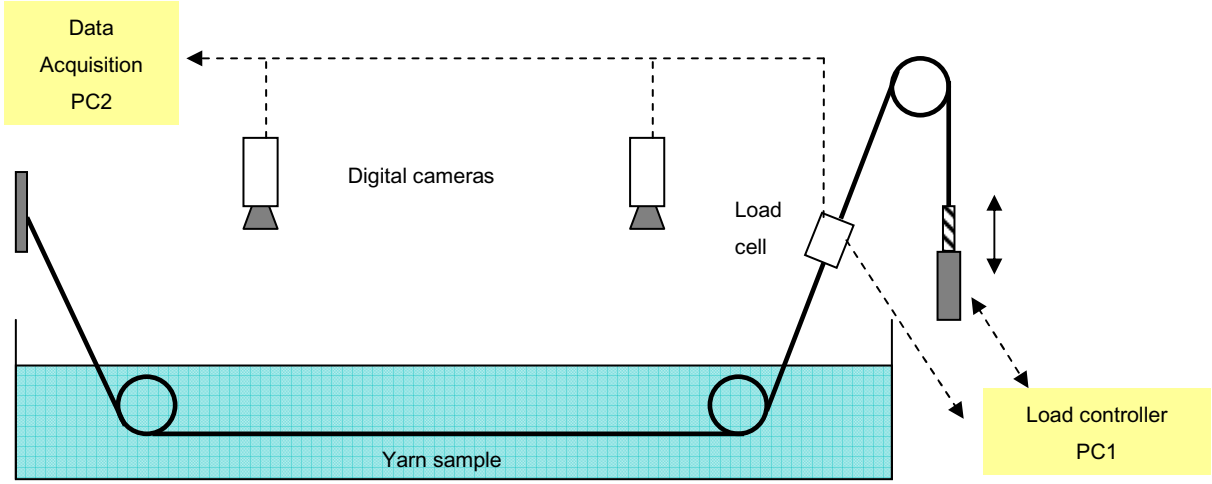


Figure 7: Creep-recovery system

III.5.2 Creep-recovery sequence

Based on Northolt *et al.*'s study [12], Chailleux and Davies showed, from a complex creep-recovery sequence, that the residual strain of *Twaron 1000* yarn accumulates when the load increases and remains constant when the yarn is loaded to a load below that encountered previously. They determined thus the viscoelastic and viscoplastic parameters from creep-recovery tests using six increasing stress levels (up to 50% of the ultimate tensile strength). Here, it is assumed that the mechanical history is erased when the fibre is loaded at a level which is superior to the previous maximum loading.

In this study, we have chosen a sequence composed of six increasing stress levels representing 20 to 60% of the ultimate tensile strength (UTS) for *Twaron 1000* yarns and 17 to 52% of the UTS for *Technora T200w* yarns, Figure 8. Each creep and recovery period lasts approximately 40 minutes.

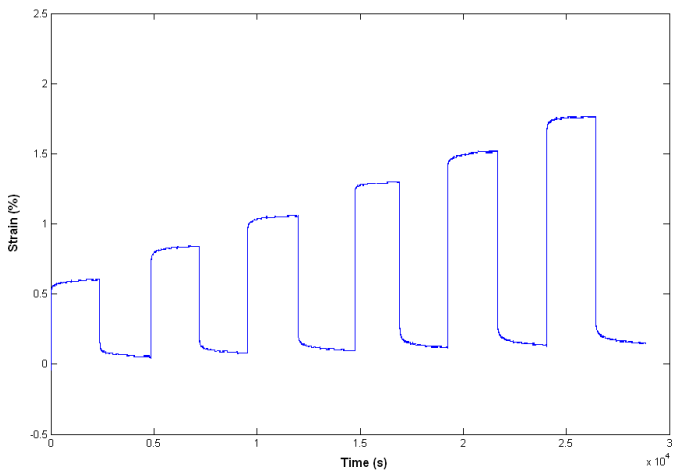


Figure 8: Example of creep-recovery strain versus time recording

III.5.3 Identification of the model parameters

The parameters are obtained by fitting the theoretical curves to the experimental data of $\varepsilon_{cr}(t)$ and $\varepsilon_c(t)$ [15]. Fitting is performed using unconstrained non-linear optimisation algorithms in the least square sense. First, a simplex method is used in order to approach the solution. Then, refined results are determined using an interior-reflective Newton method. This is programmed using *Matlab* ™ software.

The multi-variable optimisation is first performed on the parameters concerning $\varepsilon_{cr}(t)$, i.e. $g_0 D_0$, $g_2 D_1$, a_σ and g_1. Then taking into account the results of this first step, the optimisation procedure is applied to the parameters of the plastic strain component concerning $\varepsilon_c(t)$. This method enables the viscoelastic and viscoplastic parameters to be determined independently. Also, the parameters a_σ and g_1 were found to be independent of the load. The optimisation was therefore performed for $a_\sigma = 1$ and $g_1 = 1$.

Four parameters are thus evaluated here: the instantaneous compliance $g_0 D_0$, the creep rate $g_2 D_1$, the instantaneous plasticity m, and the plastic rate D_p. In a creep-recovery experiment, these parameters can be linked to the material response as shown on Figure 9.

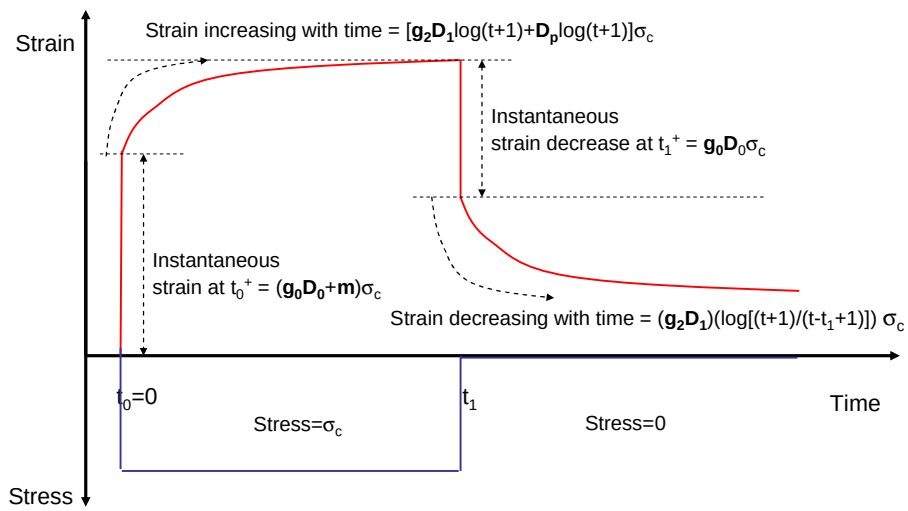


Figure 9: Description of the viscoelastic and viscoplastic parameters in a creep-recovery experiment

It must be noted that the parameter D_p was always found to be negligible. So, plasticity phenomenon occurs only instantaneously. This latter parameter will thus not be discussed in the following sections.

III.5.4 Test conditions

The different creep-recovery test conditions are summarized in Table 1.

Table 1: Conditions for the creep-recovery tests

	Manual load-unload system		Motor-driven load-unload system	
	Air	Sea water	Air	Sea water
Twaron 1000 As-received				✓
Twaron 1000 Sea water, 20°C, 549 days				✓
Technora T200w As-received	✓	✓		✓
Technora T200w Sea water, 20°C, 549 days				✓
Technora T200w Sea water, 80°C, 549 days				✓

IV. Results and discussion

IV.1 Static tensile properties

IV.1.1 *Twaron 1000* fibres aged in sea water

The tensile properties of *Twaron 1000* fibres before and after one and half years aging in sea water at 20°C are grouped in Table 2.

Table 2: Tensile properties of Twaron 1000 fibres as-received and after one and half years in sea water at 20°C, mean values and standard deviations

		Twaron 1000 as-received		*Twaron 1000* sea water, 20°C, 549 days	
		Single fibre	Yarn	Single fibre	Yarn
Ultimate Tensile Strength – UTS (GPa)		3.23 ± 0.45	2.19 ± 0.12	3.27 ± 0.23	1.72 ± 0.14
Tangent modulus (GPa)	20% of the UTS	79 ± 12	65 ± 3	85 ± 9	58 ± 4
	40% of the UTS	91 ± 13	69 ± 3	94 ± 7	65 ± 5
	60% of the UTS	100 ± 13	77 ± 4	102 ± 9	71 ± 6
Breaking strain (%)		3.54 ± 0.34	3.27 ± 0.21	3.49 ± 0.31	3.18 ± 0.22

The single fibre tests are performed on samples bonded to metal plates so there is no end movement of fibres, whereas the static yarn tests use rounded pneumatic grips. Single fibre strengths are significantly higher than those measured on yarns, for which it is difficult to ensure a uniform loading over all fibres. Indeed, the ultimate tensile strength of single fibres remains constant after one and half years aging in sea water at 20°C whereas it decreases by ~21% at the yarn scale.

The tangent modulus increases with the stress for both kind of tensile tests, as shown previously elsewhere [12]. However, considering the tensile tests performed on yarns, a slight decrease in the tangent modulus is observed after aging in sea water, whereas it remains relatively constant considering the tensile tests realised on single fibres. It is thus likely that some decohesion within the yarns may occur during aging in sea water, resulting in a slightly lower modulus for a same stress level. At the beginning of the tensile tests, the filaments would not be all oriented in the yarn direction, and would tend to orientate as stress increases.

Decohesion of *Twaron 1000* yarns may be explained by the circulation of sea water in the thermostated aging tanks, and by some finish departure in sea water. Figure 10 illustrates the finish removal followed by Fourier Transformed Infrared in Attenuated Reflexion mode.

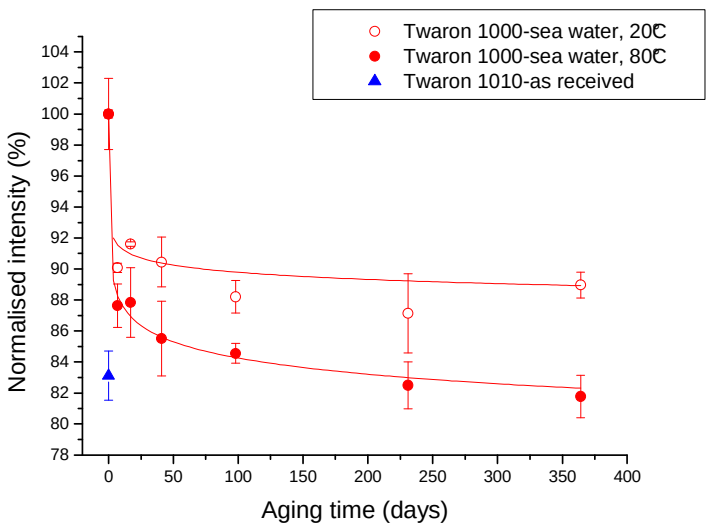


Figure 10: Evolution of the normalised intensity of the FTIR peak related to the finish of Twaron 1000 fibres

For the two aging temperatures, it appears that the finish content decreases rapidly at the beginning of aging in sea water and then stabilizes from 41 days aging onwards. After one year aging in sea water at 80°C, the residual finish content is similar to that of *Twaron 1010* fibres, for which the finish content is 0.14 wt%.

IV.1.2 *Technora T200w* fibres aged in sea water

The tensile properties of *Technora T200w* fibres before and after one and half years aging in sea water at 20°C and at 80°C were only measured on yarns, results are grouped in Table 3. Valid tensile tests could not be performed on single fibres because of slippage at the tensile clamps, most probably due to the high finish content (10 to 12 wt%) of *Technora T200w* fibres.

Table 3: Tensile properties of Technora T200w yarns as-received and after one and half years in sea water at 20°C, mean values and standard deviations

		Technora T200w as-received	*Technora T200w* sea water, 20°C, 549 days	*Technora T200w*, sea water, 80°C, 549 days
Ultimate Tensile Strength – UTS (GPa)		2.55 ± 0.26	2.63 ± 0.33	2.26 ± 0.13
Tangent modulus (GPa)	17% of the UTS	71 ± 2	63 ± 5	71 ± 4
	35% of the UTS	61 ± 4	58 ± 2	63 ± 3
	52% of the UTS	67 ± 7	62 ± 5	62 ± 2
Breaking strain (%)		4.00 ± 0.38	4.47 ± 0.28	3.77 ± 0.18

Here the tensile strength remains constant after one and half years aging in sea water at 20°C, and even after the same period at 80°C it only decreases by around 11%. This *Technora* fibre grade therefore appears more suitable than the *Twaron* grade for long-term marine immersion. For the same stress level, the tangent modulus decreases slightly after one and half years aging in sea water at 20°C, and remains constant after one and half years aging in sea water at 80°C (note that at 17% of the UTS, the secant modulus decreases respectively by 8% and 20% for the fibres aged at 80 and 20°C). As for *Twaron 1000* fibres, this may be due to some decohesion within the yarns during aging.

In a similar way, decohesion of *Technora T200w* yarns may be explained by the circulation of sea water in the thermostated aging tanks, and by some finish departure in sea water. Figure 11 illustrates the finish removal followed by Fourier Transformed Infrared in Attenuated Reflexion mode.

