



HAL
open science

Fragmentation des plastiques : effet de l'environnement et de la nature du polymère sur la taille et la forme des fragments générés

Fanon Julienne

► To cite this version:

Fanon Julienne. Fragmentation des plastiques : effet de l'environnement et de la nature du polymère sur la taille et la forme des fragments générés. Matériaux. Le Mans Université, 2019. Français. NNT : 2019LEMA1033 . tel-02954351

HAL Id: tel-02954351

<https://theses.hal.science/tel-02954351>

Submitted on 1 Oct 2020

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.

THESE DE DOCTORAT DE PHYSIQUE DES MATERIAUX

LE MANS UNIVERSITE
COMUE UNIVERSITE BRETAGNE LOIRE

ECOLE DOCTORALE N° 596
Matière Molécules et Matériaux
Spécialité : Sciences des Matériaux

Par

Fanon JULIENNE

Fragmentation des plastiques : effet de l'environnement et de la nature du polymère sur la taille et la forme des fragments générés

Thèse présentée et soutenue à Le Mans, le 11/12/2019

Unité de recherche : Institut des Molécules et Matériaux du Mans, UMR 6283

Thèse N° : 2019LEMA1033

Rapporteurs avant soutenance :

Johnny GASPERI Directeur de recherche, IFSTTAR
Alexandra TER HALLE Chargée de recherche, CNRS,
 Université Paul Sabatier

Composition du Jury :

Stéphane BRUZAUD Professeur des universités,
 Université de Bretagne Sud
 (*Président du jury*)
Pascale FABRE Directrice de recherche, CNRS,
 Université de Montpellier
Johnny GASPERI Directeur de recherche, IFSTTAR
Alexandra TER HALLE Chargée de recherche, CNRS,
 Université Paul Sabatier
Directeur de thèse
Nicolas DELORME Professeur des universités, Le
 Mans Université
Co-encadrante de thèse
Fabienne LAGARDE Maître de conférences, Le Mans
 Université

CONTRIBUTIONS SCIENTIFIQUES



PUBLICATIONS ET PRODUCTIONS SCIENTIFIQUES

- 10/2019 [A6] Fanon JULIENNE, Fabienne LAGARDE, Nicolas DELORME
Thin polyethylene films as a model to study the weathering of plastic in the environment
En preparation.
- [A5] Fanon JULIENNE, Nicolas DELORME, Fabienne LAGARDE
First insights : evolution of shape, dimension and number of generated fragments during abiotic fragmentation of LDPE and PP
En preparation.
- [A4] Fanon JULIENNE, Gireeshkumar Nair BALAKRISHNAN, Taco NICOLAI, Christophe CHASSENIEUX, Nicolas ERRIEN, Nicolas DELORME, Fabienne LAGARDE
A transition size in polymer fragmentation processes may slow down nanoplastics production in the environment
En preparation.
- 10/2019 [A3] Fanon JULIENNE, Fabienne LAGARDE, Nicolas DELORME
Influence of the crystalline structure on the fragmentation of weathered polyolefines
Polymer Degradation and Stability (2019).
<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2019.109012>
- 07/2019 [A2] Fanon JULIENNE, Nicolas DELORME, Fabienne LAGARDE
From macroplastics to microplastics: role of water in the fragmentation of polyethylene
Chemosphere (2019).
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124409>
- 01/2018 [A1] Karolina JURKIEWICZ, Michal KAMINSKI, Wojciech GLAJCAR, Natalia WOZNICA, Fanon JULIENNE, Piotr BARTCZAK, Jaroslaw POLANSKI, Jozef LELATKO, Maciej ZUBKO and Andrzej BURIAN
Paracrystalline structure of gold, silver, palladium and platinum nanoparticles
Journal of applied crystallography (2018), (51) 411-419, ISSN 1600-5767.
<https://doi.org/10.1107/S1600576718001723>



COMMUNICATIONS

INTERNATIONALES

- 03/2020 [CIN3] Fanon JULIENNE, Gireesh BALAKRISHNAN, Taco NICOLAI, CHASSENIEUX Christophe, Nicolas DELORME, Nicolas ERRIEN, Fabienne LAGARDE
Does fragmentation mechanism explain the presence of nanoplastics in an aqueous medium?
ACS 2020, Philadelphie, États-Unis, 22-26 Mars 2020
- 11/2018 [CIN2] Fanon JULIENNE, Nicolas DELORME, Christophe CHASSENIEUX, Taco NICOLAI, Fabienne LAGARDE
Influence of environment and polymer morphology on fragmentation and production of micro/nanoplastics
Micro 2018, Lanzarote, Espagne, 19-23 Novembre 2018.
- 03/2018 [CIN1] Fanon JULIENNE, Nicolas DELORME, Taco NICOLAI, Fabienne LAGARDE
A model study to explore the kinetics of polymer fragmentation in aquatic environment
6th International Marine Debris Conference (6IMDC), San Diego, États-Unis, 12-16 Mars 2018.

NATIONALES

- 06/2019 [CN3] Fanon JULIENNE, Nicolas DELORME, Fabienne LAGARDE
From macroplastics to microplastics: role of water and polymer microstructure in the fragmentation mechanism
GDR Polymères & Océans 2019, Créteil, France, Juin 24-26 2019.
- 05/2018 [CN2] Fanon JULIENNE, Nicolas DELORME, Taco NICOLAI, Christophe CHASSENIEUX, Fabienne LAGARDE
Cinétiques de dégradation et de fragmentation des polymères en environnement aquatique
Groupe Français d'études et d'applications des Polymères (GFP Ouest), Le Mans, France, 24-25 Mai 2018.
- 01/2018 [CN1] Fanon JULIENNE, Nicolas DELORME, Taco NICOLAI, Christophe CHASSENIEUX, Fabienne LAGARDE
Étude modèle : Exploration des cinétiques de dégradation et de fragmentation des polymères dans l'environnement aquatique
GDR Polymères & Océans 2018, Montpellier, France, Janvier 15-17 2018.



POSTER

06/2017

[P1] FANON JULIENNE, Nicolas DELORME, Fabienne LAGARDE
Micro/Nano particles of polymers at sea : ageing, fragmentation and modeling.
GFSV, Le Mans, France



COLLABORATION INTERNATIONALE

02/2019

Pietro GUCCIARDI, CNR - Istituto per i Processi Chimico-Fisici
Messine : invitée pour des mesures de détection de nanoplastiques en phase liquide par pinces optiques.



RESPONSABILITÉS ADMINISTRATIVES

2016/2019

Membre élue au conseil d'Unité du laboratoire IMMM



ORGANISATIONS ET RESPONSABILITES

06/2019

Session chairs au GDR Polymère et Océan 2019
Créteil 25 juin 2019.

06/2017

Membre du comité d'organisation de la conférence nationale annuelle
du Groupe Français de Spectroscopies Vibratoires (GFSV)
le Mans 27-30 juin 2017.

ENSEIGNEMENTS



ENSEIGNEMENTS

2019

Enseignement de cours/travaux dirigés de thermodynamique en L1 Maths/Physique-Chimie,
Le Mans Université - 18h.

2019

Enseignement de travaux dirigés d'optique en L2 Maths/Physique-Chimie, *Le Mans Université - 20h.*

2019

Enseignement de travaux dirigés d'optique L1 SV/ST UFR Sciences, *Le Mans Université - 8h.*

2019

Enseignement de travaux pratique d'optique et mécanique
en 1^{ère} année d'écoles d'ingénieurs (ESGT et ENSIM) et L1 Maths/Physique-Chimie, *Le Mans Université - 136h*
(Loi de Snell-Descartes ; Lentilles minces et focométrie ; Prisme et systèmes dispersifs ;
Etude cinématique et dynamique de mouvements simples).

2019

Enseignement de travaux dirigés sur les erreurs et incertitudes de mesures
en 1^{ère} année d'écoles d'ingénieurs (ESGT et ENSIM) et L1 Maths/Physique-Chimie, *Le Mans Université - 4h.*

Depuis 2016

Enseignement de travaux dirigés de thermodynamique en L1 SV/ST
UFR Sciences, *Le Mans Université - 74h.*

2016/2019

Enseignement de travaux pratique de thermodynamique en 1^{ère} année d'IUT
Département Mesures Physiques, *Le Mans Université - 116h.*
(Logiciel Thermoptim, Echangeur thermique monotube, Chauffeau-solaire et VMC double-flux,
Moteur de Stirling, Autocuiseur, Machine frigorifique, Pompe à chaleur).

2016/2019

Enseignement de travaux dirigés de thermodynamique en 1^{ère} année d'IUT
Département Mesures Physiques, *Le Mans Université - 3h.*



ENCADREMENT SCIENTIFIQUE

- 2019 • **Cédric THOMARAT**, stage de 2^{ème} année d'IUT département Mesures Physiques - *Le Mans Université* - (2 mois).
Modèle de distributions en tailles et nombres pour l'étude de la fragmentation des macroplastiques dans l'environnement marin
Encadrement : Fanon JULIENNE, Nicolas DELORME, Fabienne LARGARDE
- 2019 • **Julien CONNES**, stage de 2^{ème} année d'IUT département Chimie - *Le Mans Université* - (2 mois).
Élaboration de films minces de polyéthylène et vieillissement accéléré
Encadrement : Fanon JULIENNE, Nicolas DELORME
- 2019 • **Élodie MARTIN**, stage de 2^{ème} année d'IUT département Chimie - *Le Mans Université* - (2 mois).
Mise au point d'un nouveau protocole de vieillissement accéléré pour l'étude de la fragmentation des microplastiques en milieu aquatique
Encadrement : Fabienne LARGARDE, Fanon JULIENNE
- Depuis 2019 • Suivi de **projets tutorés** d'élève du département Chimie et Mesures Physique - *IUT du Mans*.
- 2018 • **Thomas COUTURIER**, stage de 2^{ème} année d'IUT département Chimie - *Le Mans Université* - (2 mois).
Élaboration de films minces de polyéthylène par dip-coating
Encadrement : Fanon JULIENNE, Nicolas DELORME
- Depuis 2016 • **Encadrement d'élèves de 3^{ème} lors de leurs stages**

DIFFUSION DE LA CULTURE SCIENTIFIQUE ET TECHNIQUE



PUBLICATIONS ET PRODUCTIONS

- 10/2019 • **[ACST2] La lente fragmentation des plastiques décryptée**
The Conversation (2019)
<https://theconversation.com/la-lente-fragmentation-des-plastiques-decryptee-123717>
- 10/2019 • **[ACST1] BD « Sciences en bulles » : Disparition des matières plastiques en mer**
The Conversation (2019)
<https://theconversation.com/bd-sciences-en-bulles-disparition-des-matieres-plastiques-en-mer-125075>
- 10/2019 • **[LCST1] Livre - Sciences en bulles**
Sélectionnée pour MA THÈSE EN BD
avec la collaboration du Ministère de l'Enseignement Supérieur, de la Recherche et de l'Innovation ; le groupe Sciences pour Tous du Syndicat National de l'Édition ; la Conférence des Présidents d'Universités et l'Université de Lorraine et des illustrateurs.



COMMUNICATION

- 05/2019 • **[CCST1] Fête de la science 2019**
Telling Science, drawing sciences - Science en récit, science en images
Angoulême, France 15-17 mai 2019.



