

Comportement au vieillissement de fibres textiles synthétiques composantes de sangles, élingues et cordes toronnées.

C. Angelloz, L. Caramaro, P. Laine, J Vaija

► **To cite this version:**

C. Angelloz, L. Caramaro, P. Laine, J Vaija. Comportement au vieillissement de fibres textiles synthétiques composantes de sangles, élingues et cordes toronnées.. [Rapport de recherche] Notes scientifiques et techniques de l'INRS NS 258, Institut National de Recherche et de Sécurité (INRS). 2005, 35 p., ill., bibliogr. <hal-01420183>

HAL Id: hal-01420183

<https://hal-lara.archives-ouvertes.fr/hal-01420183>

Submitted on 20 Dec 2016

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

**COMPORTEMENT AU VIEILLISSEMENT DE
FIBRES TEXTILES SYNTHETIQUES
COMPOSANTES DE SANGLES, ELINGUES ET
CORDES TORONNEES**

C. ANGELLOZ, L. CARAMARO (Institut Français Textile-Habillement)

P. LAINE (INRS - Département Expertise et Conseil Technique)

J. VAIJA (INRS –Mission Valorisation Information Transfert)

RÉSUMÉ	3
INTRODUCTION	4
1. PRÉSENTATION DES PRODUITS	4
1.1 Les équipements de protection individuelle	4
1.2 Les élingues textiles	5
2. STRUCTURE ET COMPORTEMENT VISCOÉLASTIQUE DES FIBRES SYNTHÉTIQUES	7
2.1 Structure semi-cristalline des fibres synthétiques	7
2.2 Etat amorphe et cristallin des thermoplastiques	7
2.3 Relation entre la structure et les propriétés thermomécaniques des thermoplastiques	8
3. CARACTÉRISTIQUES DU POLYAMIDE (PA), DU POLYÉTHYLÈNE TÉRÉPHTALATE (PET) ET DU POLYPROPYLENE (PP)	9
4. GÉNÉRALITES SUR LE VIEILLISSEMENT DES POLYMÈRES	12
4.1 Caractéristiques du spectre de la lumière	12
4.2 Description du phénomène de vieillissement photochimique des polymères	12
4.2.1 Photo-oxydation et photolyse	12
4.2.2 Paramètres déterminants pour le vieillissement	13
4.2.3 Agents anti-UV	14
4.2.3.1 Absorbants ultraviolets	15
4.2.3.2 Antioxydants	16
4.2.3.3 Oxyde de titane	17
5. TESTS DE VIEILLISSEMENT	17
5.1 Vieillissement naturel	17
5.2 Vieillissement artificiel	18
5.3 Technologie des équipements de vieillissement	20
6. COMPORTEMENT AU VIEILLISSEMENT DU PET, DU PA ET DU PP	21
6.1 Vieillissement du polyéthylène téréphtalate (PET)	21
6.2 Vieillissement du polyamide (PA)	22
6.3 Vieillissement du polypropylène (PP)	27
6.4 Résultats des tests de comparaison de fibres de polyamide, polypropylène et polyéthylène téréphtalate	27
7. INFORMATIONS RECUEILLIES AUPRES DES FABRICANTS ET CONFECTIONNEURS	30
CONCLUSION	34

RÉSUMÉ

Le vieillissement prématuré de polymères synthétiques peut présenter un risque d'accidents. En particulier, les fibres synthétiques en polyester et en polyamide, composantes majeures des équipements de protection individuelle ainsi que des équipements utilisés dans le domaine du levage et de l'arrimage, peuvent être fragilisées par l'exposition conjointe au soleil et aux intempéries. Il en est de même pour les fibres en polypropylène utilisées pour la confection de certaines élingues.

Dans le but de contribuer à l'évaluation des risques liés à l'utilisation de ces équipements, cet article rappelle les propriétés intrinsèques des fibres de polymères utilisés et explique les mécanismes de leur vieillissement ainsi que le rôle des additifs pouvant être utilisés pour les bloquer. Les principes de tests de vieillissement naturel et accéléré, nécessaires pour la caractérisation des produits, sont également décrits. Plusieurs résultats d'études sur le comportement au vieillissement des fibres synthétiques sont cités et commentés afin de donner un aperçu de la problématique.

Mots-clés : Vieillissement naturel - Vieillissement artificiel - Rayonnement ultraviolet - Fibres synthétiques - Polypropylène - Polyester - Polyamide - Equipements de protection individuelle (EPI) - Levage - Arrimage

ABSTRACT

A premature ageing of synthetic polymers can constitute a risk of accidents. In particular, the synthetic polyester and polyamide fibres, major components of personal protective equipments as well as of those used in the field of lifting and stowing, can be weakened by both exposure to sunlight and bad weather. This problem concerns also the polypropylene fibres used to make some slings.

In order to contribute to the evaluation of risks linked to the use of these equipments, this paper reminds the intrinsic properties of the polymer fibres used and explains their ageing mechanisms as well as the role of additives that can be used to stop them. The principles of natural and accelerated ageing tests, necessary for the characterization of the products, are also described. Several results of studies on ageing behaviour of synthetic fibres are cited and commented so as to give a general idea of the problem.

Keywords : Natural ageing - Artificial ageing - UV radiation - Synthetic fibres - Polypropylene - Polyester - Polyamide - Personal protective equipments (PPE) - Lifting - Stowing

INTRODUCTION

Le vieillissement d'un matériau peut être défini comme un processus qui modifie les propriétés physico-chimiques de celui-ci et, pour ce qui concerne la prévention des risques professionnels, le rend finalement dangereux lors de l'utilisation.

Le vieillissement de produits composés de fibres synthétiques est un phénomène très complexe résultant d'une dégradation photochimique, thermique, chimique ou mécanique du matériau ou, le plus souvent, d'une combinaison de celles-ci.

Un vieillissement prématuré présente un risque accru pour les utilisateurs de produits dont la qualité principale est la résistance mécanique et/ou le comportement viscoélastique : d'une part les sangles, les élingues et les cordes toronnées utilisées, dans les équipements de protection individuelle (EPI) et d'autre part, dans le domaine du levage et de l'arrimage des charges.

Afin de pouvoir répondre aux préoccupations des industriels, l'INRS a demandé à l'Institut Français du Textile et de l'Habillement (IFTH) de conduire une étude sur le vieillissement de fibres textiles synthétiques.

L'étude a consisté en une recherche bibliographique et en une enquête réalisée auprès des acteurs industriels. Parmi les facteurs de vieillissement, les effets d'exposition aux radiations ultraviolettes ont notamment été étudiés. Le présent document décrit les résultats de cette étude [1].

1. PRÉSENTATION DES PRODUITS

Les fibres textiles synthétiques sont utilisées dans de nombreux domaines. Cette étude se focalise sur deux familles de produits : les équipements de protection individuelle et les élingues textiles.

1.1 Les équipements de protection individuelle (cf. Figures 1, 2 et 4)

Les textiles synthétiques sont utilisés pour la confection des harnais de protection contre les chutes de hauteur. Les sangles de confection du harnais et les fils de couture ainsi que les longes sont réalisés avec des textiles synthétiques à haute ténacité. Les longes peuvent être en corde toronnée ou en sangle plate. Ces équipements peuvent être exposés au rayonnement solaire pendant des périodes importantes.

Les polymères utilisés pour la fabrication du textile sont le polyester (PET) et le polyamide (PA6 et PA66).



Figure 1 Sauvetage mettant en œuvre des équipements de protection individuelle
Rescue operation making use of personal protective equipments



Figure 2 Harnais de protection contre les chutes de hauteur
Safety harness protecting against falls from a height

1.2 Les élingues textiles

Les élingues plates en sangles tissées ou les élingues rondes et les élingues en cordes toronnées sont constituées de textiles synthétiques. Ces équipements sont très utilisés pour l'élingage des charges car ils sont très souples et légers. Des sangles plates, similaires aux sangles des élingues plates sont également utilisées pour l'arrimage des charges lors de transport par rail ou par route.

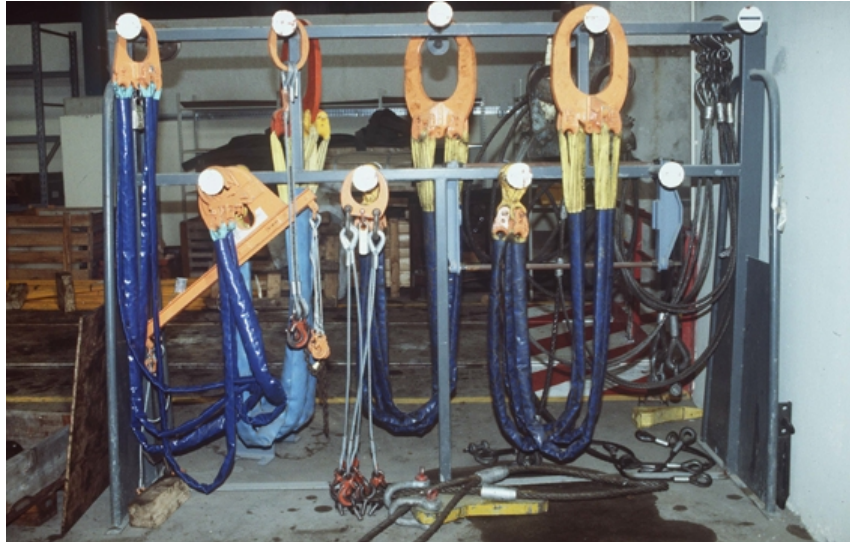


Figure 3 Elingues textiles
Textile slings

Les équipements utilisés à l'extérieur, par exemple sur les chantiers de construction, sont constamment exposés au rayonnement solaire (cf. Figure 3).