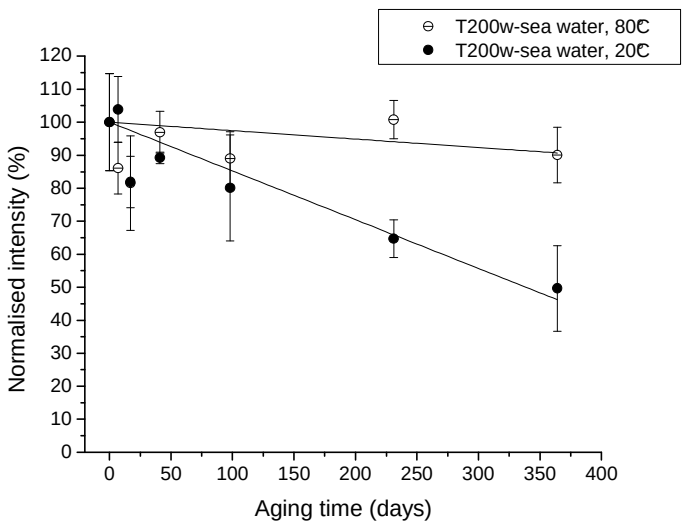


Figure 11: Evolution of the normalised intensity of the FTIR peak related to the finish of Technora T200w fibres

It is interesting to note that in this case at 20°C, the finish content of *Technora T200w* fibres decreases linearly with aging time, whereas at 80°C, there is only a slight decrease in the finish content. It may be that at the higher temperature, crosslinking of the finish occurs. This point must therefore be considered with caution, as details of the finish compositions are not available.

IV.2 Viscoelastic and viscoplastic properties

IV.2.1 Comparison between *Twaron 1000* and *Technora T200w* fibres

Figure 12 shows the evolution of the viscoelastic and viscoplastic parameters as function of applied load for as-received *Twaron 1000* fibres in comparison with *Technora T200w* fibres. The motor-driven system was used for these experiments.

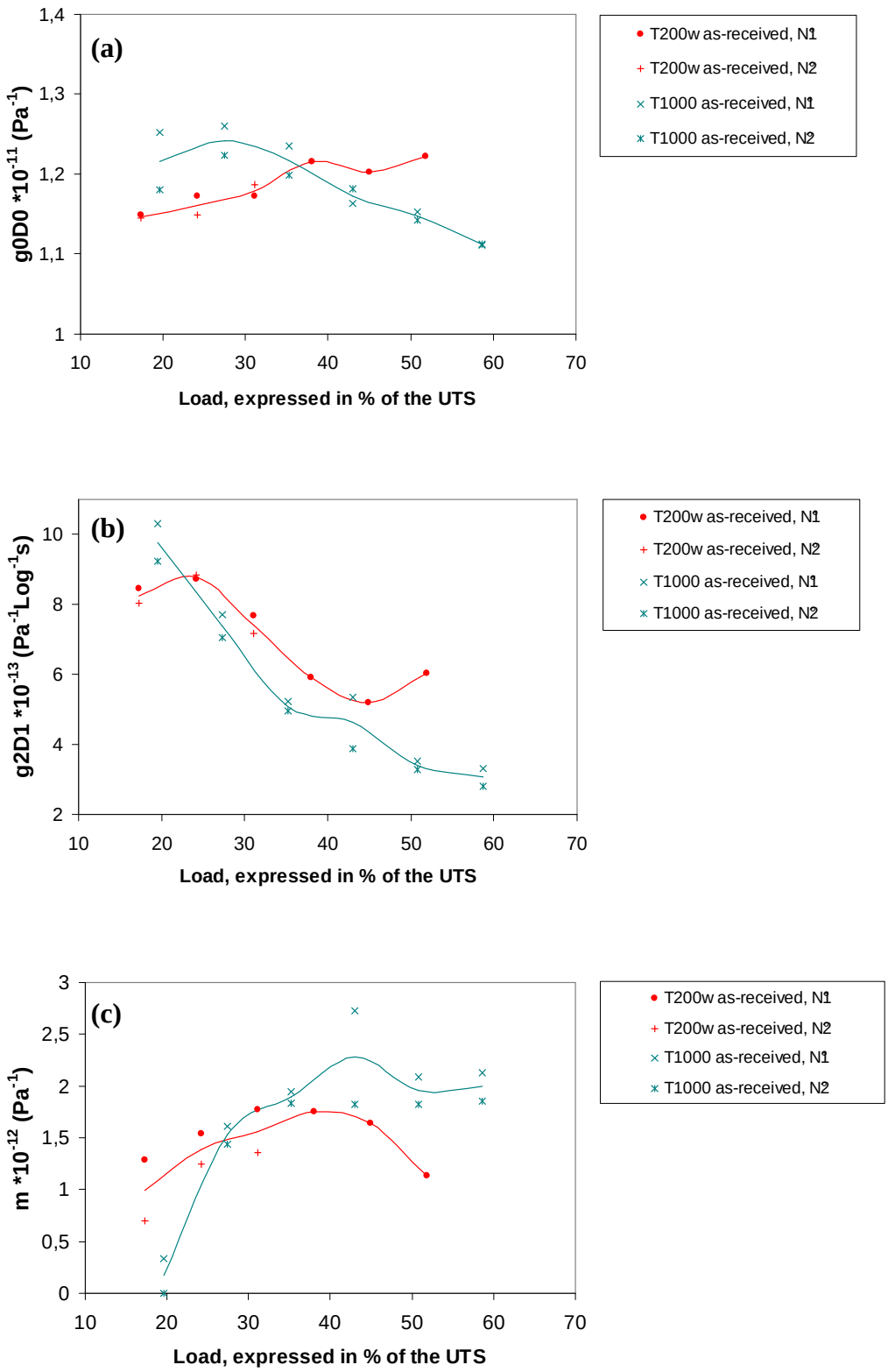


Figure 12: Viscoelastic and viscoplastic parameters (a) g0D0, (b) g1D2 and (c) m, in sea water at ambient temperature, using the motor-driven loading system. The lines connect the average values.

The parameters of *Twaron 1000* fibres presented here are in a similar range to those determined previously in air by Chailleux and Davies [15].

It appears that the viscoelastic and viscoplastic parameters do not follow the same trends for *Twaron 1000* and *Technora T200w* fibres. As a general remark, it can be noted that the viscoelastic and viscoplastic parameters are more “linear” (in other words, depend less on the applied load) for the *Technora T200w* fibres than for the *Twaron 1000* fibres.

The instantaneous compliance appears to be stable for the lower loads and tends to decrease up to 60% of the UTS for *Twaron 1000* fibres, whereas it increases slightly as load increases for *Technora T200w* fibres. It may be pointed out that these trends are in accordance with the evolution of the tangent modulus determined from static tensile tests (Tables 2 and 3). Moreover, the creep rate of the two materials seems to diverge at higher loads. Finally, the instantaneous plasticity of *Twaron 1000* fibres is lower than that of *Technora T200w* fibres for the lower loads. At higher loads, the instantaneous plasticity of *Twaron 1000* fibres increases rapidly and becomes higher than that of *Technora T200w* fibres.

This difference may be partially explained in terms of deformation mechanisms. Yeh and Young [25] showed that the modulus of *Twaron* fibres increases continuously with strain, whereas the modulus-strain curve of *Technora* fibres displays two maxima around 0.3 and 2.6% strain. The authors suggested that these reductions in modulus result from molecular slippage due to less efficient lateral H-bonds in *Technora* structure. These additional irreversible motions may explain the higher instantaneous plasticity of *Technora* fibres for lower loads, but the difference observed at higher loads still remains to be explained.

IV.2.2 Influence of sea water on the viscoelastic and viscoplastic parameters of *Technora T200w* fibres

Technora T200w fibres were first tested in air and in sea water (after overnight soaking) to study the influence of sea water on the viscoelastic and viscoplastic parameters. The results are presented on Figure 13. The manual loading system was used for these experiments.

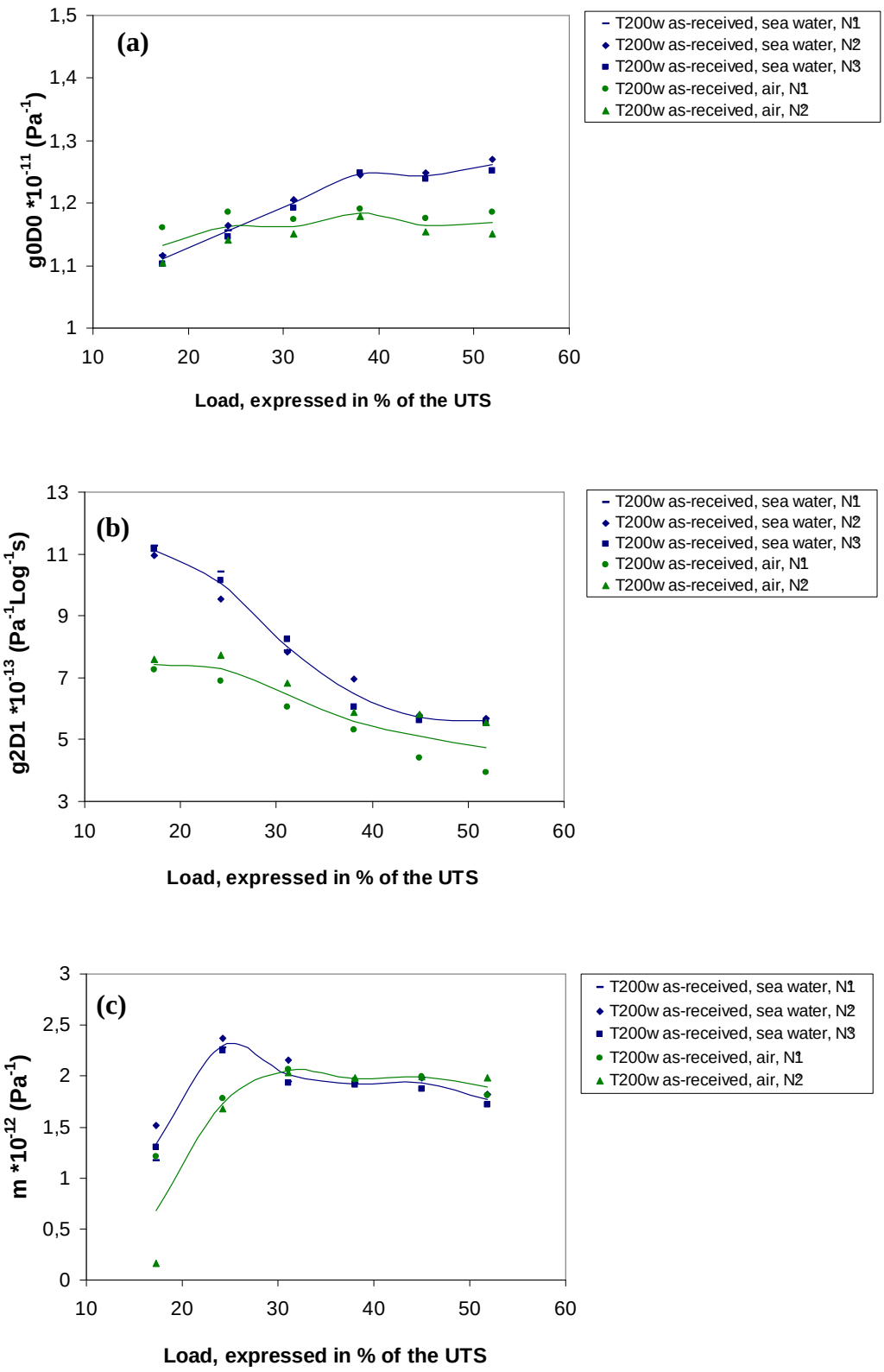


Figure 13: Viscoelastic and viscoplastic parameters (a) g0D0, (b) g1D2 and (c) m, in air and in sea water at ambient temperature, using the manual loading system. The lines connect the average values.

The trend of decreasing instantaneous modulus (increasing g0D0) with increasing load is revealed in Figure 13-(a); this effect is accentuated when tests are performed in sea water. The creep rate is also higher, particularly at low loads (Figure 13-(b)). The irreversible strain (m) is not affected, Figure 13-(c).

Ericksen [26] showed that the deformation of aramid fibres (*PRD 49-III*, *Kevlar 49* and *Kevlar 29*) under creep is governed by the crystallite rotation; the mechanism involves shear stresses that are governed by hydrogen and van der Waals bonds in the interfibrillar regions. Wang *et al.* [27] carried out creep tests on *Kevlar 49* filaments under equilibrium moisture conditions. They observed higher creep activation energy under low relative humidity (5%) than under high relative humidity (95%). To explain this behaviour, they argued that the bonding force between crystallites connected by a monolayer of water molecules, formed under low relative humidity, is stronger than that between crystallites connected by a multilayer of water molecules, formed under high relative humidity.

It is likely that multilayers of water molecules are formed under immersion in sea water. It may explain the higher instantaneous compliance observed for the higher load levels (from ~30% of the ultimate tensile strength). The water molecules may favour the instantaneous crystallite rotation by weakening the hydrogen bonds between the crystallites, resulting in a lower instantaneous modulus. In a similar way, the penetration of sea water into the structure may explain the higher creep rates.

IV.2.3 Influence of aging on the viscoelastic and viscoplastic parameters of aramid fibres

IV.2.3.1 Twaron 1000 fibres

In order to simulate the influence of longer immersions both *Twaron* and *Technora* fibres were then subjected to creep-recovery cycles after prolonged aging. Given that the tests described above had shown an effect of the test environment, all subsequent tests were performed in sea water.

Figure 14 shows the influence of an 18 month aging period in sea water at 20°C on the behaviour of *Twaron 1000* fibres.