POSTER

- 11/2018 • **[PCST1] « Les fragments de la mer »**
Concours « Expose ta thèse » : PRIX DU PUBLIC
Le Mans Université



ACTION DE DIFFUSIONS

- Depuis 2019 • Préparation d'un **projet artistique filmé**
Préparation d'un **projet pédagogique** autour de la problématique des plastiques en mer pour des classes de CE1/CE2/CM1/CM2.
- 12/2019 • **Accueil de collégiens** - Animation et Visite du laboratoire pour le projet « En route pour les sciences » avec « Les Petits débrouillards » - *Le Mans Université, Le Mans, France.*
- 11/2019 • **Échange grand public** à la suite de la pièce de théâtre « L'Île Jadis »
Théâtre de l'Éphémère - Le Mans, France.
- 11/2019 • **Ciné débat** - Projection du film « **Océans, le mystère plastique** » et échange avec le grand public
Cinéma Jeanne D'arc, organisé par Terre des Sciences et la médiathèque - Beaupréau-en-Mauges, France.
- 10/2019 • **Fête de la Science « à demain » - Atelier d'animation** sur la dégradation des plastiques dans les océans, Échange tout public - *Le Mans, France.*
- 09/2019 • **Nuit Européenne des chercheurs « Entrez dans l'Enquete »** - Speed searching sur la dégradation des plastiques dans les océans - Échange tout public - *Le Mans, France.*
- 06/2019 • **Animation - Ma thèse en 180 secondes**
Grand Théâtre d'Angers, France.
- 05/2019 • **Animation - « Les fragments de la mer »**
élèves de 8-10 ans de l'école élémentaire Pierre Belon - *Le Mans, France.*
- 02/2019 • **Concours - MA THÈSE EN 180 SECONDES**
Le Mans Université, France.
www.youtube.com/watch?v=8CgPv5UyhjU&t=3s
- 01/2019 • **Ciné débat** - Projection du film « **Océans, le mystère plastique** » et échange avec le grand public
MJC Ronceray Le Mans, France.
- 11/2018 • **Apér'au Labo** - Visite des laboratoires de l'IMMM
Le Mans, France.
- 10/2018 • **Ciné débat** - Projection du film « **Océans, le mystère plastique** » et échange avec des étudiants de licence et master - *Université d'Angers, France.*
- 12/2017 • **Présentation « Devenir des plastiques dans le milieu aquatique »**
élèves de 1^{ère} S au lycée Bellevue - *Le Mans, France.*
- 03/2017 • **Ateliers « Les Petits Débrouillards »** pour sensibiliser des enfants de primaire d'un club scientifique, à la problématique des plastiques dans les eaux
Le Mans, France.
- 2015 • **Encadrement d'ateliers scientifiques** auprès d'élèves de 3^{ème}
à le Mans université - Le Mans, France.
- 2006/2008 • **Animation d'un stand** au salon de la culture et des jeux mathématiques
Paris, France.



DISSIMINATION SUR RÉSEAU SOCIAUX



@fanonjulienne
(Vulgarisation)



@Fanon_Julienne
(Communauté scientifique)



ORGANISATIONS ET RESPONSABILITES

2019

Ambassadrice Doctorante Pays de la Loire de la Fête de la science 2019



UNE EXPOSITION PÉTILLANTE SUR LA RECHERCHE

« Ces bulles de science, teintées d'humour ou de poésie, illustrent une chose essentielle : avant d'être un remède contre les maux de la société et un antidote au temps qui passe, la culture scientifique est une fête, un pétilllement de l'esprit, une bouffée d'enthousiasme et d'émerveillement, et c'est cette joie communicative qui nous permettra d'imaginer un futur désirable. Alors partageons-la, expérimentons ensemble, créons et rêvons ensemble ! »

Frédérique Vidal, ministre de l'Enseignement supérieur, de la Recherche et de l'Innovation
& Franck Riester, ministre de la Culture

Cette exposition accompagne le livre « Sciences en bulle » édité par le Syndicat national de l'édition (SNE) et les ministères en charge de la recherche et de la culture, à l'occasion de la Fête de la science (édition 2019).

Accompagnés par la Conférence des Présidents d'universités (CPU), leurs institutions universitaires et leurs laboratoires, 12 doctorants ont réalisé un travail de mise en récit et en image de leur thèse avec les illustrateurs Peb & Fox et l'équipe du Groupe « Sciences pour tous » du SNE, bénéficiant au préalable d'une formation par l'université de Lorraine.



DISPARITION DES MATIÈRES PLASTIQUES EN MER

On parle de « 7^e continent » pour désigner la masse impressionnante de déchets plastiques qui dérivent à la surface des océans. Pourtant, ils ne représentent que 1 % de la masse totale des rejets de plastiques en mer. Où sont les 99 % restants ? Une part s'est fragmentée en microparticules, les « microplastiques », dont les plus petits ne sont pas détectés.

Que deviennent-ils dans l'écosystème aquatique, en particulier dans la chaîne alimentaire ? Répondre à cette question nécessite un travail interdisciplinaire réunissant océanographes, physico-chimistes, biologistes, écotoxicologues...

Ma contribution consiste à déterminer les proportions des microplastiques selon leur taille et à définir le rôle des différents paramètres environnementaux influençant la fragmentation des déchets plastiques. Cette étude permettra d'établir un bilan de la répartition des microplastiques par tailles et affinera notre connaissance sur leur devenir ultime dans l'environnement.

POUR EN SAVOIR PLUS



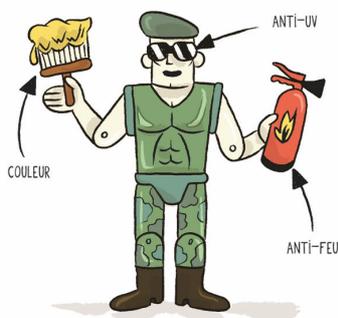
TITRE ORIGINAL DE LA THÈSE

Micro et nano particules de polymères en mer : vieillissement, fragmentation et modélisation



Institut des molécules et matériaux du Mans (IMMM), Le Mans Université

LES POLYMÈRES SONT DES CHAÎNES MOLÉCULAIRES POUVANT ÊTRE ENRICHIES PAR DES ADDITIFS DONT CHACUN APORTE DE NOUVELLES PROPRIÉTÉS AU MATÉRIAU.



L'ENSEMBLE FORME ALORS LES MATIÈRES PLASTIQUES, QUI SONT TRÈS RÉSISTANTES À L'USURE...

POURTANT, ON S'EN SERT SURTOUT POUR FABRIQUER DES CHOSSES ÉPHÉMÈRES!



UNE ÉTUDE A MESURÉ LA QUANTITÉ D'OBJETS EN PLASTIQUE DÉVERSÉS EN MER, INTENTIONNELLEMENT OU NON...



DANS NOTRE LABO, ON SE POSE LA QUESTION DE SAVOIR JUSQU'À QUEL POINT LE PLASTIQUE PEUT SE FRAGMENTER EN MILIEU AQUATIQUE.



CERTAINES DES AGRESSIONS ENVIRONNEMENTALES (L'EXPOSITION AUX UV ET À LA TEMPÉRATURE) SONT REPRODUITES AFIN DE LE FAIRE VIEILLIR EN ACCÉLÉRÉ.



D'ABORD, C'EST LA SURFACE DU PLASTIQUE QUI SE DÉGRADE.

JE PEUX OBSERVER QUE CES IRRADIATIONS CASSENT DES LIAISONS DANS LES CHAINES MOLÉCULAIRES.



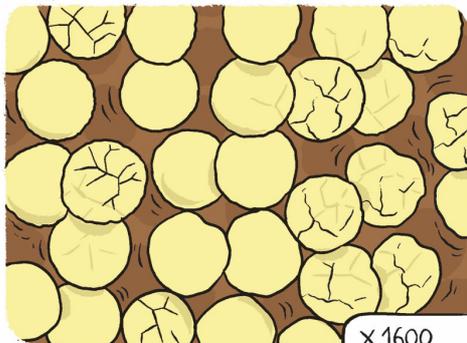
LES ATOMES D'OXYGÈNE PRÉSENTS DANS L'EAU ET DANS L'AIR SE LIENT ALORS À CEUX DU PLASTIQUE, CE QUI LE FRAGILISE PETIT À PETIT.



AVEC LES VAGUES, CE PROCESSUS S'ÉTEND ET CONTINUE À LE DÉSTRUCTURER JUSQUE DANS LE CŒUR DU MATÉRIAU.

2

UN MICROSCOPE TRÈS PERFORMANT PERMET DE CONSTATER QUE CERTAINES MATIÈRES PLASTIQUES SE PRÉSENTENT SOUS FORME D'UN ASSEMBLAGE DE SPHÈRES QUI SE SÉPARENT...



X 1600

... ET QUI PEUVENT MÊME SE FISSURER !

CES PETITES ET GRANDES FISSURES INFLUENCENT LA TAILLE DES MICROPLASTIQUES QUI SE FORMENT ALORS.



À FORCE DE SE DIVISER, LES ÉLÉMENTS COMPOSANT LE PLASTIQUE D'ORIGINE, DONT LES ADDITIFS, POURRAIENT-ILS ATTEINDRE LA TAILLE D'UN VIRUS ?!



EN PLUS DE CHERCHER À COMPRENDRE LES MÉCANISMES DE DÉGRADATION DES POLYMERES...

JE M'ATTACHE À ESTIMER LA QUANTITÉ DES FRAGMENTS SELON LEUR TAILLE.



3

Ce projet de thèse a été financé par le projet ANR CESA (ANR-15-CE34-0006-02) Nanoplastics (« Microplastics, nanoplastics in the marine environment : characterization, impacts and sanitary risk assessment »).

Les travaux de recherche ont été menés au sein de l'Institut des Molécules et Matériaux du Mans de Le Mans Université. Des mesures ont été effectuées au Centre de Transfert de technologie du Mans.

REMERCIEMENTS

*En premier lieu j'adresse mes remerciements à **Alexandra Ter Halle** (Chargée de recherche, Université Paul Sabatier), **Johnny Gasperi** (Directeur de recherche, IFSTTAR Laboratoire Eau-Environnement), **Pascale Fabre** (Directrice de Recherche, Université de Montpellier) et **Stéphane Bruzaud** (Professeur des universités, Université de Bretagne Sud) pour avoir accepté d'évaluer mes travaux de recherche.*

*Merci également à **Pascale Fabre** et **Arnaud Huvet** (Cadre de recherche, Ifremer) de leurs précieux conseils lors des Comité de Suivi Individuel.*

*Je tiens à remercier particulièrement mon directeur de thèse, **Nicolas Delorme** (Professeur des universités, Le Mans Université) pour son accompagnement durant ces trois ans. Merci de ne pas avoir pris peur quand je venais avec des feuilles pleines de questions. Pour ma part se fut un réel plaisir de travailler avec toi, en raison de ta grande disponibilité (particulièrement ces derniers mois) ainsi que de la rapidité de tes réponses/corrections. J'espère acquérir avec l'expérience la rigueur scientifique dont tu fais preuve. Il y a tout de même un point sur lequel je ne transigerai pas : la partie croquante de la salade ! Et au passage, tu ne m'en voudras pas mais sur ces pages je ne ferai pas de transition...*

*L'un ne va pas sans l'autre, je remercie chaleureusement **Fabienne Lagarde** (Maître de conférences, Le Mans Université) mon encadrante de thèse, pour la grande confiance qu'elle a placée en moi, alors que je m'étais présentée comme n'étant « certainement pas la meilleure candidate » (avec le recul je ne redirais peut-être pas ça lors d'un prochain entretien). Merci pour ton côté que je pourrais qualifier « d'artistique » caractérisé par une touche d'imagination et une grande ouverture d'esprit. Ton dynamisme durant ces trois ans était réellement motivant et m'a ainsi permis de garder une volonté ainsi qu'un bon rythme de travail. Tu m'as montré que la science est d'autant plus intéressante quand elle est appliquée à une jolie cause. J'ai donc décidé de poursuivre sur des problématiques environnementales.*

*La recherche des nanoparticules in-situ n'aurait pas été possible sans **Taco Nicolai** (Directeur de recherche, Le Mans Université) et **Christophe Chassenieux** (Professeur des universités, Le Mans Université), qui m'ont initié à la DLS et ont suivi de près l'évolution des résultats. Merci à **Christophe Chassenieux** pour le mail envoyé après le congrès GFP. Je tiens particulièrement à adresser ma reconnaissance envers **Nair Gireeshkumar Balakrishnan** (Post-doctorant, Le Mans Université), pour son aide ainsi que les beaux souvenirs du congrès Micro 2018 et de Ténérife. Cette recherche des nanoplastiques n'aurait également pas été possible sans l'expertise Raman de **Nicolas Errien** (Maître de conférences, Le Mans Université), j'en profite pour le remercier de son accompagnement sur le poste d'ATER et des enseignements que je dispense.*

*La collaboration avec le CTTM et plus particulièrement **Roxane Noblat** (Ingénieur d'études, CTTM), **Anne Leclerc** (Technicienne, CTTM) et **Nadine Auriault** (Chargée d'affaires, CTTM), a été très précieuse pour cette thèse. Merci pour les heures de manipulation de DSC et de votre gentillesse, c'était à chaque fois un plaisir pour moi de venir au CTTM.*

Au moindre problème avec les équipements, j'ai pu compter sur **Frédéric Amiard** (Technicien, Le Mans Université). Merci pour ton accompagnement et ton « au revoir » peu commun. Je remercie également **Anthony Rousseau** (Ingénieur d'Etudes, Le Mans Université) pour son aide avec le MEB et **Agnès Ranger** (Assistant Ingénieur, Le Mans Université) pour le nettoyage des films de l'expérience Revenge. Je n'oublie pas **Lionel Guilmeau** (Technicien, Le Mans Université) et tous les mécaniciens de m'avoir suivi dans l'invention de prototype dont les plastiques trouvaient toujours la faille. Un grand merci pour votre bonne humeur et votre joie de vivre au quotidien.