Pour ce type d'équipements, les fibres utilisées sont soit le polyester (PET) soit le polyamide (PA6 et PA66) soit le polypropylène (PP).



Figure 4 Utilisation des équipements de protection individuelle (EPI) sur un chantier de construction

Use of personal protective equipments (PPE) on a building site

2. STRUCTURE ET COMPORTEMENT VISCOÉLASTIQUE DES FIBRES SYNTHÉTIQUES

Afin de mieux comprendre les caractéristiques de différents produits, il est utile de rappeler quelques notions de base sur les principales fibres synthétiques, leur structure ainsi que leurs comportements mécanique et thermique.

2.1 Structure semi-cristalline des fibres synthétiques

Ce type de structure s'applique aux fils standards (polyamide, polyester et polypropylène) utilisés dans la fabrication des produits cités précédemment.

2.2 Etat amorphe et cristallin des thermoplastiques

Le comportement des polymères à l'état solide résulte de deux formes d'organisation que peuvent adopter les chaînes macromoléculaires, à savoir celles du cristal et du verre. Dans le cristal, les chaînes de polymères sont organisées selon un ordre précis tandis que dans le verre, les chaînes macromoléculaires sont désorganisées, à l'état amorphe. Tous les polymères ne se prêtent pas à la cristallisation : seules les chaînes caractérisées par une structure régulière et symétrique ou celles porteuses de groupes capables d'interactions moléculaires fortes (liaison hydrogène) sont enclines à former des zones cristallines.

Dans un polymère semi-cristallin, les cristallites jouxtent des régions amorphes non cristallisées. La proportion volumique de ces lamelles cristallines peut être très élevée dans des polymères hautement réguliers tels que le polypropylène isotactique, et très faible, voire négligeable, dans des polymères ne présentant pas une grande régularité de configuration. Cette proportion de cristallites définit le taux de cristallinité du matériau. Il est influencé par la structure moléculaire du polymère mais également par les traitements thermiques qu'il a subis (cf. Figure 5).

Dans un fil synthétique, l'organisation du polymère, caractérisée par :

- la quantité et la taille des cristallites,
- l'état d'orientation des macromolécules dans les zones amorphes,

dépend des conditions de fabrication des fils : vitesse de filage, température le long du chemin de filage, tension, traitements thermiques complémentaires. Des techniques d'analyse physique, comme les rayons X par exemple, permettent de mesurer les caractéristiques structurales du matériau. Les valeurs de ces caractéristiques sont fondamentales pour définir les propriétés d'un fil textile.

Les macromolécules situées dans les zones dites amorphes, relativement peu liées entre elles, elles vont avoir tendance à retrouver une structure pelotonnée thermodynamiquement stable sous l'action de la chaleur (retrait thermique).

Les zones amorphes sont caractérisées par la température de transition vitreuse (T_g) et les zones cristallines par la température de fusion (T_f).

SCHEMA DE STRUCTURE SEMI-CRISTALLINE DANS UN FILAMENT

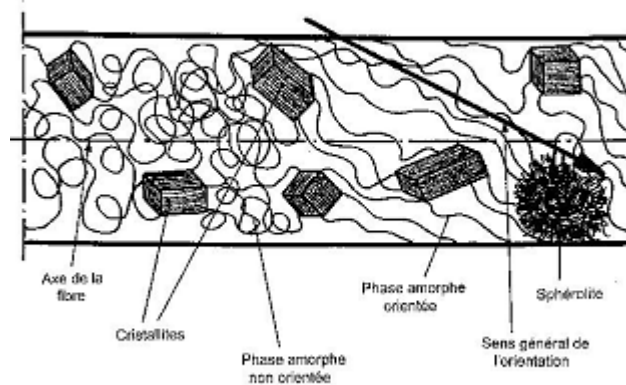


Figure 5 Structure semi-cristalline d'une fibre
Semi-crystalline structure of a fibre

2.3 Relations entre la structure et les propriétés thermomécaniques des thermo-plastiques

Si l'étude des polymères à l'état liquide est importante pour leur mise en forme, la connaissance des propriétés à l'état solide est essentielle pour pouvoir les utiliser comme matériaux.

A une température suffisamment basse, tout échantillon polymère est rigide et dur et se déforme de façon essentiellement élastique dans la limite des faibles déformations, indépendamment du type d'organisation des chaînes : totalement amorphe ou semi-cristalline. A mesure que la température s'élève, le polymère a tendance à se comporter comme un matériau viscoélastique, avec les caractéristiques d'un liquide visqueux et d'un solide élastique. A ce stade, les propriétés mécaniques, et en particulier le module d'élasticité, dépendent de la durée d'application de la contrainte et de la température. Deux phénomènes caractéristiques peuvent se manifester :

- la relaxation, qui correspond à la diminution de la contrainte nécessaire pour maintenir une déformation constante dans le temps ;
- le fluage, qui traduit l'augmentation de la déformation à contrainte constante.

Quatre régions peuvent être distinguées au cours de l'étude des propriétés viscoélastiques d'un polymère en fonction de la température (cf. Figure 6) :

La première région correspond à l'état vitreux solide. Le module d'élasticité est de l'ordre de 3.10^9 Pa, indépendamment de la nature chimique du polymère. Les mouvements portent sur des distances très courtes et se limitent à la vibration, éventuellement à la rotation d'éléments locaux de la chaîne.

La deuxième région est celle de la transition vitreuse (on définit souvent une température de transition vitreuse T_g alors qu'il s'agit d'une plage). Le module G' décroît d'un facteur 10^3 pour une variation de 10 à 30°C selon les polymères. La région de la transition vitreuse peut être définie comme celle où des mouvements sur des longues distances apparaissent (« fusion » des zones amorphes).

La troisième région est celle du plateau caoutchouteux. Le polymère présente le comportement typique du caoutchouc. Le module d'élasticité prend des valeurs de l'ordre de $2 \cdot 10^6$ Pa et le plateau est d'autant plus étendu que les chaînes sont longues. Si le polymère est réticulé, le plateau peut s'étendre sur une grande plage de température.

La quatrième région est celle de l'écoulement après fusion. L'énergie fournie permet aux chaînes de serpenter au travers des enchevêtrements et de s'écouler.

La connaissance des caractéristiques thermiques T_g (température de transition vitreuse) et T_f (température de fusion) est donc essentielle. Elles permettent d'expliquer l'évolution du comportement mécanique des fibres en fonction de la température.

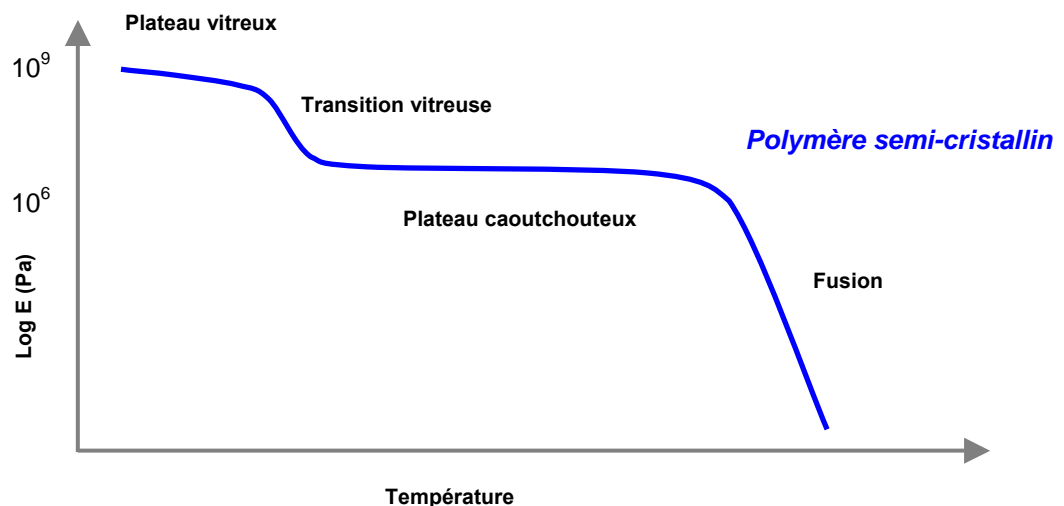


Figure 6 Variation du module de relaxation (E) en fonction de la température pour un polymère thermoplastique semi-cristallin

Variation of the relaxation module (E) in function of temperature for a semi-crystalline thermoplastic polymer

3. CARACTÉRISTIQUES DES FIBRES EN POLYAMIDE (PA), EN POLYÉTHYLÈNE TÉRÉPHTALATE (PET) ET EN POLYPROPYLENE (PP)

Ce sont les polyamides (PA6 et PA6.6) qui sont le plus couramment utilisés pour la fabrication des EPI. Les sangles ou élingues employées pour le levage ou l'arrimage sont confectionnées avec des matériaux à base de polyéthylène téréphtalate (PET, appartenant à la famille des polyesters), de polyamides et de polypropylène (PP).