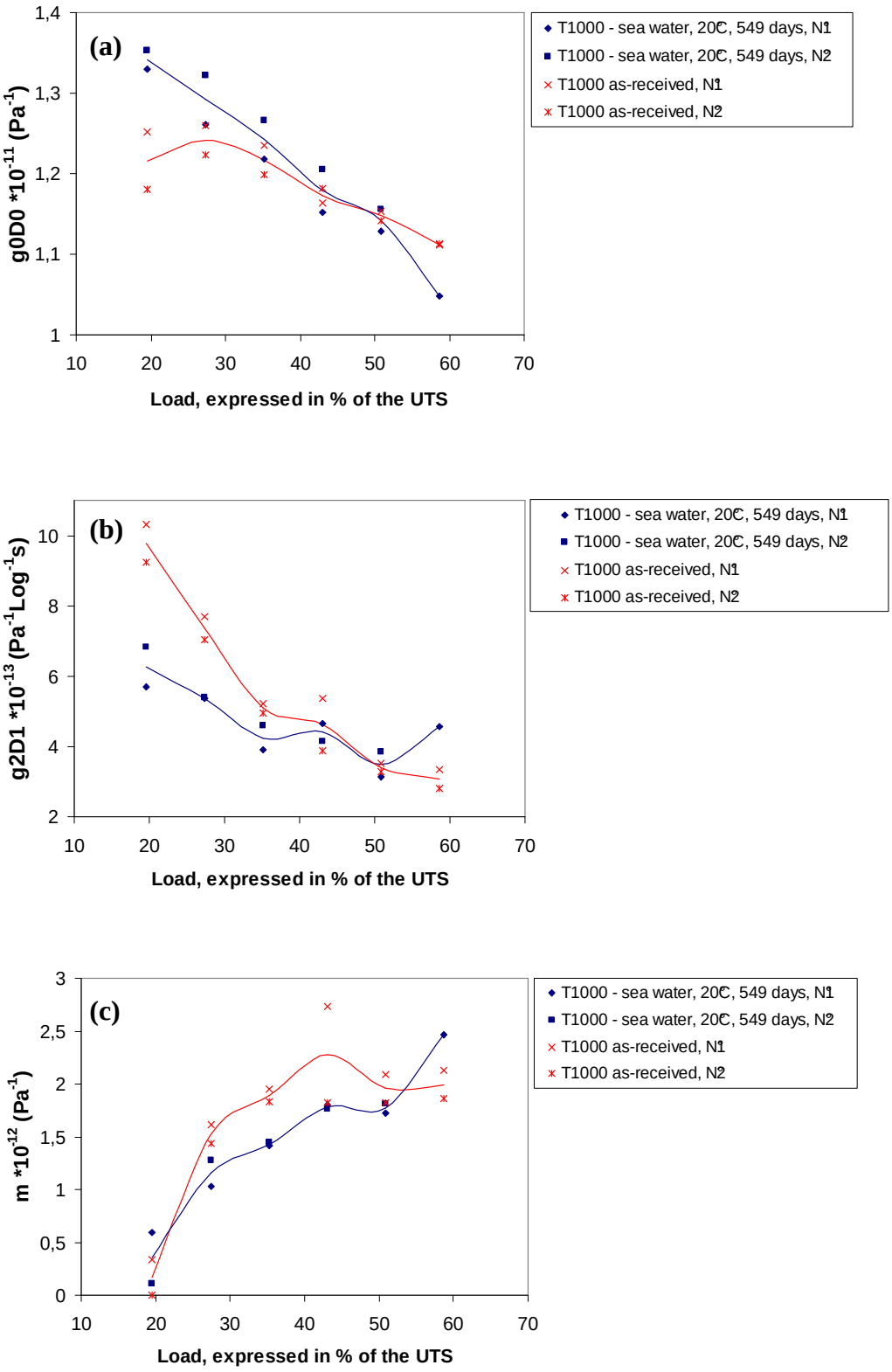


Figure 14: Viscoelastic and viscoplastic parameters (a) g0D0, (b) g1D2 and (c) m of Twaron 1000 yarns as-received and aged in sea water. The tests were performed in sea water at ambient temperature, using the motor-driven loading system. The lines connect the average values.

In Figure 14-(a) the increasing stiffness at higher load level is apparent, with lower stiffness at low loads for the aged samples. Creep rates at low loads are also lower after aging, while the irreversible strain is again unaffected.

At the lower loads, the instantaneous modulus is lower for *Twaron 1000* fibres aged in sea water. And yet, it has been shown from tensile tests performed on single fibres that the tensile modulus remains constant after one and half years aging in sea water at 20°C (Table 2). The decrease in the instantaneous modulus observed here may result from decohesion of the filaments in the yarn, which is probably favoured by finish removal in sea water. Indeed, the tensile tests performed at the yarn scale reveal a slight decrease (~11%) in the tangent modulus measured at 20% of the ultimate tensile strength accompanied by a decrease in the finish content above 65%, after one and half years aging in sea water at 20°C. As for the tensile tests, it is likely that the filaments are not all aligned in the yarn direction at the beginning of the creep-recovery tensile test and may orientate with increasing load. The strain involved in this process may be included in the low load creep rates calculation.

IV.2.3.2 Technora T200w fibres

Figure 15 shows the influence of aging in sea water at 20 and 80°C on the behaviour of *Technora T200w* yarns.

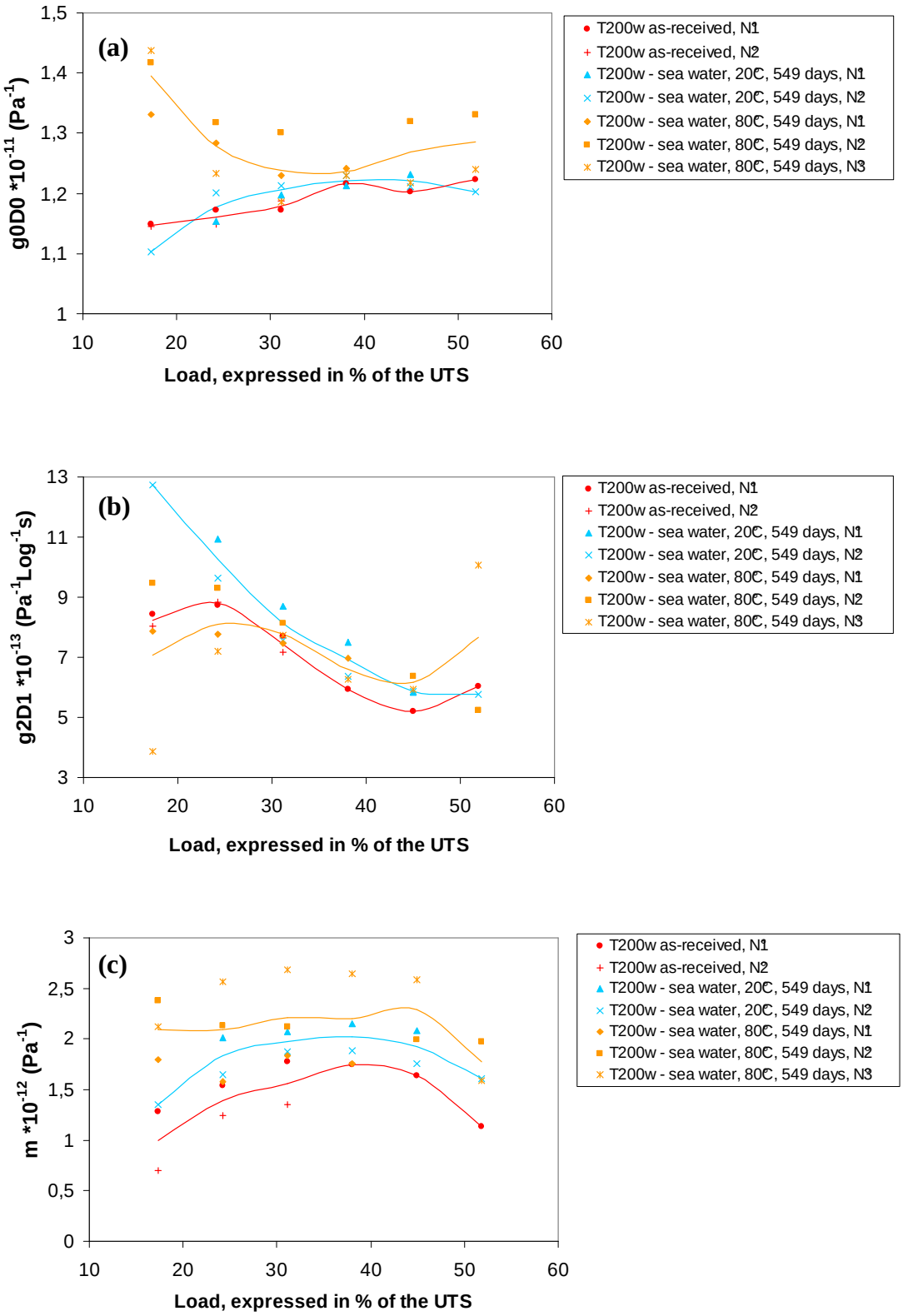


Figure 15: Viscoelastic and viscoplastic parameters (a) g0D0, (b) g1D2 and (c) m of Technora T200w yarns as-received and aged in sea water. The tests were performed in sea water at ambient temperature, using the loading-unloading motor-driven system. The lines connect the average values.

The main effect noted here is a drop in initial stiffness (by about 20%) after aging at 80°C. This may be again due to decohesion of the fibres in the yarn in the aging tanks and then on the horizontal test frame. Re-tensioning the yarn during loading on the creep test bed at low loads brings the fibres back to their initial state, and at higher loads there is no longer an influence of aging on the different parameters. This "structural strain" removal may then appear as an apparent permanent strain, and results in a vertical offset of all the values of m for the aged samples (Figure 15-(c)). As the *Technora T200w* could not be tested at the unitary fibre scale, the inherent mechanical properties could not be measured independently of this "yarn effect". Further work is thus required to confirm these interpretations.

The viscoelastic and viscoplastic parameters of *Technora T200w* fibres aged at 20°C determined for the lower load also need to be confirmed, as only one point is available in these conditions.

V. Conclusions

This paper presents results from a study of the influence of sea water aging on the mechanical behaviour of two grades of aramid fibres, *Twaron 1000* and *Technora T200w*.

Static tensile tests indicate up to 20% reductions in strength after one and half years in sea water at 20°C but little change in modulus. These fibres appear well-suited to marine applications but further work is needed to quantify their long-term durability in sea water.

An automated creep-recovery procedure has been developed, enabling the parameters for a non-linear viscoelastic-viscoplastic model to be identified between 17% and 60% of the ultimate tensile strength.

First, it is shown that the *Technora T200w* and *Twaron 1000* fibres behave differently in creep-recovery tests. The most striking difference concerns the instantaneous compliance: it is stable for the lower loads and tends to decrease up to 60% of the UTS for *Twaron 1000* fibres, whereas it increases slightly as load increases for *Technora T200w* fibres, which is in accordance with static tensile tests.

This work reveals a significant influence of the tests condition for *Technora T200w* fibres. The creep rate and instantaneous compliance are higher when the tests are performed in sea water, most probably due to a weakening of lateral H-bounds which would favour the crystallites rotation. The determination of the viscoelastic and viscoplastic parameters in sea water is thus necessary to predict the long-term creep-recovery behaviour of aramid fibres for marine applications.

Finally, the influence of aging in sea water on the parameters is not evident from the tests performed here. The slight differences observed for aged samples may result from yarn decohesion that occurs during aging. Even though the aging results in a significant reduction of the static tensile strength, the viscoelastic and viscoplastic behaviour within the load range studied here are not strongly affected after prolonged immersion in a seawater environment.

VI. References

1. Riewald P.G. *Ropes and Cables from Aramid Fibers for Oceans Systems*. AICHE Symposium Series, 1980, **76**(194): 133-147.

2. Yang H.H. *Aromatic high strength*. Wiley-Interscience. 1989.

3. Yang, H.H. *Kevlar Aramid Fiber*. Ed. John Wiley & Sons. 1993.

4. Dobb M.G., Johnson D.J., Saville B.P. *Direct observation of structure in high-modulus aromatic fibers.* Journal of Polymer Science: Polymer symposium, 1977. **58**: 237-251.

5. Dobb M.G., Johnson D.J., Saville B.P. *Supramolecular Structure of a High-Modulus Polyaromatic Fiber.* Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition, 1977, **15**: 2201-2211.

6. Imuro H., Yoshida N. *Differences between HM-50 and PPTA-Aramides*. Proceeding of the 25th International Man Made Fibres Congress, Dornbirn, 1986: 1-23.

7. Li L.-S., Allard L.F., Bigelow W.C. *On the Morphology of Aromatic Polyamide Fibers (Kevlar, Kevlar-49, and PRD-49).* Journal of Macromolecular Science - Physics, 1983, **B22**(2): 269-290.

8. Morgan R.J., Pruneda C.O., Steele W.J. *The Relationship between the Physical Structure and the Microscopic Deformation and Failure Processes of Poly(p-phenylene Terephthalamide) Fibers*. Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition, 1983, **21**: 1757-1783.

9. Panar M., Avakian P., Blume R.C., Gardner K.H., Gierke T.D., Yang H.H. *Morphology of Poly(p-phenylene Terephthalamide) Fibers.* Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition, 1983, **21**: 1955-1969

10. Northolt M.G., van Aartsen J.J. *Chain orientation distribution and elastic properties of poly(p-phenylene terephthalamide), a "rigid rod" polymer*. Journal of Polymer Science: Polymer Symposium, 1977, **58**: 283-296.

11. Northolt M.G. *Tensile deformation of poly(p-phenylene terephthalamide) fibres, an experimental and theoretical analysis.* Polymer, 1980, **21**: 1199-1204.

12. Northolt M.G., Baltussen J.J.M., Schaffers-Korff B. *Yielding an hysteresis of polymer fibres.* Polymer, 1995, **36**(18): 3485-3492.

13. Northolt M.G., van der Hout R. *Elastic extension of an oriented crystalline fibre.* Polymer, 1985, **26**: 310-316.

14. Baltussen J.J.M., Northolt M.G. *The viscoelastic extension of polymer fibres: creep behaviour*. Polymer, 2001, **42**: 3835-3846.