Merci à **Thomas Couturier, Julien Connes, Cédric Thomarat** et **Elodie Martin**, qui ont subi mes tous premiers encadrements de stages avec patience, et dont une partie de cette thèse est le reflet de leurs travaux. Merci à vous et encore félicitations pour vos entrées en école d'ingénieurs, je vous souhaite un très bel avenir scientifique. Beaucoup de temps, voir plus encore, a été consacré par **Cécile Brault** sur la présentation de ce manuscrit et des articles qui y sont attachés. Après plusieurs heures sur Illustrator® pour réaliser un unique schéma à la demande de Nicolas, ce dernier a été retiré sans jamais avoir été présenté, laissant sous-entendre la beauté de cette réalisation. Merci à toi Cécile d'avoir accepté de m'aider et contrairement à moi de ne pas râler quand les corrections arrivent.

Ingrid Silpa (Responsable du pôle Culture Scientifique, Le Mans Université), m'a permis d'élargir mes horizons, en me faisant découvrir la CSTI (dont je connais désormais la signification). Je n'aurais certainement pas pu m'investir dans le projet « Ma thèse en BD » avec le ministère de l'Enseignement Supérieur, de la Recherche et de l'Innovation sans toi.

De façon plus personnelle, je tiens à exprimer ma reconnaissance envers les membres de l'IMMM, dont certains ont été mes enseignants, et plus particulièrement envers l'équipe PIMS. Je souhaite remercier ma collègue de bureau **Maureen Deniel** de m'avoir laissé chanter lorsque mon cerveau était en surchauffe, bon courage pour la rédaction de ton manuscrit. Merci également à **Mathieu Edely** pour son oreille et son œil attentif que je qualifierais « d'anti-thésarde en détresse », ainsi qu'à **Sebastien Nogarotto** et **Sandy Auguste** pour les pauses chocolat.

Au terme de ce parcours je tiens à remercier celles et ceux qui me sont chers et qui m'ont supportée tout au long de mon cursus scolaire. Merci à **ma mère**, de son accompagnement et de ses 20 années de corrections d'orthographe pour toujours finir par « franchement je n'ai pas tout compris... ». C'est grâce à toi. Merci à **mon père**, qui a expressément demandé d'être sur cette page, et dont mon gout pour comprendre « Comment ça marche ? » n'est pas étranger. Merci d'avoir pris ton dictionnaire et lu l'introduction du premier article puis de t'être arrêté, ce fut très... encourageant ! Merci à mes sœurs **Marjorie, Marie-Elphège** et **Ségoène** d'avoir été présentes durant 26 ans et dont les forces de caractères sont de véritables modèles. Je n'oublie pas **mes neveux et nièces** qui se sont assurés que « ça va dans ton école ». Enfin merci à toi, **Amaury**, pour ta patience, ta présence et surtout la compréhension dont tu as fait preuve et cela même à 3h du matin...

Merci à l'école de danse « **Studio Vibrations** » et particulièrement **Emmanuelle Ridé** pour leurs amitiés, leurs confiances et leurs accompagnements dans un futur projet aux couleurs des sciences. Merci spécialement à **Adeline Florentin** et **Cécile Brault** d'avoir traversé l'Atlantique pour certes visiter San Diego, mais surtout être présentes après cette première conférence internationale. Restons positif Cécile, même si ça dure depuis la maternelle un jour, je retiendrai les dates d'anniversaires.

Merci à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à cette thèse. Je m'estime chanceuse d'avoir eu l'occasion de faire de telles rencontres et d'avoir eu autant d'opportunités.

Note : Pour terminer, et bien que certaines personnes ici citées s'en sont moquées, je tiens à remercier **ma R19** et ses 347347 km sans qui l'échantillon PP dans l'air sous un pare-brise n'aurait jamais existé.

INTRODUCTION	19
Comment fait-on du plastique ?	20
Fin de vie des matériaux plastiques	21
Tout finit vers le point le plus bas : l'océan	22
Que sait-on sur le devenir des plastiques dans l'environnement aquatique ?	24
Mais jusqu'où les plastiques se fragmentent-ils ?	
Et quand peut-on considérer qu'un morceau de plastique a réellement disparu ?	26
Impact des microplastiques sur l'écosystème : la taille compte !	27
Le projet Nanoplastiques et les objectifs de la thèse	28

CHAPITRE I

 Vieillessement, dégradation des polyoléfines : Etat de l'art	31
I.1 - Dégradation des polymères	32
I.1.a - Descriptions et propriétés générales des polymères	32
I.1.a.α - Description multi-échelle d'un polymère	32
I.1.a.β - Propriétés physico-chimiques	33
I.1.a.γ - Un type de polymères : les polyoléfines	34
I.1.b - Qu'est-ce que la dégradation d'un polymère dans l'environnement ?	36
I.1.b.α - Définitions	36
I.1.b.β - Facteurs influant sur la dégradation des polymères	36
I.1.c - Description du vieillissement environnemental	38
I.1.c.α - Facteurs environnementaux	38
I.1.c.β - Observation du vieillissement en environnement naturel	39
I.2 - Vieillessement chimique des polymères	41
I.2.a - Le photovieillessement	41
I.2.a.α - Rayonnement et photovieillessement	41
I.2.a.β - Conséquences du photovieillessement : Voies de dégradation	44
I.2.b - Variations des propriétés physico-chimiques	49
I.2.b.α - Déformation de la microstructure	49
I.2.b.β - Evolution des différentes propriétés physico-chimiques	50
I.2.c - Thermo-oxydation	51
I.2.c.α - Vieillessement chimique	51
I.2.d - Comment modéliser le vieillissement chimique ?	55
I.2.d.α - Vieillessement chimique par photodégradation accéléré	55
I.2.d.β - Modélisation de la dégradation	56
I.3 - Dégradation mécanique : Fragmentation des polymères	57
I.3.a - Mécanismes de fissuration	57
I.3.a.α - Contraintes induites par le photovieillessement	57
I.3.a.β - Fissuration	57
I.3.a.γ - Corrélacion entre les nouvelles propriétés du matériau et celles des fissures	59
I.3.b - Interdépendance de la fissuration et de la fragmentation	59
I.3.b.α - Des fissures vers la fragmentation	59
I.3.b.β - Type de détachement polymérique	60
I.3.b.γ - Etudes reproduisant l'environnement naturel	61
I.4 - La fragmentation comme puits de disparition des plastiques dans l'environnement	63
I.4.a - Distribution en taille des fragments dans l'environnement	63
I.4.b - Nanofragmentation : une réponse aux puits de disparition ?	65
I.4.b.α - Présence de nanoplastiques (NP)	65

I.4.b.β - Evaluation des quantités de nanoplastiques en mer	66
I.4.c - Répartition dans la colonne d'eau	67
I.4.c.α - Evolution de la flottabilité du polymère	67
I.4.c.β - Evaluation des distributions	68
CHAPITRE II	
Partie expérimentale	73
II.1 - Mise en place expérimentale	74
II.1.a - Choix et préparation des polymères	74
II.1.a.α - Polymères utilisés	74
II.1.a.β - Préparation des films	75
II.1.b - Choix de la source d'irradiation	77
II.1.b.α - Importance de l'objet d'étude	77
II.1.b.β - Enceinte à vieillissement accéléré	77
II.2. - Suivi du vieillissement	80
II.2.a - Caractérisation des modifications chimiques au cours du vieillissement	80
II.2.a.α - Mesure de la modification chimique de la surface via la mesure des angles de contact (AC)	80
II.2.a.β - Analyse de l'oxydation par spectroscopie infrarouge (IR)	81
II.2.b - Modifications structurales : Evolution du taux de cristallinité au cours de la photodégradation	85
II.2.b.α - Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	85
II.2.b.β - Analyses par spectroscopies IR et Raman pour évaluer le taux de cristallinité	86
II.3. - Suivi de la fragmentation	89
II.3.a - Observation de la fissuration	89
II.3.a.α - Etat de surface du polymère	89
II.3.a.β - Rugosité et place des fissures : Microscope à Force Atomique (AFM)	90
II.3.b - Technique de décompte et de mesure des tailles de fragments	93
II.3.b.α - Décompte des macrofragments	93
II.3.b.β - Détection et caractérisation des nanoparticules : SLS	95
CHAPITRE III	
Facteurs influençant l'initiation de la fragmentation	99
III.1 - Etude des premières étapes du vieillissement du LDPE	100
III.1.a - Modification chimique du LDPE	100
III.1.a.α - Suivi de l'oxydation par FTIR	100
III.1.a.β - Suivi de l'oxydation par mesure d'angle de contact (AC)	102
III.1.b - Evolution de la structure des films	104
III.1.c - Evolution de la morphologie de surface	104
III.2 - Influence de l'environnement sur les mécanismes de fragmentation	106
> Article publié	
III.3 - Influence de la structure cristalline sur les mécanismes de fragmentation	116
> Article publié	
CHAPITRE IV	
Fragmentation des polymères en environnement aqueux	131
IV.1 - Evolution des distributions en forme et en taille des fragments générés	132

> Article	
IV.2 - Détection des produits de dégradation particulières de tailles nanométriques lors du vieillissement accéléré en milieu aqueux	141
> Article	
CHAPITRE V	
Résultats préliminaires et perspectives : Optimisation du vieillissement et comparaison	159
V.1 - Films minces de LDPE : une plateforme modèle pour l'étude du photovieillissement ?	160
> Article	
V.2 - Comparaison des résultats avec des échantillons vieillis en environnement marin	170
V.2.a - Vieillissement en environnement naturel	170
V.2.a.α - Exposition prolongée de LDPE et PP dans l'air	170
V.2.a.β - Exposition en milieu marin	171
V.2.b - Position dans la colonne d'eau	174
CONCLUSION	177
ANNEXE II	
Partie expérimentale	182
II.1 - Mise en place expérimentale	182
II.1.a - Choix et préparation des polymères – Polymères utilisés	182
II.1.b - Choix de la source d'irradiation – Paramètres à contrôler	182
ANNEXE III	
Facteurs influençant l'initiation de la fragmentation	186
III.1 - Etude des premières étapes du vieillissement du LDPE	186
III.1.a - Modification chimique du LDPE – Suivi de l'oxydation par FTIR	186
ANNEXE IV	
Fragmentation des polymères en environnement aqueux	190
IV.1 - Evolution des distributions en forme et en taille des fragments générés	190
IV.1.a - Evolution des distributions des facteurs de formes	190
IV.1.b - Evolution des distributions des grandes dimensions	192
ANNEXE V	
Résultats préliminaires et perspectives : Optimisation du vieillissement et comparaison à l'environnement naturel	195
V.1 - Comparaison des résultats avec des échantillons vieillis en environnement marin – Limites des modèles de ce travail	195
BIBLIOGRAPHIE	198

Depuis des milliers d'années, nous utilisons les substances disponibles pour des applications en tant que matériaux, c'est-à-dire en tant que substances présentant un intérêt pratique pour réaliser des fonctions spécifiques. Lorsque le plastique est apparu dans la première moitié du XX^{ème} siècle, il a provoqué une véritable révolution tellement les propriétés de cette nouvelle matière semblaient infinies : des plastiques souples, transparents, très résistants... Ces matières ont rapidement envahi notre quotidien et sont aujourd'hui omniprésentes dans les emballages de nos supermarchés ; les moyens de transport ; les hôpitaux et cela à toutes les tailles avec les suspensions colloïdales dans les peintures ou les fibres textiles de la plupart de nos vêtements. Malheureusement la nature commence à payer un lourd tribut à cette ubiquité car ce qui fait la « magie » du plastique dans nos vies - sa durabilité – s'est insidieusement transformé en persistance et accumulation dans notre environnement faisant aujourd'hui du plastique un contaminant émergent inquiétant.