Les fibres sont produites par extrusion - filage voie fondue. Le polymère sous forme de granulés est introduit dans une extrudeuse constituée d'un fourreau dans lequel une vis tourne, permettant l'entraînement de la matière. L'ensemble est chauffé afin de faire fondre le polymère et d'assurer l'homogénéisation et la mise sous pression du matériau. En bout de vis, le polymère fondu passe dans une pompe afin de réguler le débit du flux puis à travers une filière. Les filaments sont alors refroidis et étirés par un système de deux godets. C'est lors de cette étape d'étirage que le filament acquiert sa résistance mécanique grâce à l'orientation des chaînes macromoléculaires dans le sens de la fibre.

Les fils utilisés pour la fabrication des sangles de levage, d'arrimage et des équipements anti-chute sont à haute ténacité. La ténacité d'un fil est la force maximum obtenue lors de l'essai de traction rapportée à sa masse linéique, son titre. La masse par unité de longueur d'un fil s'exprime en tex ou dtex avec :

- tex : masse en grammes de 1.000 mètres de fil,
- dtex : masse en grammes de 10.000 mètres de fil,

tandis que la ténacité est donnée en N/tex. Pour un même matériau, cette caractéristique varie selon les conditions d'élaboration du fil et les applications visées. Une haute ténacité se définit dans la gamme de valeurs la plus élevée pour un polymère donné.

Le Tableau I [1] donne un résumé des propriétés intrinsèques des fibres de polyester, polypropylène et polyamide à haute ténacité.

TABLEAU I Comparaison des propriétés intrinsèques de fibres de haute ténacité à base de polypropylène, polyéthylène téréphtalate et polyamide

Polymère	Masse volumique (kg/dm ³)	Reprise d'humidité (%)	Ténacité à sec (N/tex)	Allongement à la rupture à sec (%)	Module d'élasticité à sec (N/tex)	Température de transition vitreuse (°C)	Température de ramollissement (°C)	Température de fusion (°C)	Propriétés chimiques	Autres propriétés, remarques
POLY-PROPYLÈNE	0,91	0,05	0,70 - 0,95	8 - 10	4 - 8	-10	125	160 - 165	Aucune action des acides et des bases. Faible action des solvants chlorés. Insoluble à froid dans tous les solvants.	Fibre légère, insensible à l'humidité. Faible allongement à la rupture. Mécaniquement très résistante. Tenue modérée en température. Chimiquement pratiquement inerte. Faible résistance aux ultraviolets.
POLYETHYLÈNE TÉRÉPHTALATE (POLYESTER)	1,38	0,4	0,73 - 0,83	11 - 14	1,1 - 1,95	80	220	260	Bonne résistance aux acides et aux bases. Pas d'attaque à froid par les solvants.	Fibre absorbant très peu d'eau, mais sensible à l'hydrolyse. Faible allongement à la rupture. Mécaniquement très résistante. Bonne résistance thermique. Peu inflammable. Chimiquement très résistante. Bonne résistance aux ultraviolets.
POLYAMIDE 6.6	1,14	4,3	0,72 - 0,82	13 - 20	2,9 - 3,9	50	230	255	Acides minérales sans action aux concentrations habituelles. Pas de dégradation par les acides formique et acétique concentrés. Pas d'action des bases. Aucun effet occasionné par la plupart des solvants.	Fibre hydrophile. Allongement à la rupture plus important que celui des autres fibres présentées. Résistance à l'abrasion nettement supérieure à celle des autres fibres présentées. Bonne stabilité thermique. Chimiquement très résistante. Stabilité aux ultraviolets moyenne.

4. GÉNÉRALITÉS SUR LE VIEILLISSEMENT PHOTOCHIMIQUE DES POLYMÈRES

4.1 Caractéristiques du spectre de la lumière

Le facteur prépondérant dans le processus de vieillissement est souvent l'exposition au soleil, en particulier aux radiations ultraviolettes.

Le rayonnement ultraviolet à des longueurs d'onde entre 280 et 400 nm ne représente que 6 % de l'intensité totale du spectre solaire à la surface de la terre. Cependant, dans la région ultraviolette, l'énergie des photons est du même ordre de grandeur que l'énergie d'une liaison chimique.

4.2 Description du phénomène de vieillissement photochimique

4.2.1 Photo-oxydation et photolyse

Lorsque les produits à base de polymères sont exposés au rayonnement ultraviolet, ils peuvent se dégrader en raison de l'absorption de l'énergie lumineuse par des groupes chimiques présents, soit dans le polymère même, soit dans ses additifs ou ses impuretés.

Cette absorption peut provoquer une photolyse qui correspond à la rupture des liaisons chimiques et à la création de radicaux libres. La longueur d'onde à partir de laquelle ce phénomène est observé dépend de la structure chimique du polymère (polypropylène : 330 nm, polyamide : 340 nm, polyéthylène téréphtalate : 310 nm) [1]. La photolyse peut déclencher un processus de photo-oxydation de nature radicalaire, en chaîne.

Schématiquement, ce dernier peut être décrit de façon suivante [2, 3] :

Lors de l'amorçage du processus, des radicaux primaires R^\bullet (R désignant un élément d'une chaîne de polymère, d'un additif ou d'une impureté) apparaissent notamment par photolyse ou par voie thermique.

Lors de la propagation de la réaction en chaîne, les radicaux primaires R^\bullet réagissent avec de l'oxygène pour donner des radicaux de forme RO_2^\bullet qui s'attaquent aux groupes chimiques contenant des atomes d'hydrogène pour former des composés tels que des hydroxyperoxydes $ROOH$ très réactifs et instables.

Le processus de photo-oxydation se poursuit grâce à la formation des radicaux primaires R^\bullet lors de l'amorçage et au cours de la propagation, et à la décomposition des hydroxyperoxydes par photolyse en radicaux de forme RO^\bullet et en radicaux hydroxyle OH^\bullet .

La photo-oxydation est le processus de dégradation photochimique le plus important. Il existe assez peu de cas où des mécanismes photolytiques purs, en atmosphère neutre, altèrent de façon importante les propriétés de polymères [2, 3].

4.2.2 Paramètres déterminants pour le vieillissement

La vitesse de dégradation des polymères est déterminée par différents paramètres tels que :

- la température,
- la pureté du polymère,
- l'épaisseur ou la section du matériau,
- la présence d'agents matifiants,
- la présence d'agents anti-UV.

La progression de dégradation dépend notamment de la perméabilité du polymère à l'oxygène : elle est très faible dans les parties cristallines, faible dans les parties vitreuses et élevée dans les parties caoutchoutiques [2, 3]. D'une manière générale, la dégradation se manifeste dans un premier temps sur la surface directement soumise à l'action du rayonnement et de l'oxygène. Dans le cas des fibres textiles, le rapport surface/volume étant élevé, le phénomène de dégradation est très important. De plus, l'efficacité d'un agent anti-UV déposé à la surface du produit peut être considérablement diminuée par son extraction lors du lavage. L'emploi de stabilisant de faible masse moléculaire conduit à son appauvrissement rapide en surface. Il est préférable d'utiliser des composés de masse moléculaire plus élevée qui sont plus difficilement extractibles du produit.

Pour mettre en évidence l'effet de la section de la fibre sur la vitesse de dégradation, des mesures de stabilité de la teinte ont été effectuées avec des fibres normales et avec des microfibrilles de polyéthylène téréphtalate. Les résultats sont présentés dans le Tableau II [4].

Pour évaluer la dégradation de la teinte, on effectue une comparaison de l'échantillon étudié avec un textile de référence exposé dans des conditions similaires. La mesure est réalisée à l'aide de l'échelle des gris. La valeur indiquée permet de quantifier la solidité de la teinte. Ainsi, plus cette valeur est faible, plus la teinte est dégradée.

TABLEAU II Stabilité de la teinture de fibres PET en fonction de leur section et de la présence d'un absorbeur ultraviolet [4]

Dyefastness of PET fibres in function of their section and of the presence of a UV absorbent

	Dégradation de la teinte (diminution de la valeur)	
TEST	PET NORMAL 5.6 dtex Absorbeur UV : 2 %	PET MICROFIBRE 0.76 dtex Absorbeur UV : 4 %
ISO* Sans absorbeur UV Avec absorbeur UV	7 - 8 7 - 8	7 7 - 8
FAKRA* Sans absorbeur UV Avec absorbeur UV	3 - 4 4 - 5	1 - 2 2 - 3
SAE* Sans absorbeur UV Avec absorbeur UV	3 4	1 - 2 2 - 3

* pour les conditions de tests, voir Tableau III

4.2.3 Agents anti-UV

Différents types de composants peuvent être utilisés pour stabiliser les polymères face au rayonnement ultraviolet. Ces agents agissent à différents stades du processus de vieillissement.