15. Chailleux E.; Davies P. *Modelling the Non-Linear Viscoelastic and Viscoplastic Behaviour of Aramid Fibre Yarns.* Mechanics of Time-Dependent Materials, 2003, **7**: 291-303.

16. Baltussen J. J. M., Northolt M. G. *The stress and sonic modulus versus strain curve of polymer fibres with yield.* Polymer, 1999, **40**: 6113-6124.

17. Lou Y.; Schapery R.A.. *Viscoelastic characterization of a non-linear fiber-reinforced plastic*. Journal of Composite Materials, 1971, **5**: 208-234.

18. Schapery R. A.. Nonlinear *Viscoelastic and Viscoplastic Constitutive Equations Based on Thermodynamics*. Mechanics of Time-Dependent Materials, 1997, **1**: 209-240.

19. Perzyna P. *Fundamental problems in viscoplasticity*. Advances in Applied Mechanics, 1966, 243-377.

20. Lafitte M.H., A.R. Bunsell. *The Creep of Kevlar-29 Fibers.* Polymer Engineering and Science, 1985, **25**(3): 182-187.

21. Lai J.; Bakker A. *An integral constitutive equation for non-linear plasto-viscoelastic bahavior of high-density polyethylene.* Polymer Engineering and Science, 1995; **35**: 1339-1347.

22. Derombise G., Vouyovitch Van Schoors L., Davies P. *Degradation of aramid fibres under alkaline and neutral conditions: relations between physico-chemical characteristics and mechanical properties*. Accepted for publication in Journal of Applied Polymer Science.

23. Derombise G., Vouyovitch Van Schoors L., Messou M.-F., Davies P. *Influence of finish treatment on the durability of aramid fibres aged under an alkaline environment*. Submitted.

24. Derombise G., Vouyovitch Van Schoors L., Davies P., *Hydrolytic degradation of Technora fibres in an alkaline and neutral environment: identification of aging indicators*. Accepted for publication in Polymer Degradation and Stability.

25. Yeh W.-Y., Young R.J. *Molecular deformation processes in aromatic high modulus polymer fibres.* Polymer, 1999, **40**: 857-870.

26. Ericksen R.H. *Creep of aromatic polyamide fibres.* Polymer, 1985, **26**(5): 733-746.

27. Wang J.; Dillard D.; Ward T. *Temperature and stress effects in the creep of aramid fibers under transient moisture conditions and discussion on the mechanism.* Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, 1992, **30**(12): 1391-1400.

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Comme nous avons pu le voir tout au long de cette étude, l'utilisation des fibres aramides dans les géotextiles pour le renforcement des sols alcalins et dans les câbles et cordages à applications maritimes soulève d'importantes questions en termes de durabilité. Pour répondre à cette problématique, des vieillissements accélérés en laboratoire ont été réalisés sur deux types de fibres aramides utilisées pour ces applications spécifiques, à pH9, à pH11, dans l'eau douce, dans l'eau de mer et dans l'air, dans une gamme de température comprise entre 20 et 80°C pendant un an et demi. Puis, les fibres vieillies ont été caractérisées à différentes échelles, plus spécifiquement à l'échelle macromoléculaire, structurale, morphologique et macroscopique, dans le but d'identifier et d'améliorer notre compréhension des mécanismes de dégradation mis en jeu dans ces conditions.

Tout d'abord, les résultats de cette étude ont permis de montrer que, concernant les fibres *Twaron 1000*, la résistance mécanique est plus affectée à pH11 que dans l'eau douce et dans l'eau de mer, et est plus affectée dans l'eau douce et dans l'eau de mer qu'à pH9, après un an et demi de vieillissement. Cependant, aucune évolution de module n'a été observée, quelles que soient les conditions. De plus, les vieillissements réalisés dans l'air n'ont engendré aucune conséquence sur les propriétés mécaniques, même à 80°C. L'ensemble de ces résultats associés aux analyses multi-échelles ont ainsi permis d'identifier les mécanismes mis en jeu dans les différentes conditions étudiées.

Dans l'eau douce et dans l'eau de mer, les chutes de résistance mécanique observées semblent être essentiellement dues à la diminution de la taille des chaînes. En effet, des mesures de viscosité ont permis de mettre en évidence l'existence d'une relation linéaire entre la viscosité réduite (liée à la taille des chaînes) et la résistance mécanique.

A pH9, la diminution de la résistance mécanique semble être principalement liée à des phénomènes de coupure de chaînes, attribués à la destruction des liens transversaux entre cristallites adjacentes (comme les « fibrilles d'attache »). De plus, dans cet environnement, un développement de porosité fermée mis en évidence par des mesures de densité contribue également, dans une moindre mesure, à la réduction de la résistance mécanique.

A pH11, la diminution de la résistance mécanique peut être attribuée uniquement aux coupures de chaînes macromoléculaires, une relation linéaire entre la viscosité réduite et la résistance mécanique ayant été mise en évidence. De plus, des analyses par Diffraction des Rayons X ont permis de localiser ces coupures de chaînes au niveau des liens transversaux entre cristallites adjacentes et des molécules d'attache entre cristallites consécutives.

Concernant les fibres *Technora T240*, la dégradation dans l'air, dans l'eau douce, à pH9 et à pH11 a été suivie en adoptant cette même démarche multi-échelles. Les résultats n'ont révélé que peu (voire pas) d'évolution des propriétés mécaniques jusqu'à un an et demi de vieillissement dans toutes les conditions, même les plus agressives (pH11 et 80°C). Cette étude a ainsi permis d'attester la grande stabilité de ces fibres en milieu aqueux plus ou moins basique.

Par la suite, nous nous sommes intéressés à l'influence de l'ensimage sur la durabilité des fibres *Twaron* et *Technora* en environnement modérément alcalin. Nous avons pu ainsi mettre en évidence que :

- Pour les fibres *Twaron*, l'ensimage limiterait légèrement l'hydrolyse, car les pertes de résistance mécanique sont plus faibles pour les fibres comportant une proportion massique d'ensimage plus élevée. Cependant, l'ensimage ne semble avoir aucune influence sur le module élastique, quelles que soient les conditions de vieillissement.
- Pour les fibres *Technora*, l'ensimage n'aurait un effet positif sur la résistance mécanique que dans les conditions les plus agressives (pH11 et 80°C). De plus, comme pour les fibres *Twaron*, le module élastique ne semble pas être influencé par l'ensimage.

L'ensimage permet donc non seulement de limiter l'abrasion des fibres, mais peut également jouer un rôle protecteur vis-à-vis de l'hydrolyse. Il semblerait intéressant d'adopter cette même approche pour des fibres à plus fortes proportions d'ensimage, comme les fibres *Technora T200w*, ou pour des fibres avec différentes natures d'ensimage.

Dans la suite de cette étude, nous avons également comparé l'évolution des propriétés fonctionnelles des fibres *Twaron 1000*, *Technora T240* et polyesters vieillies en milieu modérément alcalin, dans le but de répondre aux interrogations quant à la possibilité d'utiliser les fibres aramides comme solution de remplacement des fibres polyesters dans les sols traités. Nos travaux ont ainsi mis en évidence différents comportements.

A pH11, la résistance mécanique évolue différemment suivant la nature des fibres. Pour les fibres *Twaron 1000*, cette caractéristique diminue selon une loi logarithmique avec le temps de vieillissement, alors que pour les fibres polyesters, elle diminue linéairement. Concernant les fibres *Technora T240*, la résistance mécanique reste stable jusqu'à un an et demi de vieillissement, même à 80°C. Par ailleurs, aucune évolution de module élastique n'est observée pour les fibres aramides alors que pour les fibres polyesters, les diminutions peuvent atteindre 50% après seulement six mois de vieillissement à pH11 et 75°C.

A pH9, la résistance mécanique des fibres *Twaron 1000* et polyesters diminue dans les mêmes proportions selon une loi linéaire avec le temps de vieillissement, alors que la résistance mécanique des fibres *Technora T240* n'évolue pas jusqu'à un an et demi de vieillissement, même à 80°C. De même qu'à pH11, le module des fibres polyesters chute alors que celui des fibres aramides reste stable.

Cette étude a révélé que les fibres *Technora T240* semblent être parfaitement adaptées, en termes de durabilité, au renforcement des sols basiques, et seraient donc une excellente alternative aux fibres polyesters. Les prédictions de durées de vie estimées à pH11 ne permettent cependant pas d'exclure l'utilisation des fibres *Twaron 1000* pour ce type d'applications. En effet, les pertes de résistance mécanique extrapolées à long terme sont relativement faibles à température ambiante. Cependant, on peut s'interroger à juste titre sur la légitimité d'utiliser des lois de type Arrhenius pour des extrapolations à très long terme, en particulier dans le cas où les caractéristiques suivent une évolution logarithmique avec le temps de vieillissement. La poursuite des vieillissements à des temps plus longs apparait donc nécessaire à une prédiction fiable de durée de vie aussi bien à pH9 qu'à pH11. Cette étude comparative pourrait également être étendue à d'autres types de fibres comme les poly(vinyl alcool) nouvellement utilisées dans les géotextiles.

Enfin, nous avons comparé le comportement viscoélastique et viscoplastique de deux types de fibres aramides utilisées pour les câbles et les cordages à applications maritimes, et étudié l'influence de l'eau de mer et du vieillissement dans cet environnement spécifique sur ce même comportement. Pour cela, un système motorisé permettant de solliciter les fibres en fluage-recouvrance en immersion a été développé. Les résultats de cette étude ont permis de révéler tout d'abord que le comportement viscoélastique et viscoplastique des fibres *Technora T200w* et *Twaron 1000* est différent. La principale différence concerne la complaisance instantanée en fluage : celle-ci est stable entre 20 et 30% de la contrainte à la rupture puis diminue jusqu'à 60% de la contrainte à la rupture pour fibres *Twaron 1000*, alors qu'elle augmente légèrement jusqu'à 53 % de la contrainte à la rupture pour les fibres *Technora T200w*, ce qui est en accord avec les résultats obtenus par des essais de traction. Ces aspects devront donc être pris en compte dans le choix des matériaux utilisés pour les câbles et les cordages à applications maritimes. Ensuite, cette étude a également montré une influence significative de l'eau de mer sur les paramètres qui caractérisent le comportement viscoélastique et viscoplastique des fibres *Technora T200w*. En effet, la vitesse de fluage et la complaisance instantanée sont plus élevées lorsque les cycles de fluage-recouvrance sont réalisés dans l'eau de mer que dans l'air. La pénétration de l'eau de mer au sein des fibres fragiliserait les liaisons latérales (liaisons hydrogène) ce qui favoriserait ainsi les rotations de cristallites, et donc la déformation en fluage. La détermination de ces paramètres dans les conditions de l'étude s'avère donc nécessaire à une prédiction fiable du comportement à long terme en fluage-recouvrance. Enfin, les résultats ne permettent pas de conclure quant à l'influence du vieillissement en eau de mer sur le comportement en fluage-recouvrance des fibres *Twaron 1000* et *Technora T200w*. Même si des diminutions de résistance mécanique ont été observées, les paramètres du modèle semblent peu affectés après une immersion prolongée en eau de mer. Les quelques différences notées seraient vraisemblablement dues une désorganisation des fibres au sein des mèches. Ainsi, à faibles charges, les fibres ne seraient pas toutes orientées dans la direction de la mèche, diminuant significativement le module, mais se réorienteraient à plus forte charge, permettant de recouvrer le module des fibres non-vieillies. Par ailleurs, des essais de traction ont permis de conclure à une grande stabilité des fibres aramides en eau de mer. En effet, les pertes de résistance mécaniques sont relativement faibles après un an et demi de vieillissement. Les résultats de cette dernière étude semblent donc démontrer que les fibres *Twaron 1000* et *Technora T200w* pourraient être de bons candidats pour les applications en eau de mer.

Ce travail, dans son ensemble, a permis de fournir des indicateurs de durabilité fiables, de contribuer à améliorer la compréhension des mécanismes de dégradation dans l'eau douce, l'eau de mer et en milieu modérément basique, et de justifier la possible utilisation des fibres aramides dans les géotextiles pour le renforcement des sols basiques et dans les câbles et cordages à applications maritimes. En effet, les fibres aramides, en particulier les fibres *Technora*, démontrent une très bonne stabilité dans les conditions étudiées, à température ambiante.

Cette étude de durabilité ouvre de nombreuses perspectives. Concernant l'étude des mécanismes de dégradation hydrolytique, d'autres techniques d'analyse et de caractérisation pourraient affiner notre compréhension du comportement à long terme des fibres aramides. Par exemple, la Diffraction des Rayons X aux Faibles Angles permettrait de caractériser le développement et la taille des microvides au cours du vieillissement. De même, l'observation par Microscopie Électronique à Transmission de fibres imprégnées de sulfure d'argent permettrait de caractériser la répartition des microvides au sein de la structure.

La réalisation d'analyses par Chromatographie d'Exclusion Stérique à Haute Température à différents temps de vieillissement pourrait également fournir de précieuses informations quant aux évolutions de distribution des masses macromoléculaires et de l'indice de polydispersité. Cette dernière technique pourrait également être un moyen de mettre en évidence des phénomènes de dégradation de surface préférentielle ou de dégradation homogène. Enfin, l'analyse des produits de décomposition par Thermogravimétrie couplée à la Spectrométrie de Masse pourrait confirmer que plus les chaînes sont courtes, plus la température de décomposition est décalée vers les basses températures. Cette technique constituerait donc une alternative à la viscosimétrie pour mettre en évidence des phénomènes de coupures de chaînes, en particulier pour les fibres qui présentent une proportion d'ensimage importante.