Plusieurs sources de rejets conduisent nos plastiques jusqu'aux océans : des rejets incontrôlables de matières plastiques liés à l'accumulation des populations dans les zones côtières (délibérément jetés ou perdus involontairement en mer, sur les plages...) ; des fuites des sites d'enfouissement ; des pertes en mer (pêche, production pétrolière, activités récréatives...). Ces plastiques se répartissent dans toutes les eaux du globe jusque dans des sites très reculés, inhabités par l'homme avec des impacts évidents sur les animaux marins et les oiseaux qui s'y enchevêtrent et meurent par milliers. Mais les impacts sont plus larges que cela : l'accumulation des macro-déchets plastiques dans les grands fonds marins et les sites non anthropisés crée une atteinte durable à notre patrimoine tandis que les microplastiques ingérés par la faune aquatique arrivent jusque dans nos assiettes avec des risques encore non évalués sur la santé.

Tandis que les citoyens et politiques se sont emparés du sujet assez récemment avec de très nombreuses initiatives comme les nettoyages à diverses échelles, la communauté scientifique internationale travaille depuis une dizaine d'années environ pour déterminer les quantités de plastiques qui s'accumulent, comprendre ce qu'ils vont devenir dans l'environnement et évaluer ce que pourraient en être les impacts sur nos vies futures. Les publications scientifiques affluent mais de nombreuses questions demeurent. Le plastique n'est pas un contaminant « ordinaire » : sous cette appellation, se cachent en réalité un très grand nombre de matériaux avec des compositions chimiques et des propriétés physico-chimiques très différentes. De plus durant leurs présences dans l'environnement, les plastiques vont se transformer générant des sous-produits solubles, gazeux et particulaires de toutes tailles. L'étude du devenir ultime des plastiques et de leur éventuelle entrée dans la chaîne trophique aquatique nécessite donc une interdisciplinarité rassemblant des océanographes, des physico-chimistes, des biologistes, des écotoxicologues, des spécialistes de l'analyse de risques... La dernière partie de cette introduction définira plus spécifiquement comment ce travail s'inscrit dans cette très large problématique.

COMMENT FAIT-ON DU PLASTIQUE ?

L'Union internationale de chimie pure et appliquée (IUPAC) définit les polymères comme étant « des substances composées de macromolécules », les plastiques sont quant à eux « des matériaux polymères qui peuvent contenir d'autres substances pour améliorer les performances et/ou réduire les coûts ».¹

Le raffinage du pétrole brut (distillation) permet de séparer les molécules qui le composent, essentiellement constituées d'atomes de carbone et d'hydrogène. Les plus lourdes sont utilisées pour produire des carburants, alors que les plus légères - les naphthas - permettent de fabriquer des polymères. Ces naphthas subissent des traitements secondaires permettant d'obtenir des molécules plus petites : les monomères. A partir de ces monomères il

est possible en contrôlant les conditions expérimentales de synthétiser une multitude de variétés de polymères ayant des propriétés différentes. La polymérisation de l'éthylène donnera par exemple du polyéthylène souple, léger et peu cher avec lequel des sacs plastiques et films alimentaires seront préparés. Ces plastiques sont donc mis en œuvre afin de leur conférer des propriétés d'usage bien spécifiques comme c'est le cas pour les thermoplastiques et les plastiques biodégradables.^{2,3}

En raison de leur faible coût ; de leur facilité de fabrication ; de leur résistance caractéristique à l'eau, aux produits chimiques, à la température et à la lumière ; de leur malléabilité permettant de faire des objets de toutes formes et tailles, les plastiques sont utilisés dans une multitude de produits. Dans notre monde moderne les objets les plus banals, tels que ceux du quotidien, à des pièces d'ingénierie complexes comme des vaisseaux spatiaux sont faits de plastiques.⁴ Il n'est donc pas étonnant que la production de matières plastiques soit en augmentation constante. Entre 2016 et 2017, elle est passée de 60 millions de tonnes à 64,4 millions de tonnes pour l'Europe et de 335 millions de tonnes à 348 millions de tonnes pour le monde.⁵ Cette production mondiale s'est élevée de 3,2% en 2018 pour atteindre 359 millions de tonnes (cf. Figure 1). Cette croissance est tirée par l'Asie qui représente plus de la moitié de la production de matériaux plastiques (la Chine, en particulier, a augmenté ses capacités de production pour près d'un tiers) et par les États-Unis qui ont également accéléré leur rythme de production. L'Europe a de son côté, produit 4,3% moins de plastiques qu'en 2017 malgré une légère augmentation de la consommation de 0,4%. Quant à la France, après une année forte en 2017, elle connaît une « baisse forte et amplifiée » de la production (-5,1%) par rapport à l'Europe, et une consommation également en baisse (-2,6%).

Parmi tous les plastiques produits, le polyéthylène (PE) et le polypropylène (PP), sont les polymères issus d'hydrocarbures les plus couramment produits et utilisés. En effet, malgré la recherche constante de polymères nouveaux, le PE et, plus particulièrement, le polyéthylène basse densité (PEBD ou LDPE), continue d'être l'une des catégories de plastiques les plus importantes (à cause de son faible coût de fabrication). Selon Plastic Europe en 2012, la demande européenne de plastique était de 29.5% pour le PE et 18.8% pour le PP.

FIN DE VIE DES MATÉRIAUX PLASTIQUES

L'utilisation croissante des plastiques entraîne une augmentation rapide des déchets générés dont une grande partie reste mal gérée à l'échelle mondiale comme le montre la *Figure 2*.

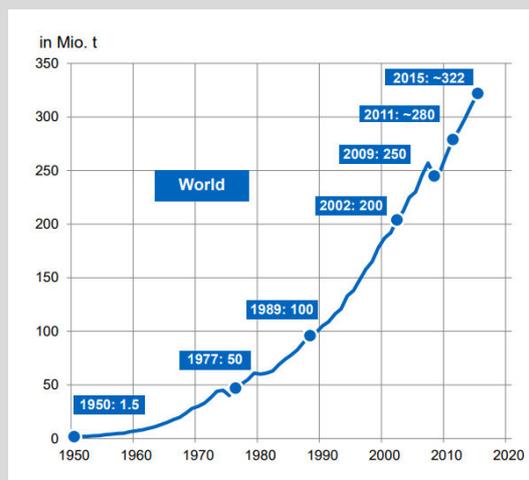


Figure 1 : Production de plastique mondiale entre 1950 – 2015.⁶

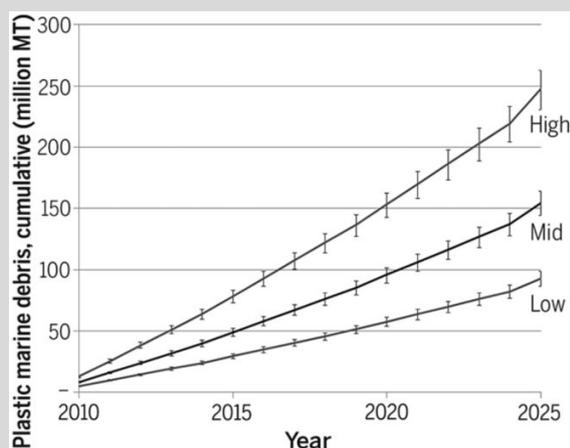


Figure 2 : Masse estimée de déchets plastiques (de millions de tonnes métriques) mal gérés introduits dans l'océan par des populations vivant à moins de 50 km d'une côte dans 192 pays, sous forme de somme cumulée de 2010 à 2025.⁷

La croissance des déchets plastiques et leur gestion reste un sujet à part entière car même si plusieurs voies sont actuellement suivies dans le monde, elles restent imparfaites : l'enfouissement ou la mise en décharges à ciel ouvert crée des zones terrestres d'accumulation polluées ; l'incinération présente un piètre rendement énergétique et pourrait engendrer des composés toxiques (émissions ainsi que cendres contenant du plomb et du cadmium) ; le recyclage représente probablement la meilleure alternative mais reste très peu développé à l'échelle mondiale. Il existe une réelle disparité géographique concernant le traitement déchets. En Suède et dans les pays du nord peu de décharge à ciel ouvert sont mises en place et environ 40% des produits plastiques étaient recyclés en 2016.⁵ Pour certains pays émergents le dépôt des déchets plastiques dans l'environnement reste leur principale voie d'évacuation.

L'unique alternative à l'élimination des déchets plastiques est donc le recyclage, pour lequel il reste souvent nécessaire de séparer les mélanges de plastiques en plastiques individuels. Plusieurs études expérimentales ont décrit la séparation des matières plastiques par des processus de flottation,⁸ de tri optique ou spectroscopique. Malheureusement certains produits plastiques ne sont pas compatibles lors de la refonte. Et même lorsqu'ils peuvent être recyclés et que les filières sont mises en place, des déchets plastiques échappent à la collecte et arrivent directement dans l'environnement.

TOUT FINIT VERS LE POINT LE PLUS BAS : L'OCÉAN

Il existe deux voies d'entrée des polluants dans les océans : les causes humaines (rejet accidentel d'hydrocarbures, peinture de bateaux, pesticides, plastiques...) et les causes naturelles (tsunami ou vent qui déplacent les déchets stockés...). Différents types de déchets arrivent ainsi en permanence dans les océans.

Les principaux débris plastiques retrouvés en mer peuvent être séparés en cinq groupes : les plastiques durs (46,6%) ; les films plastiques souples (45,4%) ; les lignes (fibre provenant de cordage, filet, lignes de pêche -7,9%-) ; granulés (nurdles de préproduction -0,05%-) ; les mousses (particules de polystyrène expansés ou d'autre mousse -0,008%-).⁹

En 2015 plus de 60% des débris flottant à la surface des océans était des plastiques et cette quantité augmente d'année en année.¹⁰ À l'échelle mondiale, l'apport annuel de débris marins dans l'environnement a été estimé à près de 6,4 millions de tonnes.^{11,12} Selon une seconde étude entre 4,8 et 12,7 millions de tonnes de plastique sont entrées dans les océans en 2010.⁷ En effet, les rivières, les systèmes de drainage ou d'égout sont des moyens efficaces d'acheminement de ces déchets plastiques.^{13,15} Ces derniers s'accumulent ensuite dans certaines zones du globe en raison de leur fermeture (comme le bassin Méditerranéen) ou sont transportés sur de très grandes distances à travers les océans^{14,15} puis rassemblés par des gyres océaniques (comme c'est le cas du 7^{ème} continent dans l'Atlantique nord). Ces derniers sont également retrouvés jusqu'à des zones très reculées comme en Antarctique.^{16,17} La distribution mondiale des plastiques flottants à travers les océans est donc un phénomène d'ampleur et des modèles complexes de circulation sont utilisés pour essayer de la suivre (cf. Figure 3).