La photoprotection peut être assurée par des

- **absorbeurs ultraviolets**, composés stables fortement absorbants dans l'ultraviolet ;
- **antioxydants**, composés n'absorbant pas la lumière solaire et ne pouvant pas jouer le rôle d'inhibiteurs (voir ci-dessous). Ils assurent une bonne protection des polymères sensibles à l'oxydation. C'est le cas des inhibiteurs radicalaires tels que les amines à empêchement stérique appelées AES ou HALS (*hindered amine light stabilizer*) ;
- **pigments** absorbants ou fortement réfléchissants dans l'ultraviolet. C'est le cas des noirs de carbone, qui sont de bons antioxydants et qui présentent également une forte absorption dans l'ultraviolet, ce qui les rend particulièrement intéressants quand la coloration noire est possible. Les oxydes de titane sont des absorbeurs ultraviolets efficaces, mais ils induisent l'oxydation des milieux dans lesquels ils sont dispersés, provoquant la destruction superficielle des surfaces exposées à la lumière (photolyse) ;
- **inhibiteurs**, substances organiques capables de désactiver les états excités électroniques créés par les radiations ultraviolettes. Les principaux composés de

ce type sont des complexes de nickel mais leur innocuité, et donc leur utilisation, ont été mises en cause.

La plupart des agents stabilisants peuvent être introduits dans le bain de teinture avec le colorant. Cependant, le colorant doit être choisi avec attention pour avoir une stabilité maximum vis-à-vis des phénomènes photochimiques.

4.2.3.1 Absorbeurs ultraviolets

Les absorbeurs ultraviolets sont des composés organiques ou inorganiques ayant la capacité d'absorber sélectivement les radiations ultraviolettes de la lumière solaire (280-400 nm). L'énergie nocive du rayonnement ultraviolet est absorbée par ces composés et restituée sous forme de chaleur. Par contre, ces composés n'absorbent pas la lumière dans le domaine visible : ce sont des matériaux transparents.

L'addition de ces agents améliore la stabilité à la lumière du polymère mais également celle des colorants introduits. De plus, ils ralentissent le jaunissement. Pour obtenir un effet protecteur optimal de ces agents, généralement introduits dans le bain de teinture, il faut qu'ils aient une bonne dispersion moléculaire.

Les produits chimiques utilisés industriellement dans les procédés textiles sont des dérivés de trois composés de base :

- hydroxybenzophénone,
- hydroxyphenylbenzotriazole,
- hydroxyphenyltriazine.

Ces composés sont insolubles dans l'eau. Cependant, pour les trois structures chimiques indiquées, l'introduction d'un groupement sulfate sur les cycles aromatiques présents rend le produit soluble. Dans le cas du polyester, des structures insolubles sont utilisées. Par contre, pour le polyamide, les composés employés sont solubles dans l'eau.

Concernant les conditions d'utilisation des agents anti-UV, il faut noter, qu'après teinture, les textiles subissent un traitement afin de fixer les colorants aux fibres. Cette opération est réalisée, soit par la vapeur (vaporisation), soit par l'air chaud et sec (thermofixation). Elle est adaptée à la classe du colorant et à la nature de la fibre. Ainsi, les colorants dispersés ou plastosolubles sont fixés par dissolution à chaud dans la fibre. Les colorants pigmentaires sont fixés par polymérisation du liant en chaleur sèche. Le pigment n'étant pas fixé dans la fibre, c'est le film du liant, obtenu au cours du traitement thermique, qui détermine la solidité.

Les composés appartenant à la famille des benzophénones ont une résistance modérée à la sublimation, ce qui nécessite de les utiliser en « batch » sous conditions de post-fixation douces. Par contre, les composés dérivés des benzotriazoles de masse molaire plus élevée présentent moins de problèmes. Le produit Cibafast LF, de la famille des benzotriazoles, est utilisé depuis plus de 25 ans avec de bons résultats en combinaison avec des colorants dispersés. Les dérivés des benzophénones sont apparus plus récemment. Ces produits ne peuvent être thermofixés car leur faible énergie de surface entraîne une mauvaise pénétration du composé dans la fibre.

Introduite sur le marché il y a 15 ans, la famille des triazines avec le Cibafast 4546 constitue la deuxième génération d'absorbeurs ultraviolets. Ces produits de haute énergie ont une excellente résistance à la sublimation. Ils peuvent être employés dans toutes les opérations des procédés habituels comme la thermofixation. De plus, la première génération d'absorbeurs ultraviolets se caractérise par une légère absorption dans les faibles longueurs d'ondes du domaine visible entraînant une faible coloration jaune. En revanche, la dernière génération n'absorbe pas dans le visible et ne présente donc aucun effet de coloration. Une description de ces absorbeurs ultraviolets utilisés dans le secteur textile est présentée dans les articles [4, 5, 6 et 7].

4.2.3.2 Antioxydants

Parmi les composés jouant le rôle d'antioxydant, il a été constaté que certains ions métalliques introduits en faible quantité ont une bonne efficacité. Ainsi, l'ajout de 50 ppm d'ions Mn^{2+} dans le polyamide avant le filage peut améliorer la tenue à la lumière jusqu'à des températures de 40-50°C. Pour protéger les fibres de polyamide à usage technique, on utilise des ions Cu^+ . Les ions métalliques sont introduits en faible quantité, moins de 75 mg d'ions Cu^{2+} par kilogramme de fibre.

Les phénols et amines à empêchement stérique (AES ou HALS) sont des antioxydants efficaces [4] et de bons stabilisants jusqu'à 130°C [8]. Il existe des composés HALS de faible masse molaire qui migrent de l'intérieur du produit polymère à la surface et renouvellent ainsi en permanence sa protection. Ils ne peuvent être utilisés efficacement que pour des pièces épaisses [8].

4.2.3.3 Oxyde de titane

Cette charge est couramment utilisée dans les fibres textiles afin de leur conférer un aspect mat et structurer la surface pour obtenir une friction contrôlée. Cependant, compte tenu de la sensibilité du procédé de production des fibres synthétiques au phénomène d'abrasion, seule la forme anatase du TiO_2 , moins agressive, est utilisée pour cette application. De plus, comme le TiO_2 non stœchiométrique (semi-conducteur) est sensible à la lumière et absorbe les radiations ultraviolettes, il entraîne la création de radicaux dans la chaîne polymère et donc la dégradation du matériau par rupture des liaisons covalentes. Compte tenu de ce phénomène, les pigments anatase modernes utilisés dans les fibres polyamide sont chimiquement modifiés pour minimiser ces effets indésirables. Ainsi, le TiO_2 est optimisé par un procédé en trois étapes [9] :

- dopage des cristaux de TiO_2 afin de créer des radicaux à la surface des particules,
- dépôt d'une barrière inorganique à la surface des particules,
- fixation d'ions Mn^{2+} à la surface des particules.

Les ions Mn^{2+} jouent le rôle d'inhibiteur lors des interactions entre le matériau et les radiations ultraviolettes.

La stabilité des fibres PA peut être augmentée selon deux méthodes [9] :

- stabilisation de la fibre pendant la formation du polymère,
- stabilisation du tissu lors d'un traitement final en surface.

La première méthode assure une meilleure immobilisation du composé actif au cœur du matériau. De plus, une distribution optimale du pigment à l'intérieur du polymère permet une stabilisation à la lumière plus efficace.

5. TESTS DE VIEILLISSEMENT

Les tests de vieillissement des matériaux peuvent être réalisés, soit à l'exposition directe au soleil, soit en conditions d'exposition artificielle.

5.1 Vieillissement naturel

Le seul site sur le territoire français dédié aux tests de vieillissement en conditions naturelles est situé à Sanary-sur-Mer et appartient à la société ATLAS. Ce site bénéficie de conditions climatiques parmi les plus sévères que l'on puisse trouver en Europe : 2.900 heures de soleil par an - irradiation totale selon une orientation sud à 45° de 5.500 MJ/m^2 , température moyenne de 13°C et humidité relative moyenne de 76 %. Il est reconnu comme une référence pour les essais de durabilité des matériaux. Les autres

principaux sites de la société ATLAS se trouvent à Miami (Floride - climat subtropical chaud et humide), Phoenix (Arizona - climat semi-désertique chaud et sec) et Hoek Van Holland (milieu marin pollué). Les essais sont réalisés en plaçant les échantillons sur des racks normalisés et en assurant un suivi du vieillissement par mesure instrumentale ou inspection visuelle (état de surface, notamment l'érosion de la couche superficielle, évaluation par rapport à l'échelle des gris).

Les constructeurs automobiles réalisent fréquemment des essais statiques sur le site de Sanary pour valider des matériaux. Les tests durent habituellement 2 ans (environ 2.500 h) en exposition sud à 45°. Quant à l'interprétation des résultats, la société RENAULT considère qu'une bonne tenue du matériau dans ces conditions permet de garantir 5 à 6 ans d'utilisation normale [8].

Les essais de vieillissement en lumière naturelle sont par définition très longs et difficilement comparables car les conditions d'essais ne peuvent pas être contrôlées. Par conséquent, des méthodes et des équipements de tests en condition d'exposition artificielle ont été développés.

De même, des tests de vieillissement naturel par le soleil, mais en condition accélérée, ont également été mis en place. Ces essais, dénommés EMMA et EMMAQUA, utilisent un ensemble de miroirs (10, 20 voire 50) pour concentrer la lumière solaire sur l'échantillon. Néanmoins, la corrélation entre le vieillissement naturel et ce test est délicate à établir [8].

5.2 Vieillissement artificiel

Afin d'obtenir rapidement des informations sur le comportement des matériaux, il existe des appareils spécifiques permettant de réaliser des vieillissements accélérés. Cependant, le spectre lumineux des lampes utilisées diffère du spectre solaire. Par conséquent, la corrélation entre les essais en conditions artificielle et naturelle n'est pas toujours facile à déterminer.