D'autre part, il serait intéressant d'étudier l'influence d'autres contraintes telles que le fluage, les cycles d'humidité/séchage et la présence de micro-organismes pour les applications de renforcement, ou telles que la pression, la fatigue et le passage sur poulies pour les câbles et cordages à applications maritimes, sur le vieillissement des fibres aramides.

De même, il serait souhaitable d'extrapoler les résultats obtenus pour les fibres unitaires, à l'échelle de la mèche dans un premier temps, puis à l'échelle des câbles, des cordages et des géotextiles. Ce travail permettrait alors de prévoir l'impact du vieillissement sur les structures et les assemblages à partir de « petites » quantités de matériaux, ce qui présenterait un avantage économique certain pour ce type d'études.

Enfin, il apparait intéressant de valider les résultats de vieillissements accélérés en laboratoire par l'expertise de matériaux vieillis sur site. Dans cette optique, des vieillissements de géotextiles à base de fibres *Technora* ont été initiés dans un sol traité à la chaux, dont la température, l'humidité et le pH sont contrôlés régulièrement. De la même façon, il serait envisageable de suivre précisément le cycle de vie de câbles à applications maritimes, en collectant l'ensemble des informations relatives aux contraintes d'utilisation (durée d'immersion, charge, temps d'exposition à la lumière du jour…). Des retours d'expérience terrain pourraient se révéler très instructifs, mais sont encore, malheureusement, difficiles à obtenir. C'est pourquoi, la mise en place systématique d'un échantillonnage destiné aux études de durabilité apparait aujourd'hui indispensable, par exemple lors de la construction de remblais.

Pour compléter l'étude du comportement viscoélastique et viscoplastique des fibres aramides en eau de mer, il serait intéressant de réaliser d'autres types d'essais de durabilité tels que des essais de passage sur poulies ou des tests de fatigue en traction à l'échelle de la mèche dans un premier temps, puis à l'échelle des câbles et des cordages. De même, il est important de quantifier la durée de vie des câbles en fluage dans l'air et dans l'eau de mer afin de déterminer la gamme de charge acceptable en utilisation. Une dernière perspective à ce travail serait, par exemple, d'extrapoler l'étude du comportement en fluage-recouvrance des fibres aramides au dimensionnement des géotextiles. Des essais similaires pourraient être réalisés sur des fibres vieillies en milieu modérément basique afin d'évaluer les conséquences du vieillissement sur leur déformation en fluage.

Pour finir, cette étude a permis de répondre à un certain nombre de questions relatives au comportement à long terme des fibres aramides dans des milieux aqueux spécifiques. Cependant, comme l'illustre le grand nombre de perspectives proposées, de l'eau douce, de l'eau de mer, ou de l'eau plus ou moins basique, va encore couler sous les ponts avant que l'on ne maitrise complètement la durabilité de ces fibres aux caractéristiques si particulières.

ANNEXES

ANNEXE 1 : Calcul de la densité apparente

Dans notre étude, nous avons mesuré la densité de deux types de fibres *Twaron* constituées du même polymère mais comportant des proportions d'ensimage différentes : les fibres *Twaron 1000* (notée « *T1000* » en indice) comportent 0,6 à 1% massique d'ensimage, alors que les fibres *Twaron 1010* (notée « *T1010* » en indice) comportent 0,14% massique d'ensimage.

Ces mesures montrent que la proportion d'ensimage influence la densité. En effet, la densité des fibres *Twaron 1000* (0,6 à 1% massique d'ensimage) est de 1,425 ± 0,019 alors que celle des fibres *Twaron 1010* (0,14% massique d'ensimage) est de 1,445 ± 0,005. Pour s'affranchir de l'effet de l'ensimage sur la densité, nous avons « désensimé » les fibres *Twaron 1010*. Pour cela, les fibres ont été immergées dans l'éthanol pendant 2 heures dans un bac à ultrasons à température ambiante, puis rincées abondamment à l'eau distillée, et finalement séchées à l'étuve à 30°C. La densité mesurée pour les fibres *Twaron 1010* désensimées est alors de 1,449 ± 0,007. Ainsi, il apparait que plus la proportion massique d'ensimage est faible, plus la densité est élevée.

Or, nous avons constaté que la proportion d'ensimage des fibres *Twaron 1000* diminuait dés les premiers jours de vieillissement hydrolytique. L'évolution de l'intensité normalisée du pic caractéristique de l'ensimage (situé à ~1109 cm^{-1}) des fibres *Twaron 1000* est donné en Figure 1 pour les vieillissements réalisés à pH9 et à pH11, à 80°C.

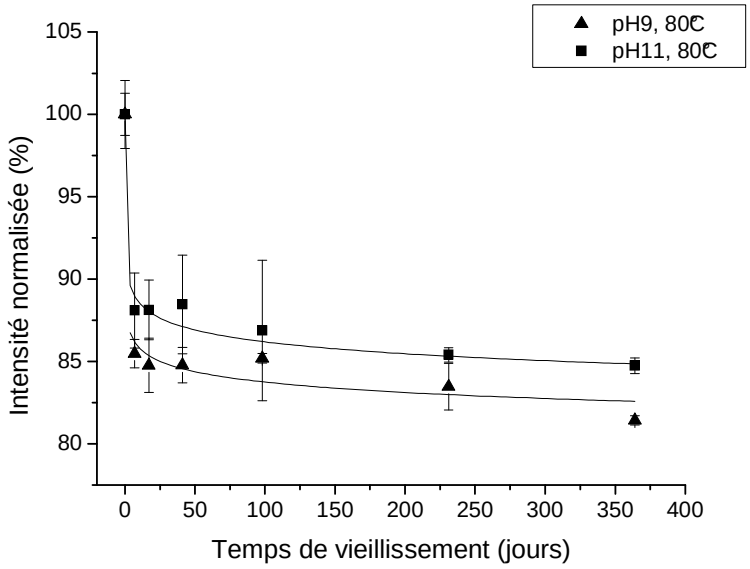


Figure 1 : Évolution de l'intensité normalisée du pic caractéristique de l'ensimage des fibres Twaron 1000 vieillies à pH9 et à pH11

L'objectif du calcul détaillé dans cette partie est de déterminer une densité apparente d^* qui correspond à la densité du polymère associé à sa porosité, sans tenir compte de la proportion d'ensimage résiduel, comme illustré en Figure 2.

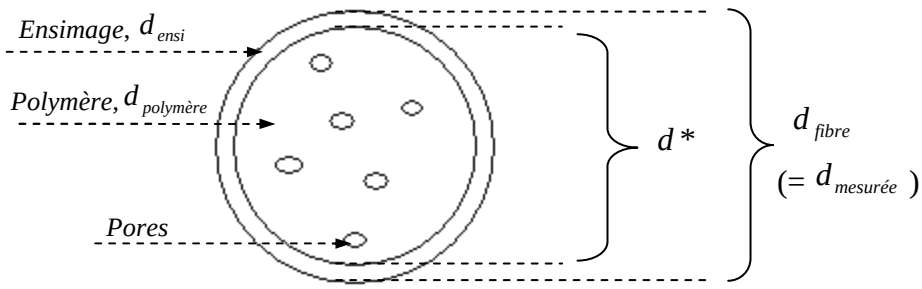


Figure 2 : Section d'une fibre et définition des densités considérées

Dans un premier temps, la densité de l'ensimage sera calculée. Ensuite la méthode utilisée pour déterminer la proportion massique d'ensimage résiduel et de polymère sera décrite. Enfin, l'expression de $d*$ sera explicitée.

I. Calcul de la densité de l'ensimage des fibres *Twaron*

Dans les composites, le taux de porosité V_{pores} peut être estimé à partir de la relation suivante :

$$V_{pores} = 1 - \rho_{composite}\left(\frac{M_{renfort}}{\rho_{renfort}} + \frac{M_{matrice}}{\rho_{matrice}}\right) \quad (1)\ [1]$$

avec $\rho_{composite}$ la masse volumique du composite, $\rho_{renfort}$ la masse volumique du renfort, $\rho_{matrice}$ la masse volumique de la matrice, $M_{renfort}$ la fraction massique du renfort, et $M_{matrice}$ la fraction massique de la matrice.

En adaptant l'expression (1) aux fibres ensimées, le taux de porosité peut être exprimé de la façon suivante :

$$V_{pores} = 1 - d_{fibre}\left(\frac{M_{polymère}}{d_{polymère}} + \frac{M_{ensimage}}{d_{ensimage}}\right) \quad (2)$$

avec d_{fibre} la densité de la fibre ensimée, $d_{polymère}$ la densité du polymère « pur » avant vieillissement, $d_{ensimage}$ la densité de l'ensimage, $M_{polymère}$ la fraction massique du polymère pur, et $M_{ensimage}$ la fraction massique de l'ensimage.

Dobb *et al.* [2] ont mis en évidence l'existence de zones de vides dans les fibres *Twaron*. Dans le cadre de notre étude, nous avons considéré que $V_{pores} = 0$ pour les fibres non-vieillies. Cette première approximation nous permettra d'estimer non pas la proportion réelle de vides mais la proportion relative de porosité créée au cours des différents vieillissements.

Ainsi, à partir de l'équation (2), on peut écrire pour les fibres non-vieillies que :

$$d_{fibre}\left(\frac{M_{polymère}}{d_{polymère}}+\frac{M_{ensimage}}{d_{ensimage}}\right)=1 \quad (3)$$

Soit,

$$d_{ensimage}=\frac{M_{ensimage}}{\left(1/d_{fibre}\right)-\left(M_{polymère}/d_{polymère}\right)} \quad (4)$$

Concernant les fibres désensimées, on peut raisonnablement admettre que $d_{T1010\ \ désensimé}=d_{polymère}$.

Connaissant également $M_{polymère}$, $M_{ensimage}$ et d_{fibre} pour les fibres *Twaron 1010* non-vieillies, on peut calculer $d_{ensimage}$.

En se basant sur les proportions massiques d'ensimage données par le producteur, on détermine une densité $d_{ensimage}$ de l'ordre de 0,49 pour les fibres *Twaron 1010* (0,14% massique d'ensimage), et comprise entre 0,38 et 0,54 pour les fibres *Twaron 1000* (0,6 à 1% massique d'ensimage).

II. Détermination du taux d'ensimage résiduel

Compte-tenu que la quantité d'ensimage résiduel évolue en fonction du temps et des conditions de vieillissement hydrolytique (dissolution plus ou moins importante dans la solution de vieillissement), le taux d'ensimage résiduel doit être considéré. Ainsi, $M_{polymère}$ et $M_{ensimage}$ ont été estimées par Spectrométrie Infrarouge à Transformée de Fourier, en faisant l'hypothèse qu'une diminution de x% de la hauteur du pic caractéristique de l'ensimage correspondait à une perte de x% d'ensimage. L'évolution de $M_{polymère}$ et de $M_{ensimage}$ peut alors être déterminé à différents temps de vieillissement à partir des deux relations suivantes :

$$M_{ensimage}=M_{ensimage\ \ non-vieilli}-\frac{x\,M_{ensimage\ \ non-vieilli}}{100} \quad (5)$$

$$M_{polymère}=M_{polymère\ \ à\ t_0}+\frac{x\,M_{ensimage\ \ non-vieilli}}{100} \quad (6)$$

III. Densité apparente des fibres *Twaron*

On définit la densité apparente $d*$ comme la densité du polymère associé à sa porosité, sans tenir compte de l'ensimage résiduel, telle que :

$$d* = \frac{m_{polymère}}{v_{polymère} + v_{pores}} = \frac{d_{polymère}\ v_{polymère}}{v_{polymère} + v_{pores}} \quad (7)$$

En multipliant le numérateur et le dénominateur par $v_{polymère} + v_{pores} + v_{ensimage}$, on obtient :

$$d* = d_{polymère} \frac{V_{polymère}}{V_{polymère} + V_{pores}} = d_{polymère} \frac{\dfrac{M_{polymère}\ d_{fibre}}{d_{polymère}}}{\dfrac{M_{polymère}\ d_{fibre}}{d_{polymère}} + V_{pores}} \quad (8)$$

avec d_{fibre} la densité mesurée.

En remplaçant V_{pores} par l'expression de l'équation (2), l'équation (8) devient :

$$d* = \frac{M_{polymère}\ d_{fibre}}{\dfrac{M_{polymère}\ d_{fibre}}{d_{polymère}} + 1 - d_{fibre}\left(\dfrac{M_{ensimage}}{d_{ensimage}} + \dfrac{M_{polymère}}{d_{polymère}}\right)} \quad (9)$$

$d*$ sera calculée pour chaque temps de vieillissement en considérant $d_{ensimage}$ ~0,49. On pourra ainsi évaluer le développement éventuel de porosité au cours du vieillissement.

Les Figures 3 et 4 présentent l'évolution de la densité mesurée d_{fibre} et de la densité apparente des fibres *Twaron 1000* $d*$ avec le temps de vieillissement respectivement à pH9 et à pH11, à 80°C.