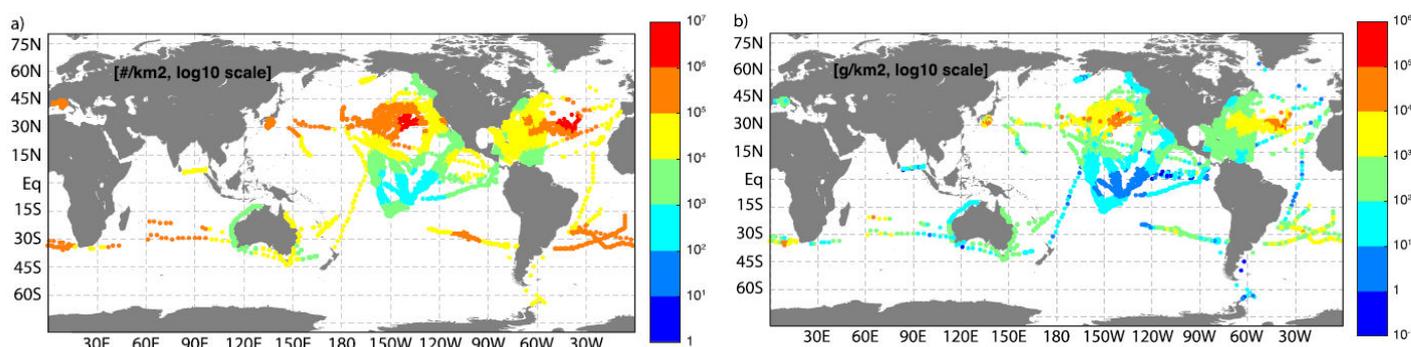


Figure 3 : Emplacement normalisé (a) du nombre de microplastiques (b) de la masse de microplastique.¹⁸

Loin de l'idée que l'on peut se faire d'un continent, il s'agit en réalité plutôt pour les endroits les plus concentrés d'une soupe de petits fragments de tailles inférieures à 5 mm, appelés microplastiques, qui sera défini mieux plus tard. En utilisant un modèle océanographique de dispersion des débris flottants et en corrigeant le mélange vertical entraîné par le vent, le nombre de particules de plastiques flottant en mer est estimé à

5,25 milliards de particules pesant 268 940 tonnes.¹⁵ Rien que dans une zone du 7^{ème} continent, les concentrations des plus petits microplastiques varient de 500000 à 7000000 pièces/km².¹⁹ Ces concentrations sont significativement plus grandes que les concentrations des grands microplastiques.¹⁹ La masse totale de microplastiques est quant à elle estimée entre 93 et 236 000 tonnes métriques en 2014.¹⁸ Pourtant ces quantités ne représentent qu'environ 1% de l'apport mondial de déchets plastiques dans les océans en 2010.¹⁸ Par conséquent, les quantités de plastiques sont sous-estimées en masse et en nombre.²⁰ Par exemple, Kukulka et al.(2012),²¹ ont annoncé que la couche de l'Atlantique Nord était sous-estimée à près de 2,5 fois. Cozar et al.(2014)²² ont identifié que le déficit était d'autant plus important, à l'extrémité de la distribution de taille c'est-à-dire pour les tailles inférieures à 5 mm. Les voies et les mécanismes impliqués dans ces pertes n'ont pas été complètement identifiés, et diverses hypothèses ont été proposées, telles que :

- Une sédimentation rapide pour les plastiques denses et des processus biotiques (consommation, neiges marines, matières fécales)²³ qui alourdissent les moins denses, laissant supposer des quantités importantes de plastiques accumulées dans les fonds marins.
- Des processus abiotiques rapides de fragmentation²² qui rendent les fragments trop petits (nanofragmentation) pour être échantillonnés ou de biodégradation.
- Une distribution dans la colonne d'eau (en moyenne 60% des microplastiques sont présents dans les 5 premiers mètres et donc ignorés lorsque l'échantillonnage est surfacique).²⁰
- Des techniques d'analyse pas suffisamment sensibles pour quantifier la totalité des plastiques, notamment les plus petits (impact des échelles de beaufort élevées, différence due aux mailles des filets).²⁰
- Le choix des modèles utilisés (Cózar et al.(2014)²² estiment que la charge totale de plastique en surface océanique mondiale est comprise entre 7 000 et 35 000 tonnes alors que Law et al.(2014)²⁴ ont estimé que la charge microplastique uniquement dans la zone d'accumulation du Pacifique Nord est d'au moins 21 290 tonnes).

Ceci illustre que le véritable cycle du plastique dans l'environnement est encore très peu connu et que l'évolution des concentrations reste difficile à prédire.

QUE SAIT-ON SUR LE DEVENIR DES PLASTIQUES DANS L'ENVIRONNEMENT AQUATIQUE ?

Une fois dans l'environnement les macro-débris subissent des actions mécaniques (érosion, abrasion), chimiques (photooxydation, température, corrosion) et biologiques (dégradation par des micro-organismes). Ces différents processus de dégradation conduisent en premier lieu à des modifications chimiques et à une perte de résistance et de propriétés mécaniques, menant à un affaiblissement jusqu'à l'apparition de fissures superficielles qui fragilisent la structure du matériau. Tout cela conduit à une fragmentation de l'objet solide en fragments pouvant atteindre des tailles milli-, micro- et nanométriques. Chaque nouvelle classe de tailles devenant potentiellement une nouvelle source de particules plus petites (cf. Figure 4).²⁵ Toutefois ces dernières ont des définitions qui varient considérablement d'une étude à l'autre. Hidalgo-Ruz et al.(2012)²⁶ ont proposé des procédures et une classification normalisée en 2012. Mais récemment de nouvelles terminologies sont apparues :

1. **LES MESOPLASTIQUES** sont définis comme des débris de plastiques supérieur à 5 mm,²⁷ ou entre 5 mm et 20 cm.¹⁹
2. **LES MICROPLASTIQUES** qui ont une limite supérieure souvent définie comme de 5 mm,^{26,28} cette définition est confirmées Galgani et al.(2013)²⁹ et suggérées pour adoption par la MSFD (Marine Strategy Framework Directive), mais il arrive de trouver des définitions avec une limite supérieure de 1 mm.³⁰ Plus récemment cette catégorie a été divisée en deux types :
 - les **GRANDS MICROPLASTIQUES** de l'ordre de 1 à 5 mm,³¹ ou encore entre 500 µm et 5 mm.²⁶
 - les **MICROPLASTIQUES DE PETITES TAILLES** soit < 1 mm,³¹ ou entre 1 µm et 500 µm.²⁶
3. Les particules de plastique nanométriques, appelées **NANOPLASTIQUES**, ont quant à elles une taille comprise entre 1 et 999 nm,¹⁹ voir inférieur à 100 nm³² en fonction des définitions.

Remarque : Filella et al.(2015)³³ font remarquer que contrairement à la pesée qui est sans équivoque, la détermination de la taille des particules peut dépendre de la méthode de mesure.

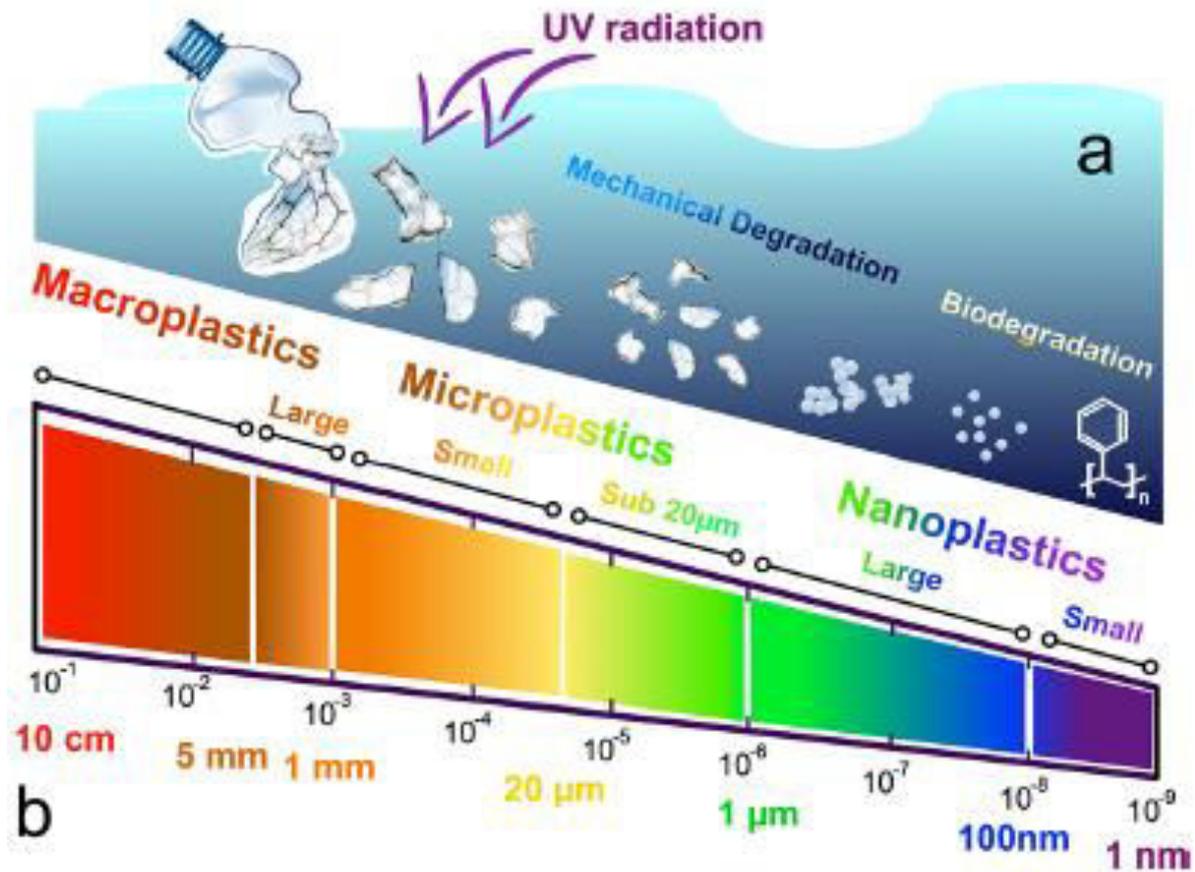


Figure 4 : Schéma de (a) dégradation des débris plastiques dans l'environnement aquatique et (b) définition par tailles des fragments générés.³⁴

L'expédition « 7^{ème} continent » dans le gyre subtropical de l'atlantique nord a recueilli des échantillons en surface d'une mer dont les vagues étaient inférieures à 1,5 m (= mélange vertical négligeable),³⁵ il a été remarqué dans ce prélèvement que les mésoplastiques dominent en masse à 63% alors que les microplastiques sont plus importants en nombre 78%. La distribution des morceaux de plastique a montré un pic d'abondance autour de 1,5 – 2 mm. On peut se demander les raisons pour lesquelles cette classe de tailles est aussi surreprésentée.