Les tests de vieillissement en condition artificielle sont réalisés principalement selon trois méthodes référencées :

- ISO 105 B02/B04,
- DIN 75202,
- SAE J 1885.

Les conditions appliquées pour ces tests sont décrites dans le Tableau III [4].

**TABLEAU III Conditions normalisées de tests de vieillissement artificiel [4]
Standardized conditions of artificial ageing tests**

	ISO 105	DIN 75202 Test Fakra	SAE J 1885 Méthode US
Source de lumière	Xénon	Xénon	Xénon
Gamme UV nm	> 310 – 320	> 310	> 300
T °C corps noir	45	100 – 115	89
T °C échantillon	30	45 – 65	63
Humidité relative %	60	20	50

Le test ISO 105 B02/B04 est le plus couramment employé dans le secteur textile. Il est habituellement réalisé avec un équipement de type Xenotest décrit ci-dessous.

Le test DIN 75202 est réalisé selon des conditions de vieillissement définies par le Comité de normalisation du secteur automobile allemand FAKRA. Ce comité fait partie de l'Association de l'Industrie Automobile Allemande (VDA – Verband der Automobilindustrie) regroupant les constructeurs et leurs fournisseurs. Le comité FAKRA s'occupe de la mise en place des normes sur les terminologies, des tests et du dimensionnement des structures et des équipements des véhicules (www.vda.de). Le test DIN 75202 réalise une simulation des conditions dans une voiture et est donc une référence pour les produits textiles destinés à ce type d'équipements.

Une comparaison des tests ISO 105 B02/B04 et DIN 75202 [10] indique que :

- le test ISO 105 - B02/04 spécifie une intensité de radiation de 42 W/m² dans la région de 300 à 400 nm. Par contre, cet essai ne précise pas la température de l'échantillon, indiquant uniquement que la température du corps noir ne doit pas dépasser 50°C. Ce test est réalisé dans une chambre où la lumière est la seule source de chaleur ;
- le test DIN 75202 est réalisé avec une intensité de radiation entre 300 et 400 nm de 47 W/m². La chambre est chauffée à 65°C, ce qui correspond à une température du capteur standard noir de 100°C.

Le troisième test référencé SAE J 1885 correspond à une méthode appliquée aux Etats-Unis.

Une comparaison entre des essais effectués sur PES en laboratoire, en milieu naturel (Floride, Arizona et Afrique du Sud) et à l'intérieur d'une voiture, mettent en évidence que la méthode DIN 75202 est une bonne simulation du vieillissement naturel [11].

5.3 Technologie des équipements

Une description des technologies existantes est réalisée sur le site Internet du fournisseur principal d'équipements ATLAS (www.atlas-mts.com).

Les différents dispositifs pour effectuer ces tests sont :

- la lampe à arc au xénon,
- la lampe ultraviolette fluorescente,
- la lampe à arc au carbone,
- la lampe à halogénure de métal.

En ce qui concerne les lampes à arc au xénon, le premier équipement a été développé en 1954 (Xenotest 150). Ce dispositif, lorsqu'il est correctement filtré, simule les radiations ultraviolettes et visibles de la lumière solaire de manière plus satisfaisante que les autres sources artificielles. La lumière est obtenue à partir d'un gaz circulant dans un tube en quartz scellé. Il existe deux systèmes de refroidissement de la lampe qui ne présentent pas de différence significative de spectre. Ainsi, les lampes à arc au xénon peuvent être équipées d'un système de refroidissement à l'eau. C'est le cas des appareils de la série « Xénon Weather Ometer WOM » (Ci3000+, Ci4000, Ci5000). Les lampes peuvent également être équipées d'un système de refroidissement à air, comme les dispositifs de la série « Xénotest » (Alpha - Beta - 150S+).

Les lampes ultraviolettes fluorescentes sont utiles pour faire des tests comparatifs entre les matériaux. Par contre, l'extrapolation de ces résultats, pour connaître la perte de résistance au vieillissement naturel, n'est pas possible.

La lampe à arc au carbone a été le premier instrument développé en 1919 pour tester la durabilité des matériaux à la lumière. Cependant, le spectre d'émission dans le domaine ultraviolet est assez différent de celui de la lumière naturelle. La lampe à arc au carbone présente :

- deux bandes d'émission fortes à 358 et 386 nm,
- une faible émission en dessous de 310 nm.

Par conséquent, cette lampe aura un effet beaucoup plus faible que la lumière de soleil sur les matériaux absorbant les radiations dont la longueur d'onde est inférieure à 310 nm. Par contre, elle dégradera plus que la lumière du soleil des matériaux absorbant le rayonnement aux longueurs d'ondes élevées, de l'ordre de 350 nm et plus. Il en résulte des difficultés d'interprétation des résultats. Ces lampes sont maintenant remplacées par des lampes à arc au xénon.

Les lampes à halogénure de métal fournissent une distribution spectrale proche de l'exposition solaire. Ce dispositif est utilisé dans les chambres climatiques de simulation dans le secteur automobile, défini par la norme DIN 75220.

Le laboratoire de Photochimie de l'Université Blaise Pascal de Clermont-Ferrand et le Centre National d'Evaluation de Photoprotection (CNEP) ont développé un appareil pour suivre le photo-vieillessement des matériaux. Ce laboratoire est spécialisé dans l'étude des mécanismes de photo-transformation des polymères. L'équipement, dénommé SEPAP 12/24, permet d'effectuer des essais accélérés avec une source d'éclairage constituée de lampes à arc à vapeur de mercure avec une enveloppe en borosilicate. La lumière émise a un rayonnement intense dans la gamme de longueur d'onde de 290 à 450 nm. Il existe deux versions pour des essais en conditions anhydres ou aqueuses. Une description de l'enceinte SEPAP est présentée sur le site internet <http://www.cnep-ubp.com/>.

Une étude de comparaison entre un test de vieillissement naturel sur le site de Sanary et un test artificiel en enceinte SEPAP a mis en évidence qu'après deux ans dans des conditions naturelles, le taux en produits stabilisants des échantillons n'a diminué qu'à la surface du produit (jusqu'à 300 µm de profondeur) tandis qu'en enceinte, le phénomène se produit beaucoup plus en profondeur [8].

6. COMPORTEMENT AU VIEILLISSEMENT DES FIBRES DE POLYÉTHYLÈNE TÉRÉPHTALATE, POLYAMIDE ET POLYPROPYLENE

L'exposition à la lumière des textiles entraîne une évolution de ses propriétés. Ce phénomène affecte notamment les caractéristiques mécaniques de la fibre, paramètre le plus important pour les sangles de levage, d'arrimage et d'EPI. Une quantification de cette diminution de résistance mécanique est présentée dans la suite de ce document à partir de données rassemblées dans la littérature. La résistance mécanique d'un textile est déterminée à partir de la force mesurée lors de la rupture de l'échantillon au cours d'un essai de traction.

6.1 Vieillessement du polyéthylène téréphtalate (PET)

Ce polyester présente une bonne résistance au vieillissement. En effet, par rapport aux autres fibres textiles, le PET est extrêmement robuste vis-à-vis de la chaleur, de la lumière et de l'humidité. Malgré tout, il présente une sensibilité importante aux courtes longueurs d'onde du rayonnement solaire. D'après le spectre de transmission de ces fibres, on observe [5] :

- une faible absorption dans la région de 325 à 390 nm causée par la présence de l'oxyde de titane (pour donner un aspect mat à la fibre) ;
- une forte absorption en dessous de 325 nm, phénomène lié à la présence du groupement aromatique de la chaîne. Bien que cette fraction de la lumière soit très faible, seulement 0,5 % de la radiation, elle est très énergétique.

Un test de vieillissement en condition naturelle réalisé en Floride avec une durée d'exposition d'un an [5] met en évidence une diminution de la résistance mécanique :

- 85 % en exposition directe,
- 25 % en exposition derrière une vitre.

De même, le Tableau IV met en évidence qu'un tricot en PET teint ayant subi 5 et 10 cycles d'exposition selon le test FAKRA conserve respectivement 65 et 50 % de sa résistance mécanique initiale. L'incorporation d'un absorbeur ultraviolet de type triazine améliore la résistance d'environ 20 %. Ces résultats sont présentés avec différentes teintures de plus en plus intenses [5].

La stabilité à la lumière du PET est très significativement améliorée par l'utilisation d'absorbeurs ultraviolets. Parmi les différents agents anti-UV de cette famille, ceux utilisés pour le PET sont insolubles dans l'eau. Dans le cas du PET, les absorbeurs ultraviolets sont efficaces pour des longueurs d'onde supérieures à 320 nm. En dessous de 310 nm, l'absorption intrinsèque du matériau est trop importante.