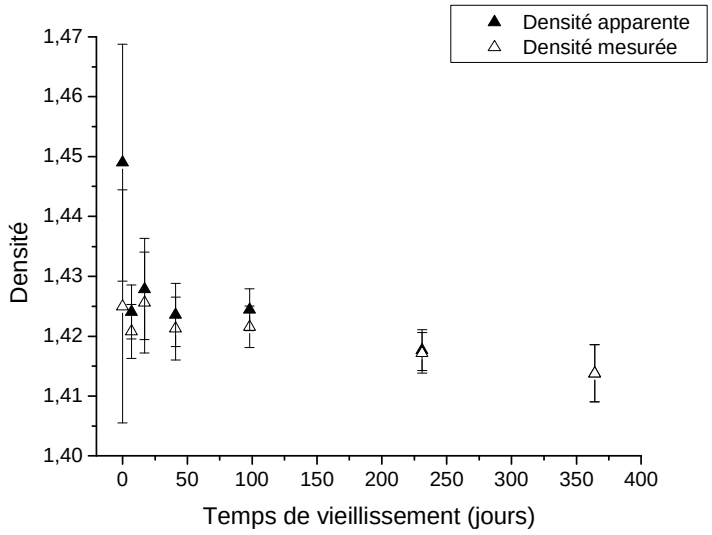


Figure 3 : Évolution de la densité mesurée et de la densité apparente des fibres Twaron 1000 avec le temps de vieillissement à pH9 et 80°C

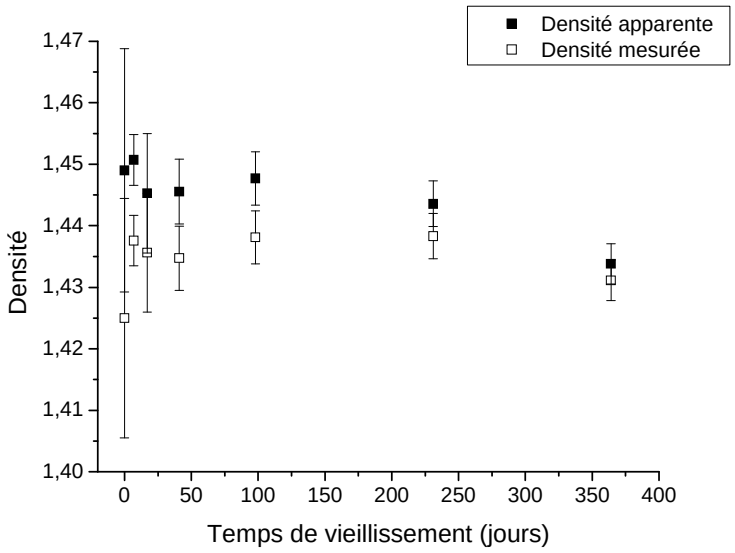


Figure 4 : Évolution de la densité mesurée et de la densité apparente des fibres Twaron 1000 avec le temps de vieillissement à pH11 et 80°C

Dans ces conditions, on peut constater que la prise en compte du départ d'ensimage a une influence significative sur la densité pour les temps courts. Cependant, pour les temps plus longs, la correction est négligeable du fait qu'une grande proportion de l'ensimage est dissoute dans la solution de vieillissement.

IV. Densité apparente des fibres *Technora*

La même démarche a été suivie pour les fibres *Technora*.

Nous avons mesuré la densité de deux types de fibres *Technora* basées sur le même polymère mais qui comportent des proportions d'ensimage différentes : les fibres *Technora T240* comportent 2,5% massique d'ensimage, alors que les fibres *Technora T000* ne contiennent pas d'ensimage.

De même que pour les fibres *Twaron*, il apparait que la proportion d'ensimage influence la valeur de la densité mesurée. En effet, la densité des fibres *Technora T240* est de 1,387 ± 0,003 alors que la densité des fibres *Technora T000* est de 1,398 ± 0,002. A partir de l'équation (4), on trouve que $d_{ensimage}$ ~1,06. De la même façon, on calcule $d*$ à partir de l'équation (9) en estimant $M_{polymère}$ et $M_{ensimage}$ par spectrométrie Infrarouge à Transformée de Fourier.

ANNEXE 2 : Influence de l'ensimage sur la résistance en abrasion

Les cordages à applications maritimes sont soumis, au cours de leur utilisation, à une abrasion interne de la structure du cordage et à une abrasion externe due au passage sur des poulies ou sur des guides [1]. Il est reconnu que la faible résistance en abrasion des fibres *Kevlar 29* et *Kevlar 49* est une limite à leur utilisation dans ce type d'application. Pour améliorer ces caractéristiques, plusieurs techniques telles que l'application en surface d'un ensimage ou l'imprégnation de résine ont été employées.

Pour évaluer la résistance à l'abrasion des fibres polymères, les tests « yarn-on-yarn » [2] sont couramment employés. Dans notre étude, ces tests ont été réalisés dans l'air et dans l'eau de mer, en utilisant jusqu'à quatre charges, pour les différents types de fibres étudiées. La méthode, illustrée en Figure 1, est décrite plus en détails dans la partie Matériaux et Techniques Expérimentales.

Figure 1 : Essai d'abrasion « yarn-on-yarn » (d'après la norme Cl 1503-00). Ici, l'essai est réalisé sur une mèche de fibres Technora T200w dans l'eau de mer.

Les Figures 2 et 3 présentent le nombre de cycles à la rupture de mèches de fibres *Twaron 1000* (1730 dtex) et *Twaron 1010* soumises à des essais d'abrasion type « yarn-on-yarn » dans l'air et dans l'eau de mer respectivement, en fonction de la charge appliquée (de 0,5 à 2,5% de la charge à la rupture). Les fibres *Twaron 1000* comportent 0,6-1% massique d'ensimage alors que les fibres *Twaron 1010* comportent seulement 0,14% massique d'ensimage.

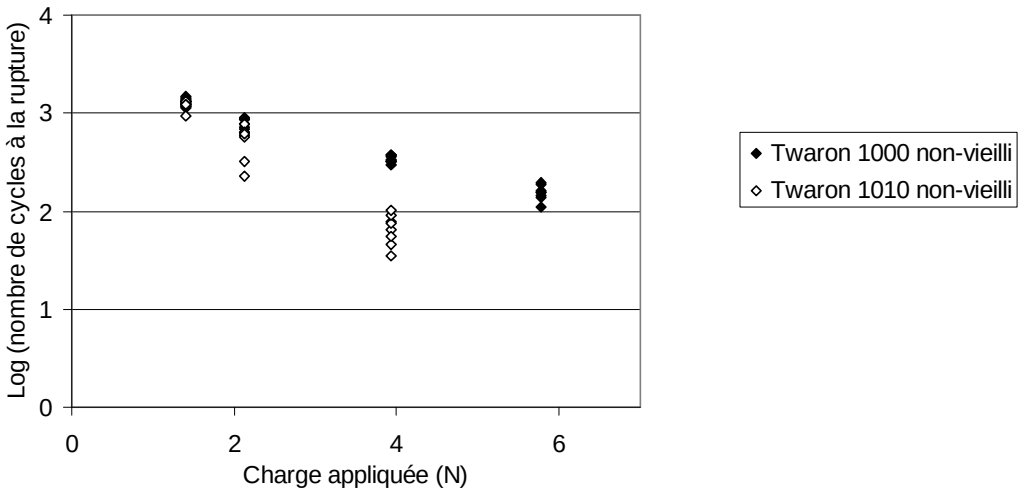


Figure 2 : Durée de vie en abrasion « yarn-on-yarn » en fonction de la charge appliquée, dans l'air

Pour le plus faible niveau de charge, la durée de vie en abrasion dans l'air des fibres *Twaron 1000* et *Twaron 1010* est similaire. On distingue une légère amélioration de la durée de vie en abrasion pour les fibres *Twaron 1000* pour les charges plus élevées. Les fibres *Twaron 1010* n'ont pu être testées en abrasion pour le niveau de charge la plus élevé du fait d'un manque de lubrification.

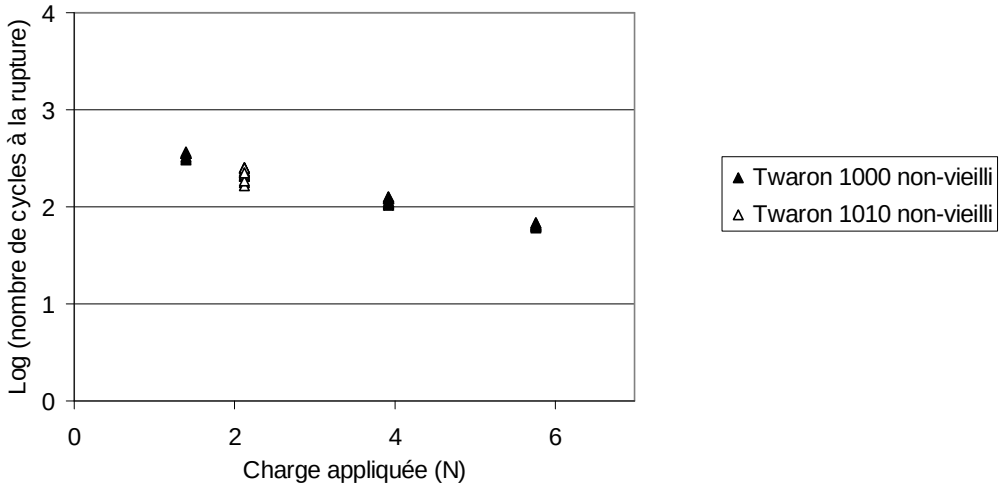


Figure 3 : Durée de vie en abrasion « yarn-on-yarn » en fonction de la charge appliquée, dans l'eau de mer

Dans l'eau de mer, les fibres *Twaron 1010* n'ont pu être testées qu'à un seul niveau de charge. Dans ce cas, la durée de vie en abrasion des fibres *Twaron 1000* et *Twaron 1010* est similaire. Pour les autres niveaux de charge, les fibres ne peuvent pas être sollicitées en abrasion, du fait d'une lubrification insuffisante. Notons que la durée de vie des fibres *Twaron 1000* est plus importante dans l'air que dans l'eau de mer : par exemple, le nombre moyen de cycle à la rupture dans l'eau de mer est de 340 environ alors qu'il est de 1320 environ dans l'air, pour une même charge de 1,40 N. Ceci peut être attribué à un départ d'ensimage dans l'eau de mer sous l'action de l'abrasion entre fibres, conduisant à une diminution notoire de la résistance en abrasion.

La Figure 4 présente le nombre de cycles à la rupture de mèches de fibres *Technora T240* (1670 dtex), *Technora T200w* (1875 dtex) et *Technora T000* soumises à des essais d'abrasion type « yarn-on-yarn » dans l'air, en fonction de la charge appliquée (de 0,5 à 2% de la charge à la rupture). De même, la Figure 5 présente le nombre de cycles à la rupture de mèches de fibres *Technora T200w* et *Technora T000* soumises à des essais dans l'eau de mer. Les fibres *Technora T240* comportent 2,5% massique d'ensimage, les fibres *Technora T200w* comportent 10 à 12% d'un « marine finish » destiné à améliorer la résistance en fatigue en flexion des câbles en milieux humides [3], et les fibres *Technora T000* sont dépourvues d'ensimage.

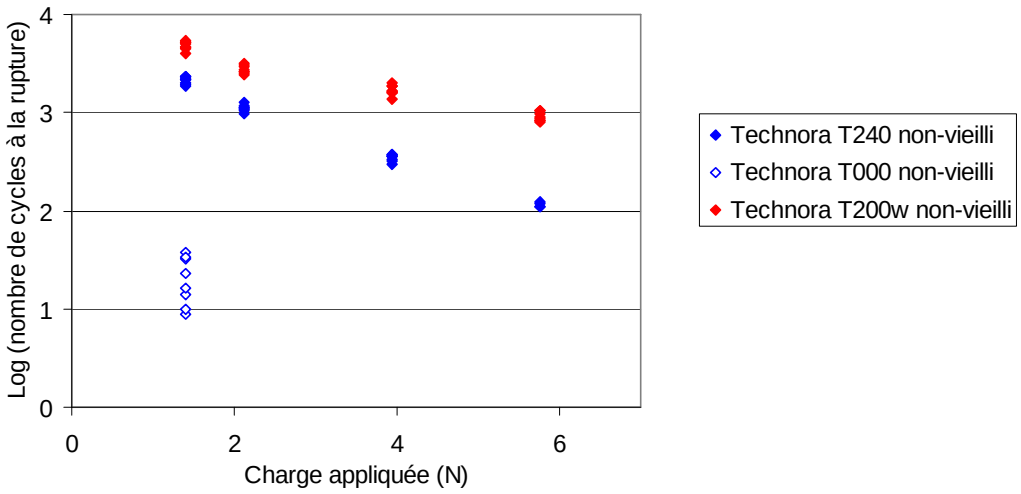


Figure 4 : Durée de vie en abrasion « yarn-on-yarn » en fonction de la charge appliquée, dans l'air

La durée de vie en abrasion dans l'air des fibres *Technora T200w* est supérieure à celle des fibres *Technora T240*. Les fibres *Technora T000* n'ont pu être testées qu'au plus faible niveau de charge, du fait d'un manque de lubrification. Il apparait que les fibres *Technora T000* sont considérablement moins résistantes à l'abrasion que les fibres *Technora* ensimées.