De plus, la distribution des plastiques dans l'environnement semble également dépendre du type de polymères et de leurs tailles. Reisser et al.(2013),³⁶ ont rapporté que 98.5% des débris plastiques flottants collectés dans les eaux côtières australiennes étaient constitués de PE et de PP. Mais de manière intéressante, des différences significatives sont relevées entre les petits (< 1 mm) et les gros microplastiques. En effet, les petits microplastiques sont à 73% du PE, 13% du PP, 8% du PVC, 2% du PS et 1% du PET alors que les grands sont constitués principalement de PE (90%) et PP (10%).¹⁹ Pourtant le ratio de production entre le PE et le PP est de 1,5, ce qui sous-entendrait des différences de devenir de tous ces polymères dans l'environnement. Différentes pistes peuvent expliquer ces écarts comme la différence de durée d'utilisation entre les polymères ou le fait que certains soient plus rejetés que d'autres. Mais ces écarts peuvent aussi probablement être dus à des différences de persistance dans l'environnement aquatique (vitesses de photodégradation et de fragmentation, biodégradation, ingestion préférentielle par des organismes...).

MAIS JUSQU'OU LES PLASTIQUES SE FRAGMENTENT-ILS ? ET QUAND PEUT-ON CONSIDÉRER QU'UN MORCEAU DE PLASTIQUE A RÉELLEMENT DISPARU ?

En théorie, tous les plastiques sont biodégradables, ils devraient par conséquent après des temps très longs d'oxydation, se casser en oligomères et petites molécules de faibles masses molaires, volatiles ou solubles dans l'eau. Ils pourraient aussi à partir d'un certain temps d'oxydation, devenir assimilables par des microorganismes et biodégradables pour finir minéralisés, c'est-à-dire transformés en carbone inorganique et en biomasse. Mais en réalité ce terme désigne le cas particulier des plastiques se dégradant avec des cinétiques relativement rapides.³⁷ En effet, pour des polymères aussi stables que le PE ou le PP, la durée de vie dans l'environnement réel est très longue, sans que l'on sache s'il s'agit seulement d'une très lente dégradation chimique ou si une biodégradation pourrait intervenir un jour.^{27,38} Ces phénomènes sont donc complexes et dépendent de nombreux facteurs.

L'une des voies de dégradation vraiment identifiée à ce jour pour les polyoléfinés tels que PE et PP dans l'environnement est leurs fragmentations en microplastiques. Ces microplastiques sont dits secondaires.²⁵ Dans l'environnement, ils viennent s'ajouter aux microplastiques primaires, c'est-à-dire ceux entrant dans le milieu directement aux tailles milli- et micrométriques (microbilles utilisées jusqu'à il y a peu de temps dans beaucoup de produits cosmétiques notamment). Plusieurs auteurs ont d'ailleurs suggéré que les principales sources de microplastiques dans les systèmes aquatiques sont les produits cosmétiques et de nettoyage rejetés dans les eaux usées domestiques.³⁹⁻⁴²

La question suivante porte à présent sur le devenir des tous ces microplastiques. Vont-ils à leur tour se fragmenter pour générer des quantités massives de plus petits fragments (nanoplastiques) et jusqu'à quelle taille pourront-ils se fragmenter ? Il est important pour la communauté scientifique de répondre à ces questions pour plusieurs raisons : i) pouvoir prédire l'évolution des concentrations en microplastiques dans les années futures ; ii) connaître le devenir ultime de ces polymères permettra de mieux concevoir leurs éventuels substituts iii) mais surtout les potentiels impacts de ces particules pourraient être d'autant plus importants que leur taille diminue.

IMPACT DES MICROPLASTIQUES SUR L'ÉCOSYSTÈME : LA TAILLE COMPTE !

Les macro-déchets plastiques affectent tous les écosystèmes à travers le monde. L'enchevêtrement des organismes marins dans les outils de pêche perdus, abandonnés ou mis au rebut, appelés "filet-fantômes", est un problème important.^{13,44} F. Galgani a ainsi donné l'exemple, lors d'une conférence « Océans, poubelles du monde ? » en mars 2016, d'une enquête menée sur les nids et les poches d'oiseaux de mer du nord, dans lesquels un grand nombre de débris de plastique ont été identifiés (environ 0,6 g ce qui correspondrait à 60 g pour un humain). Le poids des macrodéchets est plus important que celui des micro- ou des nanodéchets et l'accumulation des macrodéchets constitue un préjudice grave et inaltérable à notre patrimoine avec des impacts socio-économiques importants (coût des nettoyages, arrêt du tourisme dans certaines zones...).

Cependant, c'est bien la présence des micro- et nanoplastiques qui soulèvent le plus d'inquiétudes dans la communauté scientifique. L'ingestion avérée des petites particules de plastiques par de nombreux organismes marins a été abondamment documentée dans la littérature scientifique de ces dernières années. Elle constitue une réelle préoccupation car elle pourrait impacter des espèces à la base de la chaîne alimentaire comme les microalgues et s'accumuler jusqu'aux plus gros mammifères marins⁴⁵ en cas de transfert trophique (cf. Figure 5). Les risques sanitaires pour l'homme, liés à la consommation de produits contaminés (bivalves, eau, sels...) sont en cours d'évaluation et la toxicité chronique liée à ce contaminant dans notre alimentation commence juste à être étudiée. Les études de ces dernières années menées sur des modèles biologiques (daphnies, bivalves, cellules) montrent que l'ingestion des micro ou nanoplastiques à des concentrations d'exposition réalistes pourraient avoir des effets à différents niveaux : baisse de l'alimentation, stress hépatique, baisse de la fertilité, obstruction des voies digestives, avec des effets plus importants lorsque les particules sont les plus petites.^{25,46,47} De plus, les mécanismes de fragmentation conduisent à la libération des additifs et charges contenus dans la matrice polymère, dont certains sont connus comme étant toxiques.¹⁰ Ce sont donc à la fois les plastiques mais aussi tous les produits particuliers et solubles qu'ils génèrent lors de leur dégradation qui pourraient avoir des effets délétères tant sur la vie marine que sur le bien-être de l'homme.^{46,48,49}

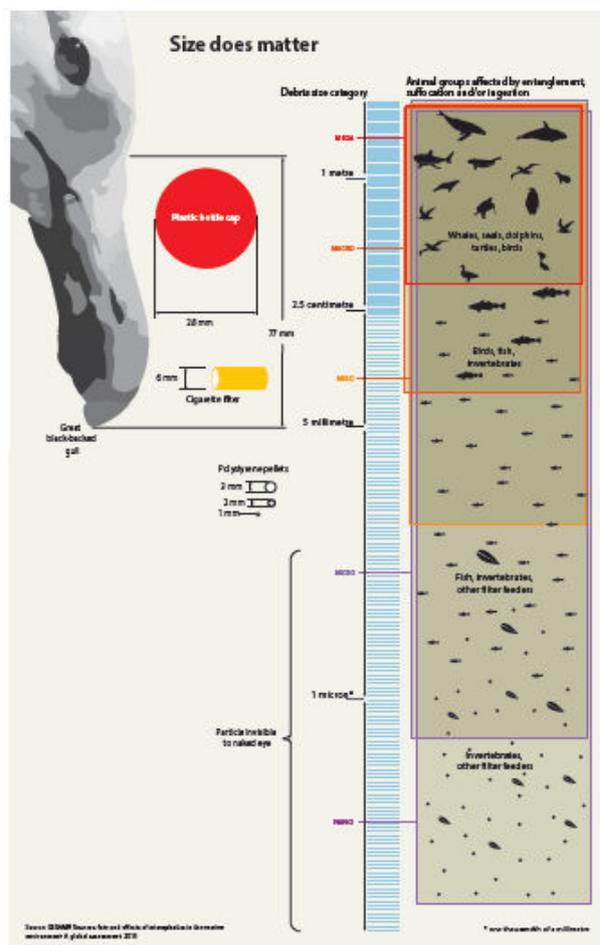


Figure 5 : Impact des débris plastiques en fonction de leurs tailles sur la chaîne trophique marine.⁴³

Enfin, les micro et nanoplastiques constituent des vecteurs sur lesquels peuvent s'attacher de nombreuses espèces non indigènes et/ou autres polluants, expliquant que l'impact sur la vie marine de ces petits débris pourrait être bien plus important que celui des macrodéchets.^{20,50-54} En effet, grâce à leurs faibles masses ; aux dérives océanique ; aux microorganismes, aux invertébrés et les poissons, les débris flottants sont en capacité de circuler rapidement autour de la planète^{9,55} et de modifier la répartition et l'abondance des populations marines.^{20,50-54}

LE PROJET NANOPLASTIQUES ET LES OBJECTIFS DE LA THÈSE

Dans ce cadre, le projet Nanoplastiques (2016-2020) soutenu financièrement par l'ANR, avait pour objectifs d'acquérir des connaissances théoriques sur la dégradation des polymères dans le milieu aquatique et d'évaluer l'impact des particules de plastique sur l'environnement, en se concentrant sur les fragments de petites tailles. Ce projet pluridisciplinaire était divisé en six workpackages. La thèse présentée dans ce manuscrit s'inscrit dans la partie physico-chimique du projet et vise à appréhender les mécanismes de fragmentation : "Fragmentation de débris de plastique en micro et nano fragments".

En effet, de très nombreuses études ont été faites après l'apparition des polymères pour comprendre leur vieillissement et les pertes d'usage associées mais il a fallu attendre ces dernières années pour que des travaux portent sur l'altération des polymères dans l'environnement réel. Parmi ces travaux, très peu visent à comprendre les changements morphologiques, chimiques et physiques en fonction des paramètres natifs du polymère, du temps vieillissement et de l'environnement. La complexité de compréhension de la dégradation dans l'environnement réel est directement liée aux nombreux facteurs l'influant, expliquant qu'il soit difficile d'appréhender l'influence d'un facteur spécifique par rapport à un autre sans étude modèle. Da Costa et al.(2018),⁵⁶ ont écrit « To the best of our knowledge, no reports focusing on the predominance of different factors on the degradation of plastic exist when considered independly ». Il est donc très important de procéder à des études modèles faites en laboratoire dans des conditions parfaitement maîtrisées pour pouvoir mieux comprendre les mécanismes de dégradation et de fragmentation ainsi que d'identifier les facteurs qui influencent ces mécanismes et leurs cinétiques. Ceci s'avère crucial pour élaborer des modèles fiables de prédiction de l'évolution des concentrations en micro et nanoplastiques dans le milieu aquatique. Depuis l'industrialisation des polymères, de nombreuses études menées sur leur vieillissement visent à analyser la perte de leurs propriétés mécaniques ou d'usage. Mais celles pour comprendre leur fragmentation dans l'air ou dans l'eau sont rares^{32,57} et aucune étude modèle n'a permis à ce jour d'identifier et de quantifier les mécanisme de production des nanoplastiques.⁵⁸ Seules quelques études^{19,58} ont permis de les mettre partiellement en évidence sans que leurs cinétiques de formation ne soient réellement comprises (érosion de surface ou fragmentation finale).

Ce travail est à l'interface de la chimie des polymères et de la physique des systèmes à multiéchelles. Les différentes échelles spatiales et temporelles étudiées ont nécessité une approche multi-technologiques : spectroscopies infrarouge et Raman ; mesures d'angles de contact ; calorimétrie différentielle à balayage ; microscope à force atomique ; diffusion dynamique de la lumière... pour suivre à la fois les modifications des polymères choisis pendant leur vieillissement et caractériser ensuite les fragments obtenus. Cette étude a été menée sur des films modèles de polyéthylène basse densité (LDPE) et de polypropylène (PP) et il a été effectué :

1. Le suivi de l'évolution des principales propriétés physico-chimiques pour évaluer l'influence de différents environnements et de la structure cristalline sur les mécanismes de fragmentation.
2. Le suivi de l'évolution des distributions en tailles, formes, nombres des fragments générés pour essayer de vérifier des différences de persistance supposées entre des polymères distincts.
3. La mise au point un protocole de préparation de films minces de LDPE (quelques micromètres) permettant d'étudier les tous premiers stades de fragmentation.
4. Une comparaison partielle des résultats obtenus sur nos modèles avec des échantillons vieillis en environnement réel.