TABLEAU IV Stabilité des fibres PET en fonction de leur couleur et de la présence ou non d'un absorbeur ultraviolet [5]

PET fibre stability in function of their colour and the presence of a UV absorbent

Couleur	Résistance résiduelle en traction (%)	
	FAKRA 5 cycles	FAKRA 10 cycles
<u>Gris</u> Sans absorbeur UV Avec absorbeur UV	66 81	48 65
<u>Beige</u> Sans absorbeur UV Avec absorbeur UV	63 81	47 63
<u>Bleu</u> Sans absorbeur UV Avec absorbeur UV	64 81	50 64
<u>Bordeaux</u> Sans absorbeur UV Avec absorbeur UV	70 85	49 68

6.2 Vieillessement du polyamide (PA)

Le polyamide est nettement plus affecté par les phénomènes photochimiques et thermiques que le polyester. Les radiations ultraviolettes absorbées conduisent à une réaction photochimique avec l'oxygène et l'humidité et à la formation de radicaux hydroxyle entraînant la dégradation de la chaîne moléculaire. En présence d'air et de lumière, la photo-oxydation est le mécanisme de dégradation le plus important. L'excitation de la

chaîne polyamide par la radiation aux longueurs d'onde inférieures à 340 nm entraîne une rupture du groupement chimique NH-CO. Les radiations aux longueurs d'onde supérieures à 340 nm sont à l'origine d'un processus de dégradation différent, lié à la formation des radicaux à partir des groupes méthylène du polymère [12, 13].

Pour stabiliser le polyamide, il est possible d'utiliser des absorbeurs ultraviolets solubles dans l'eau. Ils ne protègent cependant ce polymère qu'en dessous de 40-50°C. A une température plus élevée, une dégradation rapide du polyamide est observée en même temps qu'un jaunissement du matériau. Ainsi, après exposition pendant 100 h à 120°C, la résistance mécanique d'une fibre de PA a diminué de 50 %. Pour améliorer la résistance du polyamide et de ses colorants, une combinaison d'un absorbeur ultraviolet et d'un antioxydant est utilisée. Les composés ioniques métalliques et les structures moléculaires à empêchement stérique sont employés dans ce but. Les antioxydants métalliques ne peuvent être utilisés qu'avec certains colorants à base de complexe métallique. Par contre, les antioxydants à empêchement stérique peuvent être employés en combinaison avec des colorants acides non métalliques. Par ailleurs, l'effet photocatalytique du dioxyde de titane, qui accélère la dégradation du polyamide, peut être inhibé par des ions métalliques comme ceux du manganèse et du cuivre.

Certains travaux indiquent que, dans le cas du polyamide, les composés à base de phénol ont une efficacité antioxydante limitée. En revanche, les ions de cuivre se révèlent très performants [13].

Le Tableau V [5] montre l'évolution de la résistance mécanique de tricot en polyamide teint après 5 et 10 cycles d'exposition selon le test FAKRA. Ces tests ont été réalisés avec différentes teintures de plus en plus intenses. Le polyamide a été stabilisé en combinant 0,5 % d'absorbeur ultraviolet et 2 % d'antioxydant à base de cuivre.

TABLEAU V La stabilité de fibres de PA en fonction de leur couleur et de la présence ou non d'un agent anti-UV [5]

PA fibre stability in function of the colour and the presence of an anti-UV agent

Couleur	Résistance résiduelle en traction (%)	
	FAKRA 5 cycles	FAKRA 10 cycles
Gris Sans anti-UV <i>Avec anti-UV</i>	14 92	7 77
Beige Sans anti-UV <i>Avec anti-UV</i>	15 90	6 69
Bleu Sans anti-UV <i>Avec anti-UV</i>	18 80	10 61
Bordeaux Sans anti-UV <i>Avec anti-UV</i>	60 90	58 85

Certains travaux [14] mettent en évidence les évolutions de la structure du PA6 dans la fibre lors de l'irradiation par un rayonnement ultraviolet. Le degré d'orientation des chaînes macromoléculaires, le taux de cristallinité ainsi que d'autres paramètres structuraux sont déterminés par les conditions de fabrication de la fibre et de son traitement. De plus, la structure du polymère dans la fibre en influence directement les propriétés. La densité et le taux de cristallinité varient en fonction du temps d'exposition.

Ainsi, une diminution du taux de cristallinité est observée lorsque la durée d'exposition au rayonnement ultraviolet augmente. La fonction d'orientation f est déterminée selon l'équation $f = \Delta n / \Delta n_{\max}$. La variable Δn représente la biréfringence dont la valeur maximale Δn_{\max} est atteinte lorsque les chaînes macromoléculaires sont totalement orientées dans le sens de la fibre. La fonction d'orientation, qui habituellement augmente lorsque l'on progresse de la surface vers le cœur de la fibre, augmente également avec la durée d'exposition aux ultraviolets.

Généralement, les agents anti-UV sont incorporés dans le bain de teinture des produits à base de polyamides. Les développements récents préconisent de les introduire en phase fondue pendant le procédé de filage. L'utilisation d'une combinaison d'un phénol (Irganox B1171) et d'une amine à empêchement stérique (Chimassorb 2020), selon ce mode opératoire, permet d'améliorer la ténacité résiduelle en fonction de la durée d'exposition (Tableau VI, [15]). Ces essais ont été réalisés avec un multifilament de PA6 de 466/24 dtex.

TABLEAU VI Evolution de la ténacité de fibres PA6 en fonction de présence d'agents anti-UV et du temps d'exposition au rayonnement ultraviolet.

Protocole d'essai : WOM Ci65 (63°C, 0,35 W/m²) [15]

Evolution of the tenacity of PA6 fibres in function of the presence of anti-UV agents and of the exposure time to UV radiation.

Test protocol : WOM Ci65 (63°C, 0,35 W/m²)

Temps d'exposition (h)	Ténacité résiduelle (%)			
	Fibres vierges	0,15 % Irganox	0,3 % Chimassorb	0,15 % Irganox + 0,3 % Chimassorb
1000	30	75	80	85
2000	15	50	65	75
3000		15	60	65
5000			50	55
7000			40	45

Les parachutes peuvent être stockés pendant de longues périodes avant d'être utilisés. Comme le polyamide est un constituant de base du parachute, une étude a été menée sur le vieillissement de ce matériau [16].

L'étude a consisté à faire vieillir des bandes textiles en PA6.6 dans un four à 125°C et à suivre l'évolution de leur résistance mécanique lors d'essais de traction. Le polyamide avec un groupement chimique amide dans sa chaîne macromoléculaire est connu pour être sensible à l'hydrolyse, réaction inverse de celle de sa formation. Ces tests ont été réalisés sous différentes conditions afin de mettre en évidence les phénomènes d'oxydation et d'hydrolyse :

- air,
- argon et 100 % d'humidité relative,
- oxygène et 100 % d'humidité relative.

La résistance résiduelle des bandes (exprimée en pourcentage) en fonction de la durée d'exposition est présentée dans le Tableau VII [16].

TABLEAU VII Résistance mécanique résiduelle de bandes textiles en PA6.6 en fonction du temps et de la présence d'oxygène et d'humidité [16]

Residual mechanical resistance of PA6.6 textile bands in function of time and the presence of oxygen and humidity

Durée en jours	50	120	200
125°C – air	94 %	84 %	50 %

Durée en jours	50	120	200
125 °C – oxygène – 100% HR	70 %	50 %	20 %

Les constantes de vitesse de diminution de la résistance mécanique sont présentées dans le Tableau VIII [16].

TABLEAU VIII Vitesse de diminution de la résistance mécanique de bandes textiles en PA6.6 [16]

Diminution speed of the mechanical resistance of PA6.6 textile bands

Condition	Constante de vitesse
125°C – air	1
125°C – argon – 100 % HR	7
125°C – oxygène – 100 % HR	23

Les résultats mettent en évidence qu'en présence d'oxygène et d'eau, un effet de synergie apparaît entre l'oxydation et l'hydrolyse diminuant les performances mécaniques du polyamide.

Les fibres de polyamide peuvent être colorées avec différentes teintes. Par contre, la dégradation de la couleur et des propriétés mécaniques induite par l'action du soleil, de la chaleur, de l'oxygène... est un problème bien connu. D'une part, le polyamide et ses colorants sont intrinsèquement sensibles au phénomène de photo-oxydation. D'autre part, le rapport entre la surface des fibres et leur volume étant élevé, la pénétration de l'oxygène et de l'eau est facilitée. La diminution des propriétés est liée à la rupture de la liaison amide de la chaîne polymérique. Ce phénomène peut être suivi en mesurant l'évolution de la viscosité relative qui est directement proportionnelle à la masse molaire et donc à la longueur de la chaîne.

6.3 Vieillissement du polypropylène (PP)

En l'absence d'agents anti-UV, la photodégradation du polypropylène est très rapide ce qui limite considérablement ses applications. L'utilisation des amines à empêchement stérique comme stabilisateurs contribue toutefois à favoriser l'utilisation du PP dans le secteur textile [15]. Ainsi, le HALS Chimassorb 2020 introduit en 2000 assure une bonne stabilité du PP face aux radiations ultraviolettes et à la chaleur, facilitant également son filage. Ce composé est caractérisé par une étroite distribution de masses molaires et une masse molaire moyenne élevée ce qui assure une bonne résistance à l'extraction et une faible volatilité.

Même si l'on peut considérer que le polypropylène est un polymère chimiquement inerte, il est cependant sensible aux composés de cuivre et à certains solvants tels que le gazole. Ces produits peuvent extraire les additifs qui protègent le polymère. [8].

6.4 Résultats des tests de comparaison de fibres de polyamide, polypropylène et polyéthylène téréphtalate

Pour comparer le comportement au vieillissement de fibres de polyamide et de polyester, des mesures de stabilité à la lumière ont été effectuées [17] en lumière naturelle BFN, au Xénotest BFX et en exposition au laser BFL dans des conditions décrites dans le Tableau IX [17].