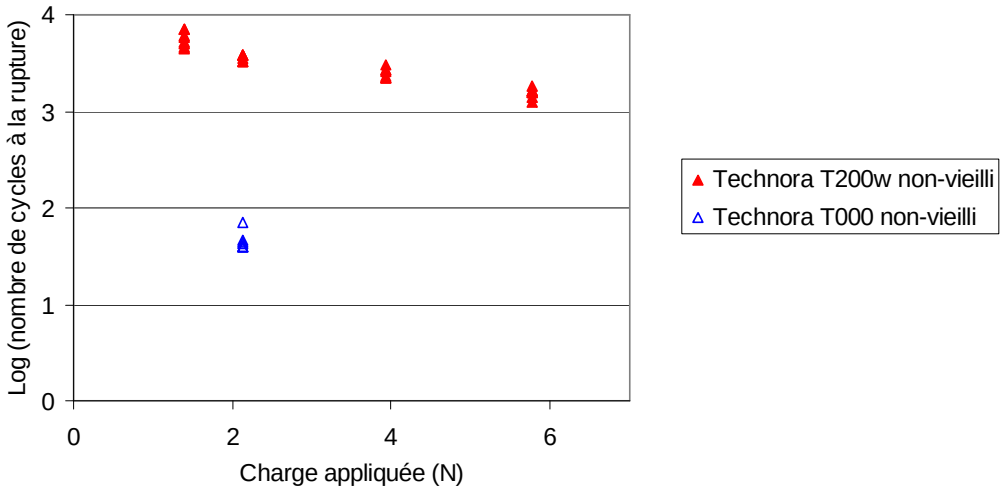


Figure 5 : Durée de vie en abrasion « yarn-on-yarn » en fonction de la charge appliquée, dans l'eau de mer

Dans l'eau de mer, les fibres *Technora T000* n'ont pu être testées qu'à un seul niveau de charge, du fait d'un manque de lubrification. Il apparait que les fibres *Technora T000* sont considérablement moins résistantes à l'abrasion que les fibres *Technora T200w*. Notons que les durées de vie en abrasion des fibres *Technora T200w* sont comparables dans l'air et dans l'eau de mer. Ceci pourrait indiquer que l'ensimage des fibres *Technora T200w* ne part pas dans l'eau de mer sous l'action de l'abrasion entre fibres.

A titre comparatif, on constate que la résistance en abrasion dans l'air des fibres *Technora T240* et *Twaron 1000* est similaire. Cependant, la résistance mécanique des fibres *Technora T200w* est supérieure à celle des fibres *Twaron 1000*, et le cas échéant des fibres *Technora T240*, dans l'air et dans l'eau de mer. Par exemple, le nombre moyen de cycles à la rupture dans l'air est d'environ 1320 pour les fibres *Twaron 1000*, et de 5570 pour les fibres *Technora T200w*, pour une charge de 1,4 N environ. De même, le nombre moyen de cycles à la rupture dans l'eau de mer est d'environ 340 pour les fibres *Twaron 1000*, et de 4820 pour les fibres *Technora T200w*, pour une charge de 1,4 N environ.

Cette étude permet de conclure à une amélioration notoire de la durée de vie en abrasion dans l'air et dans l'eau de mer pour les fibres *Twaron* et *Technora* ensimées, et en particulier pour les fibres *Technora T200w*. L'ensimage joue donc un rôle de lubrifiant qui limite les phénomènes d'abrasion entre les fibres, à condition de résister à l'eau de mer.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

1. Delmas P. *Ouvrages de soutènement renforcés par géotextile*. Bulletin des Laboratoires des Ponts et Chaussées, 1988, **153**: 89-101.

2. Mouton Y. *Matériaux organiques pour le génie civil ; approche physico-chimique*. Hermes Science Ed. 2003.

3. Benneton J.-P., Blivet J.-C., Perrier H. *Hydrolyse alkaline des geotextiles polyesters (PET)*. Proceedings of Rencontres Géotextiles-Géomembranes, 1997: 58-62.

4. Blivet J.-C., Garcin P., Hirschauer A., Nancey A., Villard P. *Renforcement par géosynthétiques sur cavités potentielles : exemple de la deviation sud-ouest de Meaux (77)*. Proceedings of Rencontres Géosynthétiques, 2006: 281-288.

5. Auray G., Simons D. *Geotextiles: essential reinforcement*. JEC Composites Magazine, 2007, **35**: 58-61.

6. Yang H.H. *Kevlar Aramid Fiber*. Ed. John Wiley & Sons. 1993.

7. Ghoreishi S.R., Davies P., Cartraud P., Messager T. *Analytical modeling of synthetic fiber ropes. Part II: A linear elastic model for 1 + 6 fibrous structures.* International Journal of Solids and Structures, 2007, **44**: 2943-2960.

8. Ghoreishi S.R., Davies P., Cartraud P., Messager T. *Analytical modeling of synthetic fiber ropes subjected to axial loads. Part I: A new continuum model for multilayered fibrous structures.* International Journal of Solids and Structures, 2007, **44**: 2924-2942.

9. Riewald P.G. *Ropes and Cables from Aramid Fibers for Oceans Systems*. AICHE Symposium Series, 1980, **76**(194): 133-147.

10. Riewald, P.G. *Performance analysis of an aramid mooring line*, in *Offshore Technology Conference 5187*. 1986.

11. Bugg D.L., Vickers D.T., Dorchak C.J. *Mad Dog project: Regulatory approval process for the new technology of synthetic (polyester) moorings in the Gulf of Mexico*. Proceedings of Offshore Technology Conference, 16089, 2004.

12. De Pellegrin I. *Manmade fiber ropes in Deepwater Mooring Applications*. Proceedings of Offshore Technology Conference, 10907, 1999.

13. Del Vecchio C.J.M. *Light weight materials for deep water moorings*. PhD thesis, University of Reading, 1992.

14. Del Vecchio C.J.M., Costa L.C.S., Meniconi L.C. *Petrobas experiences with deep water polyester moorings*. CMOO-3, Houston, 2000.

15. *Kevlar aramid fiber mooring lines.* HSB International, 1996, **45**(7): 61.

16. Swenson R.C. *Snap-back restrained Kevlar mooring line*. Proceedings of the Offshore Technology Conference, 1983, **3**: 467-470.

17. Derombise G., Davies P., Vouyovitch Van Schoors L., Dussud L. *Durability of aramid ropes in a marine environment*. Proceedings of the ASME 27th International Conference on Offshore Mechanics and Arctic Engineering, 2008, 57991.

18. Kwolek S.L., *US Patent 3671542*, Dupont de Nemours, 1972.

19. Blades H., *US Patent 3767756*, Dupont de Nemours, 1973.

20. Blades H., *US Patent 3869430*, 1975.

21. Slade P.E. *Handbook of Fiber Finish Technology*. Marcel Dekker, INC, 1998.

22. Weyland H.G. *The Effect of Anisotropy in Wet Spinning Poly(p-phenyleneterephthalamide).* Polymer Bulletin, 1980, **3**: 331-337.

23. Northolt M.G., den Decker P., Picken S.J., Baltussen J.J.M., Schlatmann R. *The Tensile Strength of Polymer Fibres*. Advances in Polymer Science, 2005, **178**: 1-108.

24. Dobb M.G., Robson R.M. *Structural characteristics of aramid fibres variants*. Journal of Materials Science, 1990, **25**(1B): 459-464.

25. Morgan R.J., Pruneda C.O. *Characterization of the chemical impurities in Kevlar 49 fibres*. Polymer, 1987, **28**(2): 340-346.

26. Morgan R.J., Pruneda C.O., Steele W.J. *The Relationship between the Physical Structure and the Microscopic Deformation and Failure Processes of Poly(p-phenylene Terephthalamide) Fibers*. Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition, 1983, **21**: 1757-1783.

27. Panar M., Avakian P., Blume R.C., Gardner K.H., Gierke T.D., Yang H.H. *Morphology of Poly(p-phenylene Terephthalamide) Fibers.* Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition, 1983, **21**: 1955-1969.

28. Dobb M.G., Johnson D.J., Majeed A., Saville B.P. *Microvoids in aramid-type fibrous polymers.* Polymer, 1979, **20**: 1284-1288.

29. Dobb M.G., Johnson D.J., Saville B.P. *Supramolecular Structure of a High-Modulus Polyaromatic Fiber.* Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition, 1977, **15**: 2201-2211.

30. Dobb M.G., Johnson D.J., Saville B.P. *Direct observation of structure in high-modulus aromatic fibers.* Journal of Polymer Science: Polymer symposium, 1977, **58**: 237-251.

31. Li L.-S., Allard L.F., Bigelow W.C. *On the Morphology of Aromatic Polyamide Fibers (Kevlar, Kevlar-49, and PRD-49).* Journal of Macromolecular Science - Physics, 1983, **B22**(2): 269-290.

32. Northolt M.G. *X-ray diffraction study of poly(p-phenylene terephthalamide) fibres.* European Polymer Journal, 1974, **10**: 799-804.

33. Lee J.S., Fellers J.F., Tang M.Y, Lin J.S. *A Dynamic Small Angle X-Ray Scattering of Stressed Kevlar 49/Epoxy Composites.* Journal of Composite Materials, 1985, **19**(2): 114-137.

34. Penn L., Larsen F. *Physicochemical Properties of Kevlar 49 Fiber*. Journal of Applied Polymer Science, 1979, **23**: 59-73.

35. *Teijin, Twaron, the Power of Aramid – Twaron for Heat and Cut Protection*. Sales brochure.

36. Ferreira M. *Etude des fibres et câbles haute performance en poly(p-phénylène-co-3,4'-oxydiphénylène téréphtalamide) (Technora) : Relation structure-comportement mécanique et recherche de critères de dépose de câbles*. Thèse de l'Université des Sciences et Technologies de Lille 1, 1996.

37. Bunsell A.R. *The tensile and fatigue behaviour of Kevlar-49 (PRD-49) fibre.* Journal of Materials Science, 1975, **10**, 1300-1308.

38. Yeh W.-Y., Young R.J. *Molecular deformation processes in aromatic high modulus polymer fibres.* Polymer, 1999, **40**: 857-870.

39. Rao Y., Waddon A.J., Farris R.J. *The evolution of structure and properties in poly(p-phenylene terephthalamide) fibers*. Polymer, 2001, **42**: 5925-5935.

40. Hindeleh A.M., Abdo Sh.M. *Relationship between crystalline structure and mechanical properties in Kevlar 49 fibres.* Polymer Communications, 1989, **30**(6): 184-186.

41. Northolt M.G., van Aartsen J.J. *Chain orientation distribution and elastic properties of poly(p-phenylene terephthalamide), a "rigid rod" polymer.* Journal of Polymer Science: Polymer Symposium, 1977, **58**: 283-296.

42. Northolt M.G. *Tensile deformation of poly(p-phenylene terephthalamide) fibres, an experimental and theoretical analysis.* Polymer, 1980, **21**: 1199-1204.

43. Northolt M.G., Baltussen J.J.M., Schaffers-Korff B. *Yielding an hysteresis of polymer fibres.* Polymer, 1995, **36**(18): 3485-3492.

44. Northolt M.G., van der Hout R. *Elastic extension of an oriented crystalline fibre.* Polymer, 1985, **26**: 310-316.

45. Ericksen R.H. *Creep of aromatic polyamide fibres.* Polymer, 1985, **26**(5): 733-746.

46. Allen S.R., Roche E.R. *Deformation behaviour of Kevlar aramid fibres.* Polymer, 1989, **30**(6): 996-1003.

47. Yang H.H., Chouinard M.P., Lingg W.J. *Strain Birefringence of Kevlar Aramid Fibers.* Journal of Applied Polymer Science, 1987, **34**: 1399-1414.

48. Hearle, J.W.S., B. Lomas, and A.R. Bunsell, *The Study of Fiber Fracture.* Applied Polymer Symposium, 1974(23): 147-156.

49. Hodson J.A, Pruneda C.O., Kershaw R.P., Morgan R.J. *The Deformation and Failure Processes of Kevlar 49 Single Filaments.* Composite Technology Review, 1983, **5**(4): 115-117.

50. Pruneda C.O., Morgan R.J., Kong F.-M., Hodson J.A., Kershaw R.P., Casey A.W. *The modes of deformation and failure of Kevlar 49 fibres and composites.* Proceedings of 29th National SAMPE Symposium, 1984: 1213-1221.

51. Hearle J.W.S., Lomas B., Cooke W.D. *Tensile Failures* in Atlas of fibre fracture and damage to textiles. Ed. Woodhead Publishing Ltd. 1998: 35-68.

52. Konopasek L., Hearle J.W.S. *The Tensile Fatigue Behavior of para-Oriented Aramid Fibers and Their Fracture Morphology.* Journal of Applied Polymer Science, 1977, **21**: 2791-2815.

53. Brown I.M., Sandreczki T.C., Morgan R.J. *Electron paramagnetic resonance studies of Kevlar 49 fibres: Stress-induced free radicals.* Polymer, 1984, **25**: 759-765.

54. Deteresa S.J., Allen S.R., Farris R.J., Porter S.R. *Compressive and torsional behaviour of Kevlar 49 fibre.* Journal of Materials Science, 1984, **19**(1): 57-72.

55. Andrews M.C., Lu D., Young R.J. *Compressive properties of aramid fibres.* Polymer, 1997, **38**(10): 2379-2399.

56. Lafitte M.H. *Caractérisation de la fibre aramide Kevlar 29: Etude du comportement et des propriétés mécaniques en tension et en torsion*. Thèse de l'École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 1981.

57. Yang H.H. *Aromatic high strength*. Wiley-Interscience. 1989.

58. Ozawa S. *A new approach to high modulus, high tenacity fibers*. Polymer Journal, 1987, **19**(1): 119-125.

59. Shimada K., Mera H., Sasaki N., Aoki A. US Patent 4355151, *Aromatic copolyamide containing 3,4'-diamino diphenylene moiety*. 1982, Teijin Limited: Japan.

60. Blackwell J., Cageao R.A., Biswas A. *X-ray Analysis of the Structure of HM-50 Copolyamide Fibers.* Macromolecules, 1987, **20**: 667-671.

61. Imuro H., Yoshida N. *Differences between HM-50 and PPTA-Aramides*. Proceeding of 25th International Man Made Fibres Congress, Dornbirn, 1986: 1-23.

62. Wu T.M, Blackwell J. *Comparison of the Axial Correlation Lengths and Paracrystalline Distortion for Technora and Kevlar Aromatic Polyamide Fibers.* Macromolecules, 1996, **29**: 5621-5627.

63. Wu T.M., Blackwell J. *Effect of Thermal Annealing on the Structure of Technora and Kevlar Polyamide Fibers.* Journal of Polymer Research, 1997, **4**(1): 25-32.