Ce manuscrit s'articule ainsi autour de cinq chapitres : le premier chapitre est consacré à une description générale des matériaux polymères semi-cristallin, et en particulier du polyéthylène basse densité et du polypropylène étudiés par la suite. Un état de l'art y sera également fait portant sur leur vieillissement et leur fragmentation. Le deuxième chapitre sera ensuite consacré à la production et à la caractérisation physico-chimique des matériaux d'étude, ainsi que des différentes techniques utilisées. Effectivement, il est indispensable avant tout suivi de dégradation de connaître au mieux les propriétés de nos échantillons. L'impact du vieillissement sur la fragmentation sera développé dans un troisième chapitre, et une attention particulière sera portée sur l'évolution des propriétés physico-chimiques du LDPE et du PP en fonction du milieu de vieillissement et de la morphologie du polymère. Le chapitre 4 est consacré au suivi des fragments au cours du vieillissement ainsi qu'à la détection et la quantification de plus petits fragments. Le manuscrit se conclura sur des résultats préliminaires visant à proposer des protocoles optimisés de suivi de fragmentation, et par une étude comparative avec des échantillons prélevés dans l'environnement.

VIEILLISSEMENT, DÉGRADATION DES POLYOLÉFINES : ETAT DE L'ART

L'introduction de ce manuscrit a fait part d'un problème émergent, celui de la pollution des eaux terrestres par un matériau de plus en plus utilisé : le plastique. Afin de prévoir son devenir une fois dans l'environnement, il est important de connaître au mieux ses différentes propriétés primaires. Ces plastiques sont composés d'une base polymère à laquelle est rajoutés des additifs, dans le but de lui conférer des propriétés spécifiques (antioxydant ; antifeu...). Les polymères sont des substances constituées de macromolécules ayant des masses moléculaires élevées, jusqu'à plusieurs milliers ou millions de motifs appelés monomères. Dans le cas où se sont des polymères d'alcènes (oléfines), comme le polyéthylène ou le polypropylène, ils sont appelés plus spécifiquement polyoléfines. Ce premier chapitre est consacré à la description multi-échelle de leurs structures et de leurs principales propriétés physico-chimiques. Que ce soit en laboratoire ou dans l'environnement des dégradations physiques, chimiques et biotiques modifient le matériau initial, en induisant des changements physico-chimiques de la structure. Dans la majorité des cas une irradiation lumineuse à des longueurs d'ondes données ainsi qu'une élévation de température, peuvent initier le phénomène. Une attention particulière sera portée aux voies de dégradations chimiques et aux variations des différentes propriétés physico-chimiques initiales causées par l'interaction entre la lumière et la matière. L'environnement réel m'étant en jeux de nombreux facteurs, il est parfois intéressant de reproduire le photovieillissement de manière à le simplifier ou encore à l'accélérer. Les différents avantages et inconvénients de ce vieillissement accéléré seront listés et une approche de modélisation simplifiée sera effectuée.

Les changements structurels dus au vieillissement provoquent l'apparition de contraintes dans le matériau qui conduisent parfois à l'initiation de fissure marquant une perte de l'intégrité mécanique. Une description physico-chimique et une modélisation résumée du phénomène de fissuration, ainsi que l'évolution des propriétés du matériau fissuré seront récapitulées. Lorsque ces fissures se propagent puis se rejoignent la fragmentation est atteinte. Un état de l'art des distributions en abondance de tailles mais également la caractérisation des fragments échantillonnés dans l'environnement naturel a mis en évidence la disparition des fragments sous une certaine gamme de taille. Les phénomènes de fragmentation et d'érosion en tailles nanométrique, extrêmement difficile à prélever avec les techniques actuelles, pourraient expliquer en partie ce déficit. Une seconde piste concernant la répartition des fragments dans la colonne d'eau en fonction du vieillissement ; de la taille ; de la forme et du poids de ces fragments sera également explorée.

I.1 - DÉGRADATION DES POLYMÈRES

I.1.A - DESCRIPTIONS ET PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES DES POLYMÈRES

La fabrication de polymères doit répondre à une demande en augmentation constante depuis 1970. Plus particulièrement, au cours des deux dernières décennies, l'utilisation de polymères synthétiques a connu une réelle croissance. En effet, ces derniers présentent de nombreuses qualités tels que leur facilité de mise en forme, leur propriété d'isolation électrique, leur résistance aux chocs, ou encore leur inertie biologique (alimentaire).

I.1.A.α - DESCRIPTION MULTI-ÉCHELLE D'UN POLYMÈRE

Il est possible de décrire les polymères selon cinq échelles : moléculaire (issue des réactions de synthèse du polymère), conformation (arrangement spatial de la chaîne macromoléculaire), phases (amorphe et cristalline), microscopique (organisation entre les phases) et macroscopique,¹ ces différentes échelles sont visibles en *Figure 1*.

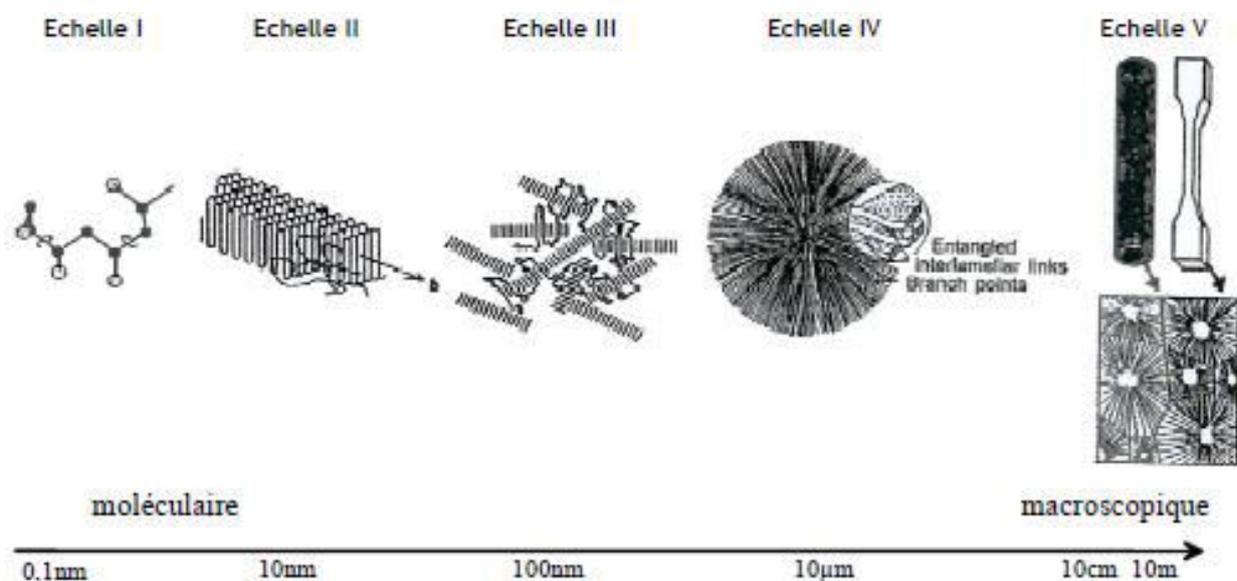


Figure 1: Représentation des différentes échelles structurelles d'un matériau polymère.¹

Structure moléculaire (échelle I)

La macromolécule est une répétition d'une unité constitutive d'atomes liés par des liaisons covalentes. Le nombre n de répétitions de cette unité de masse molaire M_0 est appelée degré de polymérisation (DP). Certains atomes du monomère formant le squelette peuvent se voir substituer avec des atomes ou molécules de différentes natures chimiques. Si les groupes d'atomes disposés latéralement sur le squelette ont une structure chimique identique à celle des chaînes principales, on parle de ramification ou de branche. Ces dernières provoquent une plus grande flexibilité et donc mobilité ou au contraire une rigidification de la chaîne principale et de l'ensemble des macromolécules.

Conformation (échelle II)

En fonction de la structure covalente (partage de deux électrons d'une couche externe afin de former un doublet d'électrons liant les deux atomes) et des interactions entre les atomes, la chaîne moléculaire a une conformation locale, c'est-à-dire une orientation des segments et de ses groupes latéraux. Elle permet alors une rotation autour des liaisons covalentes en fonction de l'encombrement stérique, c'est-à-dire de la gêne occasionnée par la proximité de groupements volumineux.

La conformation globale est définie par la position relative des atomes de carbone constituant l'ossature de la chaîne. Les deux conformations possibles du polyéthylène (PE) sont alors, une conformation en pelote aléatoire ou en zigzag plan. Le comportement des macromolécules dépend très largement de la température. A haute température, elles adoptent une conformation en pelote et une fois refroidi, l'état structural se fige. L'arrangement en pelote est également dû à la phase amorphe, qui donne la propriété au polymère d'avoir la même conformation à l'état solide et à l'état fondu. L'entropie et l'enthalpie de cette phase sont plus élevées que celles de la phase cristalline.¹ La conformation zigzag plan dépend davantage de la phase cristalline du polymère. Les enchevêtrements auront un impact sur le comportement mécanique du polymère en particulier sur les propriétés viscoélastiques.^{2,3}

Phase amorphe et cristalline (échelle III)

Un polymère semi-cristallin est constitué d'une alternance plus ou moins régulière de lamelles cristallines et de lamelles amorphes. La stabilité est assurée par des liaisons inter-macromoléculaires de Van der Waals, qui sont énergétiquement beaucoup plus faibles que les liaisons intramoléculaires de type covalentes.

La structure cristalline du polymère est un assemblage périodique de chaînes liées entre elles par des liaisons de Van der Waals. La configuration la plus stable du polyéthylène et donc la plus couramment rencontrée est une maille orthorhombique (a= 0,740 nm ; b=0,493 nm ; c= 0.253 nm). L'axe c suit l'orientation des chaînes macromoléculaires.⁴

A grande distance, la phase amorphe est caractérisée par une absence d'ordre.

Arrangement des cristaux (échelle IV)

Dans un polymère cristallisé à partir de son état fondu, l'alternance des lamelles cristallines et amorphes s'organise en arrangements semi-cristallins dont les tailles varient du micromètre à plusieurs millimètres. Pour certains polymères, les cristaux s'agrègent en sphérolites, structures rayonnantes qui commencent leur croissance à partir du centre vers l'extérieur et la stoppent une fois qu'il y a contact avec un sphérolite voisin.¹

L'échantillon macroscopique (échelle V)

Le polymère est alors observable à « l'échelle de l'opérateur », il est constitué d'un très grand nombre de molécules. L'étude est davantage mécanique que microscopique.

I.1.A.β - PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES

Les propriétés physiques permettant de caractériser un polymère sont nombreuses : points de fusion ; cristallinité ; propriétés diélectriques... Cette étude s'est principalement concentrée sur la cristallinité afin de décrire les différents phénomènes intervenant au cours du photovieillessement.

Masse molaire

Soit n le degré de polymérisation et M_0 la masse molaire de l'unité répétée, la masse molaire des chaînes de la macromolécule sera donc $M=n.M_0$. Plus le DP est petit, plus il est aisé d'avoir des macromolécules de la même masse. En réalité, les polymères réels sont plus ou moins polydispersés, c'est pourquoi une masse molaire moyenne \overline{M}_n et une masse molaire moyenne en poids \overline{M}_w sont utilisées⁵, avec pour expressions $\overline{M}_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i}$ et $\overline{M}_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i}$, N_i étant le nombre de molécules de masse individuelle M_i . L'indice de polymolécularité $\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$, permet d'évaluer l'homogénéité des masses molaires.¹

Les températures de transition vitreuse et de fusion, taux de cristallinité

Transition vitreuse

Il existe trois processus de relaxation, mais le plus important est la relaxation γ associée à la température de transition vitreuse T_g , qui caractérise les mouvements moléculaires dans la phase amorphe et varie inversement de la masse moléculaire en nombre. Plus le taux de cristallinité est élevé et plus T_g ou T_γ est importante. De même, le nombre et la disposition des ramifications dans une macromolécule font également varier la T_g . Plus les branchements sont petits et symétriques, plus la T_g est faible. Dans le cas du PE, $T_\gamma = T_g = -110^\circ\text{C}$. L'énergie d'activation de cette transition est comprise entre 50 et 100 kJ/mol. Dans le cas du PP, $T_\gamma = T_g = -10^\circ\text{C}$.