TABLEAU IX Conditions d'essais comparatifs de vieillissement naturel et artificiel des fibres PA6, PA6.6 et PET [17]

Conditions of natural and artificial ageing tests for PA6, PA6.6 and PET fibres

Exposition	Intensité (W/m ² pour 34 ns)	Exposition totale (Ws/m ²)	Temps d'exposition	Température (°C)
Naturelle	10 ²	2,43.10 ⁸	27 jours	57
Xenotest	10 ³	190.10 ⁸	16,6 jours	37
Laser 248 nm	10 ¹⁰	3,1.10 ⁵	200 s	20

Ces essais ont été effectués pour du PA6, du PA6.6 et du PES. Les résultats sont présentés dans le Tableau X [17].

TABLEAU X Comparaison des résultats de tests de vieillissement naturel et artificiel des fibres PA6, PA6.6 et PET [17]

Comparison of the results of natural and artificial ageing tests of PA6, PA6.6 and PET fibres

	Résistance mécanique résiduelle BFN (%)	Résistance mécanique résiduelle BFX (%)	Résistance mécanique résiduelle BFL (%)
PA6 – 45 dtex	44,4	50	97,3
PA6 – 22 dtex	61,3	83,5	89,7
PA6.6 – 22 dtex	60	77,3	82,9
PET – 50 dtex	100	79,5	83,3

Les résultats mettent en évidence qu'après exposition :

- en lumière naturelle, les fils en PET présentent une meilleure stabilité que les fils en PA6.6 et en PA6,
- au Xénotest, le PET n'est plus le polymère le plus résistant,
- au laser, le PET est le moins résistant, le PA6 devenant le polymère le plus stable.

Pour expliquer ces changements de comportement lorsque l'on passe de la lumière naturelle au Xénotest, l'auteur indique que :

- le PET se dégrade principalement de manière photolytique, c'est-à-dire par l'action de la lumière,
- le PA6 se décompose surtout par photoxydation, c'est-à-dire sous l'effet de la lumière et de l'oxygène.

Or, lors du passage de la lumière solaire au Xénotest, on remarque :

- un accroissement de l'intensité lumineuse entraînant une augmentation de la photolyse,
- une réduction de la température entraînant une diminution de la photoxydation.

Par conséquent, la stabilité lumineuse relative du PA6 est supérieure à celle du PET lors des essais au Xénotest.

En ce qui concerne les essais de vieillissement au laser, les données présentées dans le Tableau XI montrent que l'intensité lumineuse est très nettement supérieure à celle des tests effectués en lumière naturelle et au Xénotest. Le polymère subit une rupture des liaisons C-C avec un échauffement local à la surface du matériau lors de la pénétration des rayons ultraviolets. Or, si l'on considère l'absorption des radiations ultraviolettes par les trois polymères évoqués, on constate que :

- le PET absorbe le plus,
- le PA6 absorbe le moins.

Le PET va donc subir l'échauffement le plus important et se dégrader plus rapidement que le PA6.

TABLEAU XI Comparaison de la résistance au vieillissement artificiel de fibres en polypropylène et en PET [18]

Comparison of the resistance to artificial ageing of polypropylene and PET fibres

Condition	Résistance spécifique (cN/tex)		Elongation (%)		Résistance résiduelle (%)		Elongation résiduelle (%)	
	Poly-propylène	PET	Poly-propylène	PET	Poly-propylène	PET	Poly-propylène	PET
Non exposé	51,2	63,9	13,0	16,8	100	100	100	100
Après 160 h	42,5	48,6	10,6	13,6	83,0	76,1	81,5	81,0
Après 500 h	35,1	38,0	8,4	12,4	68,6	59,5	64,6	73,8

Pour conclure sur ces essais comparatifs entre les différents tests de vieillissement, l'auteur indique que, pour avoir une bonne corrélation entre les données obtenues au Xénotest et les conditions naturelles, il faut augmenter la température du Xénotest.

Le comportement au vieillissement artificiel des fibres en PET et en polyamide modifié, de marque commerciale Lumaxx (fabricant la société BASF) a été étudié [10] en exposant ces fibres à des cycles de vieillissement par Xéno-test et par Fakra-test (Tableau XII). Les résultats présentent la résistance résiduelle exprimée en pourcentage par rapport au matériau non vieilli.

Les résultats mettent en évidence que :

- la résistance mécanique des fils en polyamide standard diminue si rapidement qu'au bout de deux cycles ils sont complètement détruits,
- les fils en polyamide Lumaxx conservent encore plus de 90 % de leur valeur initiale de résistance mécanique après deux cycles de vieillissement,
- les fils en polyamide Lumaxx sont plus résistants que les fils en PET.

Une étude de vieillissement [18] a été menée sur des bandelettes confectionnées avec le fil PET de 110 tex et avec le fil polypropylène de 133 tex. Les tests de vieillissement ont été effectués avec un appareil Xenotest dans les conditions suivantes :

- Température : $45 \pm 3^\circ\text{C}$
- Humidité relative : $65 \pm 5 \%$
- Cycle d'aspersion : 3 min d'aspersion, sans aspersion 17 min
- Système optique de filtration pour avoir un effet d'exposition en condition naturelle avec des longueurs d'onde comprises entre 300 et 800 nm.

Le vieillissement des échantillons a été suivi par mesure de la résistance mécanique avec une machine de test Instron. Les résultats sont présentés dans le Tableau XII [10].

TABLEAU XII Evolution de la résistance mécanique des fibres PA6, PA6.6 et PET au cours de vieillissement accéléré (FAKRA-test) [10]

Evolution of the mechanical resistance of PA6, PA6.6 and PET fibres during accelerated ageing (FAKRA-test)

Type de fibre	Résistance mécanique résiduelle par rapport au matériau non vieilli (%)				
	Après le 1 ^{er} cycle	Après 2 cycles	Après 3 cycles	Après 4 cycles	Après 5 cycles
Polyamide PA 6 vierge	10	0			
Polyamide PA 6 + 0.3 % TiO ₂	70	0			
Polyamide PA 6.6 + 0.3 % TiO ₂	50	0			
Polyester PET	90	80	75	70	60
Polyamide Lumaxx	99	97	95	90	80

La comparaison de ces résultats permet de conclure que :

- les fibres de polypropylène gardent plus longtemps leur résistance mécanique que les fibres de PET,
- après 160 h d'exposition, les deux polymères donnent des résultats identiques au test d'élongation. Par contre, après 500 h d'irradiation, le polypropylène supporte moins bien la déformation que le PET.

7. INFORMATIONS RECUEILLIES AUPRÈS DES FABRICANTS ET CONFECTIONNEURS

Une enquête a été réalisée auprès des fabricants (producteurs de sangles et de cordes toronnées) et des confectionneurs (fabricants de harnais, d'élingues de levage et d'arrimage et de longues) afin de connaître leur activités et leurs avis sur le problème de vieillissement.

Les sangles, harnais et cordes toronnées disponibles sur le marché sont fabriqués à partir de fils à haute ténacité, majoritairement en polyester et, dans une moindre mesure, en polyamide. La durée d'utilisation maximale recommandée par les fabricants varie de 3 à 5 ans, en fonction de l'application, du matériel et de l'intensité d'usage.

Le polyester est souvent préféré au polyamide, compte tenu de sa facilité de teinture, de son prix moins élevé et de sa meilleure résistance au vieillissement aux ultraviolets. Dans certaines applications, comme en cimenterie, les produits à base de polyamide sont à privilégier car plus résistants en milieu basique. Par ailleurs, l'allongement de la fibre en polyamide est plus important (cf. Tableau I), ce qui garantit un meilleur amortissement lors d'une chute.

Certains fabricants ont arrêté l'utilisation du polypropylène dans les élingues de levage et d'arrimage à cause des risques du vieillissement aux ultraviolets.

Pour suivre le vieillissement du matériel, des photos peuvent être prises du produit neuf et en cours d'utilisation pour mieux identifier ses changements, en particulier sa décoloration. Cette méthode peut donner des indications utiles sur l'évolution du matériel, mais elle ne peut pas remplacer les vérifications régulières de résistance. En particulier, la vérification annuelle des harnais est obligatoire.

Plusieurs fabricants ont réalisé des tests de vieillissement en conditions naturelles. La société SAMUEL ROCHE (fabricant de sangles, tisseur et confectionner d'élingues de levage : www.samuelroche.fr/) a réalisé une étude de vieillissement des sangles pour évaluer l'effet des radiations ultraviolettes sur des sangles en polyester de trois types (écru, à teinture pigmentaire et à teinture dispersée). Un lot de sangles a été exposé au soleil et aux intempéries sur le toit de l'établissement et deux lots ont été stockés à l'abri de l'humidité et de la lumière. Le suivi du vieillissement a été effectué régulièrement pendant 6 ans.

Les résultats (Tableau XIII) montrent que le stockage à l'abri de la lumière et de l'humidité pendant 5 ans fait baisser la résistance mécanique des sangles d'environ 10 %. Par contre, après 5 ans de stockage sur le toit, la diminution de la résistance est de l'ordre de 40 à 55 %.