64. *Teijin, Technora – High Tenacity Fibres*. Sales brochure.

65. Northolt M.G., D.J. Sikkema. *Lyotropic Main Chain Liquid Crystal Polymers*, in *Liquid Crystal Polymers: From Structure to Applications*. Collyer Ed. 1992, Elsevier Apllied Science: London, New-York.

66. Lee K.-G., Barton R., Schultz J.M. *Structure and Property Development in Poly(p-phenylene terephthalamide) During Heat Treatment Under Tension*. Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, 1995, **33**: 1-14.

67. Rao Y., Waddon A.J., Farris R.J. *Structure-property relation in poly(p-terephthalamide) (PPTA) fibers*. Polymer, 2001, **42**: 5937-5946.

68. Alexander, L.E., *X-Ray Diffraction Methods in Polymer Science*. Science and Technology of Materials. 1969, New York, London, Sydney, Toronto: Wiley-Interscience.

69. Hosemann R., Bagchi S.N. *Direct Analysis of Diffraction by Matter*. North-Holland, Amsterdam, Interscience Ed. 1962: 302-315.

70. Barton R. *Paracrystallinity-Modulus Relationships in Kevlar fibers.* Polymeric Materials Science and Engineering. Proceedings of ACS Division of Polymeric Material, 1984, **51**: 376.

71. Hindeleh A.M. *Threshold longitudinal size of paracrystals in Kevlar 49 fibres for securing tensile properties.* Polymer Communications, 1990, **31**(January): 32-35.

72. Hindeleh A.M., Halim N.A., Ziq K.A. *Solid-State Morphology and Mechanical Properties of Kevlar 29 Fiber.* Journal of Macromolecular Science - Physics, 1984. **B23**(3): 289-309.

73. Hindeleh A.M., Hosemann R., Hinrichsen G., Springer H. *Paracrystallinity,microparacrystal size and molecular weight distribution of Kevlar 49 fibres, exposed to elevated temperatures.* Polymer communications, 1990, **31**(May): 205-208.

74. Yoon H.N. *Strength of fibers from wholly aromatic polyesters*. Colloid & Polymer Science, 1990, **268**(3): 230-239.

75. Fukuda H., Chou T.-W. *A probalistic theory of the strength of short-fibre composites with variable fibre length and orientation.* Journal of Materials Science, 1982, **17**: 1003-1011.

76. Termonia Y., Smith P. *Theoretical study of the ultimate mechanical properties of poly(p-phenylene terephthalamide) fibers*. Polymer, 1980, **27**(12): 1845-1849.

77. Zhang H., Chen J., Hao X., Wang S., Feng X., Guo Y. *Effects of solar UV irradiation on the tensile properties and structure of PPD-T fiber*. Polymer Degradation and Stability, 2006, **91**: 2761-2767.

78. Brown I.M., Sandreczki T.C. *Characterization of Kevlar 49 fibers by Electron Paramagnetic Resonance*. Report, Lawrence Livermore National Laboratory, 1982.

79. Mercier J.P., Maréchal E. *Chimie des polymères: synthèses, réactions, degradations*, in *Traité des Matériaux*. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 1993: 393-395.

80. Verdu J. *Vieillissement des plastiques*. AFNOR Technique, Association Française.de. Normalisation Ed., Paris, 1984.

81. Morgan R.J, Pruneda C.O., Butler N., Kong F.-M., Caley L., Moore R.L. *The hydrolytic degradation of Kevlar 49 fibers*. Proceedings of the 29th National SAMPE Symposium, 1984: 891-900.

82. DuPont, *Kevlar® aramid fiber*. Sales brochure.

83. Springer H., Abu Obaid A., Prabawa A.B., Hinrichsen G. *Influence of Hydrolytic and Chemical Treatment on the Mechanical Properties of Aramid and Copolyaramid Fibers*. Textile Research Journal, 1998, **8**(68): 588-594.

84. Gu H. *Tensile behaviour of some high performance filaments after sulphuric acid treatment.* Materials and Design, 2008, **29**(8): 1671-1674.

85. Gu H. *Tensile behaviours of some high performance filaments after NaOH treatment.* Materials and Design, 2008, **29**(10): 1893-1896.

86. Horn M.H., Riewald P.G., Zweben C.H. *Strength and Durability Characteristics of Ropes and Cables from Kevlar Aramid Fibers*. Proceedings of *Oceans'77*, 1977.

87. Blivet J.-C., Garcin P., Hirschauer A., Nancey A., Villard P. *Renforcement par géosynthétiques sur cavités potentielles : exemple de la deviation sud-ouest de Meaux (77).* Proceedings of Rencontres Géosynthétiques, 2006: 281-288.

88. Rao Y., Farris R.J. *Fatigue and creep of high-performance fibers: Deformation mechanics and failure criteria.* International Journal of Fatigue, 2007, **30**(5): 793-799.

89. Lafitte M.H., A.R. Bunsell. *The Creep of Kevlar-29 Fibers.* Polymer Engineering and Science, 1985, **25**(3): 182-187.

90. Chailleux E., Davies P. *Modelling the Non-Linear Viscoelastic and Viscoplastic Behaviour of Aramid Fibre Yarns.* Mechanics of Time-Dependent Materials, 2003, **7**: 291-303.

91. Baltussen J. J. M., Northolt M. G. *The stress and sonic modulus versus strain curve of polymer fibres with yield.* Polymer, 1999, **40**: 6113-6124.

92. Schapery R. A. Nonlinear *Viscoelastic and Viscoplastic Constitutive Equations Based on Thermodynamics*. Mechanics of Time-Dependent Materials, 1997, **1**: 209-240.

93. Lou Y., Schapery R.A. *Viscoelastic characterization of a non-linear fiber-reinforced plastic*. Journal of Composite Materials, 1971, **5**: 208-234.

94. Perzyna P. *Fundamental problems in viscoplasticity*. Advances in Applied Mechanics, 1966, 243-377.

95. Lai J., Bakker A. *An integral constitutive equation for non-linear plasto-viscoelastic bahavior of high-density polyethylene.* Polymer Engineering and Science, 1995; **35**: 1339-1347.

96. Lafitte M.H., Bunsell A.R. *The fatigue behaviour of Kevlar-29 fibres.* Journal of Materials Science, 1982, **17**: 2391-2397.

97. Mower T.M. *Sheave-bending and tensile fatigue of aramid-fiber strength members for communications cables.* International Journal of Fatigue, 2000, **22**: 121-135.

98. Moraes D'Almeida J.R., Hearn D., Bunsell A.R. *Improved Bending Fatigue Life of Kevlar 29 Braid by the Use of an Impregnating Medium.* Polymer Engineering and Science, 1984, **24**(1): 42-47.

99. Petrina P., Leban F., Schelle C. Pappas V., Phoenix L. *Performance of ropes subjected to trolley loads*. Proceedings of Oceans Conference Record (IEEE). 1996, **1**: 321-326.

MATERIAUX & TECHNIQUES EXPERIMENTALES

1. Aoki H., Onogi Y., White J.L., Fellers J.F. *Liquid crystalline aromatic polyamides: characterization and extrusion of blown film and ribbon*. Proceedings of the 37th Annual Technical Conference Society of Plastics Engineers, 1979: 642-645.

2. Aoki H., Onogi Y., White J.L., Fellers J.F. *Characterization and Continuous Extrusion of Isotropic and Anisotropic Poly(p-phenylene Terephthalamide)/Sulfuric Acid Solutions to Form Ribbons and Blown Film.* Polymer Engineering and Science, 1980, **20**(3): 221-229.

3. Arpin M., Strazielle C. *Characterization and conformation of aromatic polyamides: poly(p-phenylene terephthalamide) and poly (p-benzamide) in sumphuric acid.* Polymer, 1977, **18**: 591-598.

4. Saijo K., Arimoto O., Hashimoto T., Fukuda M., Kawai H. *Moisture sorption mechanism of aromatic polyamide fibres: diffusion of moisture into regular Kevlar as observed by time-resolved small-angle X-ray scattering technique.* Polymer, 1994, **35**(3): 496-503.

5. Marcellan A. *Microstructures, micromécanismes et comportement à rupture des fibres PA 66*. Thèse de l'École des Mines de Paris, 2003.

6. Alexander L.E. *X-Ray Diffraction Methods in Polymer Science*. Science and Technology of Materials, Ed. Wiley-Interscience. 1969.

7. Yang H.H. *Kevlar Aramid Fiber*. Ed. John Wiley & Sons. 1993.

8. *Test method for yarn-on-yarn abrasion, CI 1503-00*. 2001, Cordage Institute International standard.

9. Shen L., Liu T., Lv P. *Polishing effect on nanoindentation behavior of nylon 66 and its nanocomposites.* Polymer Testing, 2005, **24**(6): 746-749.

10. Li X., Bhushan B. *A review of nanoindentation continuous stiffness measurement technique and its applications.* Materials Characterization, 2002, **48**(1): 11-36.

11. Oliver W.C., Pharr G.M. *An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments*. Journal of Materials Research, 1992, **7**: 1564-1583.

12. Chailleux E., Davies P. *Modelling the Non-Linear Viscoelastic and Viscoplastic Behaviour of Aramid Fibre Yarns*. Mechanics of Time-Dependent Materials, 2003, **7**: 291-301.

ANNEXE 1

1. Vendramini J., Bas C., Merle G., Boissonnat P., Albérola N.D. *Commingled poly(butlene terephtalate)/unidirectional glass fiber composites: Influence of the process conditions on the microstructure of poly(butylene terephtalate).* Polymer Composites, 2000, **21**: 724-733.

2. Dobb M.G., Robson R.M. *Structural characteristics of aramid fibres variants*. Journal of Materials Science, 1990, **25**(1B): 459-464.

ANNEXE 2

1. Horn M.H., Riewald P.G., Zweben C.H. *Strength and Durability Characteristics of Ropes and Cables from Kevlar Aramid Fibers*. Proceedings of *Oceans'77*, 1977.

2. *Test method for yarn-on-yarn abrasion, CI 1503-00*. 2001, Cordage Institute International standard.

3. Teijin, *Twaron and Technora - strong rope and cable lightweights.* Sales brochure.

Résumé

Les fibres aramides sont des fibres à hautes performances mécaniques utilisées dans les géotextiles pour le renforcement des sols traités ou dans les câbles et cordages à applications maritimes. L'objectif de ce travail consiste à répondre aux problématiques de durabilité posées dans le cadre d'une exposition prolongée en sols alcalins (pH9-pH11) ou dans l'eau de mer, et à améliorer la compréhension des mécanismes de dégradation mis en jeu. Des vieillissements accélérés en laboratoire ont donc été réalisés sur trois types de fibres aramides dans différents milieux.

Dans un premier temps, les fibres ont été caractérisées à l'échelle macromoléculaire, structurale, morphologique et macroscopique. Ainsi, des chutes de résistance mécanique associées principalement à des phénomènes de coupures des chaînes ont été mises en évidence pour les fibres *Twaron 1000* vieillies dans l'eau douce, dans l'eau de mer, à pH9 et à pH11. Cependant, aucune évolution du module de traction n'a été observée dans ces conditions. Cette même approche multi-échelles a mis en évidence la grande stabilité des fibres *Technora T240* dans ces environnements pourtant agressifs. Ensuite, l'étude de l'influence de l'ensimage sur le vieillissement en environnement alcalin révèle que non-seulement la présence d'ensimage permettait de limiter l'abrasion entre les fibres, mais pouvait également jouer un rôle de protection vis-à-vis de l'hydrolyse. Enfin, la comparaison de l'évolution des propriétés mécaniques des fibres aramides et polyesters vieillies en milieu basique a révélé que les fibres *Technora T240* semblent être très bien adaptées au renforcement des sols traités compte-tenu de leur grande stabilité vis-à-vis de l'hydrolyse.

La deuxième partie de ce travail est consacrée à l'étude du comportement viscoélastique et viscoplastique des fibres *Twaron 1000* et *Technora T200w*. Les résultats ont révélé une influence significative de l'eau de mer sur la déformation en fluage-recouvrance, mais l'influence du vieillissement sur ce comportement n'a pas clairement été établie.

Mots-clés : fibres polyaramides, durabilité, hydrolyse, géotextiles, câbles et cordages

Abstract

Aramid fibres are high-performance fibres proposed in geotextiles for treated ground reinforcement and in ropes and cables for marine applications. This work aims at answering the durability issues raised by a prolonged exposure in alkaline grounds (pH9-pH11) or in sea water, and at giving a better insight into the degradation mechanisms. For that purpose, accelerated agings in laboratory have been performed for three types of aramid fibres in different environments.

First, the fibres have been characterized at the macromolecular, structural, morphological and macroscopic scales. Some strength losses mainly associated to chain scissions phenomena have been highlighted for *Twaron 1000* fibres aged in tap water, in sea water, at pH9 and at pH11. However, the tensile modulus remains stable in these conditions. The same multi-scales approach has been adopted for *Technora T240* fibres which appear to be very stable in these aggressive environments. Then, the influence of the finish on the fibres durability has been shown: not only the finish limits the surface abrasion between fibres, but it can protect the fibres towards hydrolysis as well. Finally, the comparison of the mechanical properties evolutions of polyesters and aramid fibres aged in an alkaline environment reveals that the *Technora T240* fibres are well-suited for alkaline ground reinforcement, because of their high stability towards hydrolysis.

The second part of this work is dedicated to the study of viscoelastic and viscoplastic behaviour of *Twaron 1000* and *Technora T200w* fibres. The results indicate a significant influence of sea water immersion on the creep-recovery deformation, but the influence of aging on this behaviour is not obvious.

Keywords: aramid fibres, durability, hydrolysis, geotextiles, cables and ropes