TABLEAU XIII **Vieillissement de sangles polyester en conditions naturelles**
Ageing of polyester straps in natural conditions

Type de teinture	Résistance résiduelle à la rupture après 5 ans de stockage (%)	
	Lot témoin stocké à l'abri du soleil et de l'humidité	Lot stocké sur le toit de l'établissement exposé au soleil et aux intempéries
Ecru	90	45
Teinture pigmentaire	90	60
Teinture dispersée	92	60

Une autre étude a été menée par la société SAMUEL ROCHE sur le vieillissement thermique des sangles en polyamide et en polyester utilisées pour des harnais et en arrimage. Les sangles ont été étuvées à 100°C ou à 200°C pendant des périodes de temps différentes. (Après l'étuvage à 100°C, les sangles ont été introduites dans de l'eau bouillante pendant 1 h). Après le vieillissement thermique, les sangles ont été soumises à un essai mécanique en traction pour déterminer leur résistance mécanique résiduelle. Les résultats sont regroupés dans le Tableau XIV.

TABLEAU XIV Vieillesse thermique accéléré des sangles en polyester et en polyamide

Accelerated thermal ageing of polyester and polyamide straps

Sangle			Résistance mécanique résiduelle (%) après étuvage à 100°C			
Matière	Teinture	Application	100 h	200 h	300 h	Traitement à l'eau bouillante *
PES	Ecru	Arrimage	100	99	100	99
PES	Dispersé	Arrimage	100	100	99	98
PA	En masse	Harnais	98	98	94	88
PA	En masse	Harnais	96	93	90	84

* pendant 1 h après 300 h d'étuvage

Sangle			Résistance mécanique résiduelle (%) après étuvage à 200°C			
Matière	Teinture	Application	5 min	15 min	60 min	90 min
PES	Ecru	Arrimage	101	101	105	108
PES	Dispersé	Arrimage	100	100	104	109
PA	En masse	Harnais	63	57	Sans objet	
PA	En masse	Harnais	52	51	Sans objet	

Ils montrent que :

- après un étuvage à 100°C pendant 300 h, la résistance mécanique des sangles en polyester est pratiquement inchangée alors que celle des sangles en polyamide a diminué environ 10 %,
- après un étuvage à 200°C pendant 5 min, les sangles en polyester ont la même résistance mécanique que les sangles neuves tandis que les sangles en polyamide ont perdu environ 40 % de leur résistance.

Ainsi, la stabilité thermique des sangles en polyester est nettement supérieure à celle des sangles en polyamide.

Une autre entreprise (qui souhaite rester anonyme) a réalisé une étude sur le vieillissement naturel des fibres en polyester (de marque DIOLLEN) et de polyamide 6 (de marque ENKALON). Les échantillons de fils ont été exposés au soleil et aux intempéries pendant 6 ans.

Contrairement au polyester, qui a une bonne stabilité intrinsèque, le polyamide doit être stabilisé. L'importance de la stabilisation de ce polymère est mise en évidence par les résultats de l'étude présentés dans le Tableau XV. Par ailleurs, ils montrent que la teinture apporte aux fibres une résistance supérieure au vieillissement.

TABLEAU XV Vieillissement naturel des fils en polyester (DIOLEN) et en polyamide 6 (ENKALON)

Natural ageing of polyester (DIOLEN) and polyamide 6 (ENKALON) threads

Echantillon	1. EXPOSITION AU SOLEIL ET AUX INTEMPERIES							
	Durée d'exposition							
	3 mois	6 mois	1 an	2 ans	3 ans	4 ans	5 ans	6 ans
	Résistance mécanique résiduelle (%)							
POLYAMIDE 6 non stabilisé, écru	-	-	40	35	25	10	-	-
POLYAMIDE 6 stabilisé, écru	-	-	80	70	55	25	20	-
POLYESTER écru	90	80	75	65	55	45	30	-
POLYAMIDE 6 stabilisé, teint	95	85	80	70	65	50	40	-
POLYESTER teint	100	95	85	80	65	60	55	50

Echantillon	2. EXPOSITION AU SOLEIL, ECHANTILLONS PLACES DERRIERE VITRE							
	Durée d'exposition							
	3 mois	6 mois	1 an	2 ans	3 ans	4 ans	5 ans	6 ans
	Résistance mécanique résiduelle (%)							
POLYAMIDE 6 stabilisé, écru	-	-	60	45	35	25	-	-
POLYAMIDE 6 stabilisé, teint	95	-	85	75	70	65	60	55
POLYESTER écru	95	95	90	85	75	75	65	60
POLYESTER teint	100	-	95	95	90	90	90	85

Bien que le polyester ait un meilleur comportement intrinsèque au vieillissement que le polyamide, on peut constater que le polyamide teint et stabilisé résiste mieux que le polyester écru.

La conclusion principale de l'étude est que, bien qu'ayant perdu 50 % de sa résistance initiale, le fil polyester teint est le plus résistant.

CONCLUSION

Le rayonnement ultraviolet, la température et l'humidité sont des facteurs prépondérants dans le processus de vieillissement. A l'échelle moléculaire, ce sont principalement les mécanismes d'oxydation et les modifications de structure de polymères qui provoquent le vieillissement.

La cinétique des processus de vieillissement dépend non seulement des caractéristiques intrinsèques du polymère, principal constituant du produit, et de ses autres composants tels que la teinture ou les stabilisants, mais également des conditions d'utilisation et de stockage ainsi que des modalités d'entretien.

Les résultats des tests de vieillissement artificiel doivent être interprétés avec prudence car les phénomènes observés lors du vieillissement naturel et ceux se produisant dans des conditions artificielles ne sont pas toujours concordants.

Ainsi, les tests de vieillissement artificiel peuvent servir à comparer le comportement au vieillissement des produits constitués de même polymère de base, et notamment pour comparer les différences liées à la source d'approvisionnement.

Par contre, les résultats des tests de vieillissement artificiel ne peuvent pas être utilisés pour connaître le comportement au vieillissement naturel.

La dégradation des caractéristiques mécaniques des polymères après une exposition de l'ordre de cinq ans est très importante. Il est donc nécessaire de maîtriser précisément la composition du polymère utilisé et de caractériser son comportement après vieillissement par des tests de résistance mécanique.

REFERENCES

- [1] Etude du vieillissement des produits textiles de type sangles, élingues et cordes toronnées. Rapport de l'IFTH (2004), 64 pp.
- [2] VERDU J. - Vieillissement chimique des plastiques : aspects généraux, Techniques de l'Ingénieur, traité Plastiques et Composites, AM 3 151, 14 pp.
- [3] VERDU J. - Différents types de vieillissement chimique des plastiques, Techniques de l'Ingénieur, traité Plastiques et Composites, AM 3 152, 14 pp.
- [4] ACHWAL W. B. - Use of UV absorbers for minimising photodegradation of disperse dyes as well as polyester fiber, Colourage, 1994, June, pp. 21-22.
- [5] REINERT G., FUSO F. - Stabilisation of textile fibres against ageing, Review of Progress in Coloration, 1997, 27, pp. 32-41.
- [6] ACHWAL W.B. - Use of UV absorbers in textiles, Colourage, 1995, October, pp. 44-45.
- [7] REINERT G., SCHMIDT E., HILFIKER R. - Facts about the application of UV absorbers on textiles, Melliand English 7-8, 1994, pp. 151-153.
- [8] Méthodes d'essai de la durabilité des matériaux polymères pour la construction automobile, Journée d'étude du CNEP, 18 mars 2004, Clermont Ferrand.
- [9] WEDLER M., KASTNER J. - TiO₂-delustrant specialty for polyamide fibers, Chemical Fibers International, 1997, 47, December, p. 472.
- [10] BREINER U., BEVER P. M. - Lumaxx, a new polyamide with inherent light resistance, Chemical Fibers International, 2001,51, December, pp. 413-416.
- [11] HERMANN M. - Laboratory methods versus outdoor weathering to determine the hot-light ageing (HLA) of PES dyeings, Melliand English, 2001, 4, p. 72.
- [12] BEVER P.M., BREINER U., CONZELMANN G., VON BERNSTORFF B.S. - Protection of polyamide against light, Chemical Fibers International, 2000, 50, April, pp. 176-178.
- [13] MALIK J., SIDQI M., KAUL B.L. - New multi-functional organic additive for polyamides, Polymers & Polymer composites, 1999, 7, 8, pp. 575-579.
- [14] SHABANA H.M. - Optical and structural properties of nylon 6 fibres exposed to UV radiation, Polymers & polymer composites, 1999, 7, 2, pp. 125-132.
- [15] PAUQUET J.R., SCHRIJVER-RZYMELKA P. - Novel effect additives for increasing versatility of synthetic fibers, Chemical Fibers International, 2001, 51,December, pp. 446-448.
- [16] BERNSTEIN R., DERZON D.K., GILLEN K.T. - Nylon degradation studies : humidity and aging, Polymer Preprints, 2002, 43, 2, p. 1349.
- [17] KAUFMANN S., BOSSMANN A. - Light resistance of synthetic fibers under extreme exposure conditions, Chemical Fibers International, 1995, 45, June, pp. 188-190.
- [18] CHODYNSKI A., JACHNIAK A., RYGIEL M. - Studies of raw materials aging in artificial climatic conditions for geofabrics production, Fibres & Textiles in Eastern Europe , 1996, July-December, pp. 105-107.