Remarque : La température de fusion dépend de la taille des lamelles cristallines. Il existe donc une température moyenne de fusion, qui est la température où le maximum d'énergie est absorbé par cette étape.¹

Taux de cristallinité et fusion

La mesure de l'enthalpie de fusion du matériau est aussi obtenue par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et permet de déterminer le taux de cristallinité selon l'expression^{6,7}, $\chi_{cm} = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^\circ}$.

L'enthalpie de fusion ΔH_f° du polyéthylène totalement cristallin est égale à 285 J/g.⁷ Dans le cas où le polyéthylène ne serait pas totalement cristallin, les valeurs de l'enthalpie diffèrent entre 285 à 293 J/g.^{2,6,8,9}

1.1.A.γ - UN TYPE DE POLYMÈRES : LES POLYOLÉFINES

Présentation du polyéthylène (PE) et du polypropylène (PP)

De par son faible coût de production, et ses nombreuses propriétés physico-mécaniques, le Polyéthylène (PE) est parmi des dizaines de polymères différents l'un des polymères les plus produits. De plus, il permet une mise en forme aisée par extrusion ou par injection, possède d'excellentes propriétés d'isolations électriques, d'inertie chimio-biologique et de résistance aux chocs.¹ Selon PlasticsEurope, la production de tous types de plastiques confondus est passée de 49,9 mt à 51,2 mt entre 2016 à 2017, avec des augmentations de la demande pour la quasi-totalité des résines. Par exemple, LDPE/LLDPE est passé d'environ 8,8 mt à 9,0 mt et celle de PP de 9,6 à 9,9 mt soit près de 40% de la demande à eux seul.¹⁰

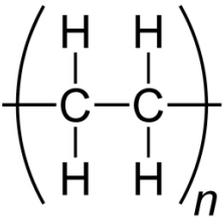
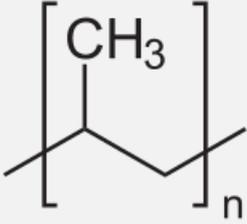
Deux types de polyéthylène : LDPE et HDPE

Il existe de nombreux types de PE mais ces derniers sont généralement classés en deux familles, définies par leur degré et leur régularité de ramification. Alors que le Polyéthylène Haute Densité (PEHD ou HDPE en Anglais) a très peu de branches, le Polyéthylène Basse Densité (PEBD ou LDPE en Anglais) quant à lui présente environ 2% en plus de ramifications avec des branches de longueur plutôt régulières (deux, quatre ou six atomes de carbone) à intervalles réguliers. Ces différences de structures sont directement reflétées dans les propriétés physiques de ces polymères, tels que la cristallinité et le point de fusion. Les ramifications influent sur les masses volumiques, ce qui confère au LDPE des propriétés utiles pour des sacs réutilisables, plateaux, récipients, films agricoles et films d'emballage alimentaire...¹¹ Le PEHD a quant à lui une masse volumique plus importante, et sera davantage utilisé pour des films plus rigides, jouets, bouteilles, tuyaux, articles ménagers...¹²

Propriétés

Les propriétés différenciant les LDPE du HDPE ainsi que celles du PP sont reportées dans le Tableau 1.

Tableau 1 : Comparaison des différentes propriétés des polyéthylènes (LDPE, HDPE) et Polypropylène (PP).

	POLYÉTHYLÈNE (PE)		POLYPROPYLÈNE (PP)
	LDPE	HDPE	-
FORMULE DÉVELOPPÉE			
DENSITÉ	0.91 – 0.94 g/cm ³	0.95-0.97 g/cm ³	0.85-0.94
POINT DE FUSION	~115°C	~135°C	~145 à 175°C
STRUCTURE	La chaîne principale contient de nombreuses chaînes latérales composées de 2 à 4 atomes de carbone, ce qui entraîne un tassement irrégulier et n'est donc pas résistant	Contient moins de 1 chaîne latérale par 200 atomes de carbone dans la chaîne principale, ce qui conduit à de longues chaînes linéaires qui entraînent une compression régulière et forte	<ul style="list-style-type: none"> - Atactique : motifs configurationnels ne sont pas réguliers - Syndiotactique : Centres de chiralité sont alternativement <i>rectus</i> et <i>sinister</i> - Isotactique : la répartition des substituants sur les carbones asymétriques est uniforme
CRISTALLINITÉ, FLEXIBILITÉ ET TRANSPARENCE	Faible cristallinité (50-60%) donc plus flexible et bonne transparence	Très cristallin, donc plus rigide et moins transparent.	Pour un PP atactique la cristallinité est très faible, lorsque le PP est syndiotactique elle est comprise entre 30-40 %, et de 70-80% lorsqu'il s'agit d'un polymère isotactique
T _g	-110°C		-10°C

Remarque : Il arrive que pour améliorer les propriétés physico-mécaniques des polymères, une copolymérisation soit réalisée. L'unité du copolymère et le rapport du mélange influenceront les propriétés du polymère final.¹³

En réalité la plupart des polymères thermoplastiques disponibles dans le commerce, et donc retrouvés dans l'environnement contiennent un certain niveau d'additifs organiques de faibles masse moléculaire et/ou d'additifs inorganiques (résidus de catalyse ; antioxydants ; ignifugeants ; plastifiants),¹⁴ ils forment alors des matrices complexes appelées plastiques. Tous ces agents ajoutés qui améliorent la fonctionnalité du polymère mais qui modifient la cinétique ainsi que les mécanismes de dégradation.

I.1.B - QU'EST-CE QUE LA DÉGRADATION D'UN POLYMÈRE DANS L'ENVIRONNEMENT ?

I.1.B.α - DÉFINITIONS

Dans ce manuscrit, le terme dégradation sera employé pour exprimer le changement non désiré des propriétés physico-chimiques (vieillessement) et structurales (fragmentation), causées par des facteurs environnementaux plus ou moins agressifs (oxydation ; photolyse ; hydrolyse ; contrainte...). L'étendue de la dégradation augmente avec la durée d'exposition du matériau et avec l'importance de plusieurs facteurs qui peuvent parfois agir en synergie. Cette dégradation rend le matériau inutilisable.

Le vieillissement est l'ensemble des modifications physico-chimiques qui altèrent progressivement les propriétés du polymère. Ce changement est parti intégrante de la dégradation, puisque de nombreuses propriétés utiles (optique, mécanique, électrique, résistance, rigidité...) sont compromises durant à ce processus.

La fragmentation désignera le processus par lequel le polymère se divisera en plusieurs morceaux.

I.1.B.β - FACTEURS INFLUANT SUR LA DÉGRADATION DES POLYMÈRES

L'environnement est principalement à l'origine de la dégradation des polymères par différents agents tels que la lumière solaire ; la température ; la pluie ; l'humidité ; les polluants ; les cycles thermiques et la teneur en oxygène (cf. Figure 2). L'influence de ces facteurs sera discutée dans le troisième chapitre suivant.

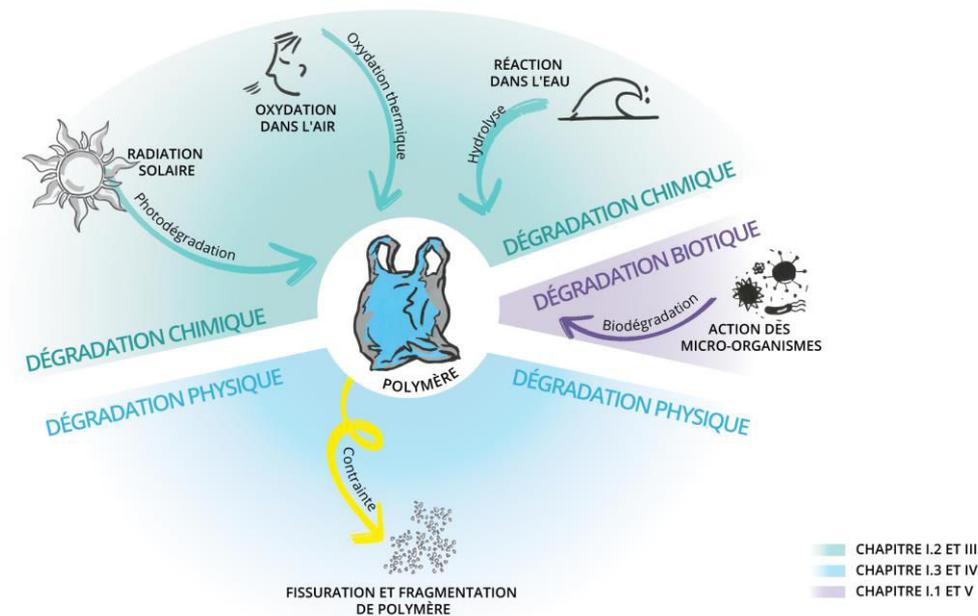


Figure 2 : Agents principaux de la dégradation de polymère dans l'environnement.

Le vieillissement est donc une cause d'altération irréversible des propriétés physiques, mécaniques et chimiques d'un polymère. Les propriétés atteignent alors un seuil critique en dessous duquel la durée de vie du matériau est largement diminuée. Il est important de bien distinguer le vieillissement physique et le vieillissement chimique (*cf. Figure 2*).

- Le vieillissement physique n'implique pas d'altération chimique des macromolécules ou des additifs, il s'effectue soit avec un transfert de masse c'est-à-dire que de la matière est adsorbée ou désorbée par le matériau (pénétration des solvants, migrations des adjuvants...), ou bien sans transfert de masse, il a alors lieu suite à des contraintes mécaniques ou des phénomènes de relaxation.
- Le vieillissement chimique implique une modification chimique du matériau. Il peut s'agir d'un vieillissement entraîné par l'attaque d'un réactif chimique ou par dégradation chimique. La dégradation chimique des propriétés du polymère peut en effet avoir des origines chimiques différentes : thermochimique, radiochimique, hydrolytique (pas pour le PE ni pour le PP), photochimique. Dans l'environnement aquatique ce sont essentiellement les phénomènes de photochimie et d'hydrolyse qui sont à l'œuvre.

La biodégradation complète d'un matériau équivaut à une transformation où toute la matière est convertie en biomasse et en molécules inorganiques : CH₄, NH₃ et CO₂ principalement, c'est la minéralisation qui correspond vraiment à la disparition du matériau. Deux conditions doivent donc être remplies pour obtenir une minéralisation biologique : le matériau doit être exposé à un environnement biotique propice à la biodégradation et sa structure chimique doit pouvoir être décomposée par des enzymes microbiens...¹⁵ Les plastiques flottants développent facilement un encrassement minéral et surtout biologique important de leur surface. En effet, les débris sont rapidement recouverts d'un biofilm, suivi d'un tapis d'algues puis parfois d'une colonie d'invertébrés. Néanmoins selon certaines études, la dégradation abiotique précède la biodégradation.¹⁶ Dans le cas du PE les microorganismes peuvent attaquer n'importe quel groupe méthyle terminal. S'il est biodégradable, le polymère est converti en diverses molécules intermédiaires, en monomères (esters, acides) avant d'être minéralisé, sous l'action d'enzymes produisant du CO₂ et de l'H₂O. Une étude a montré que 0,1% par an du carbone composant le polymère est transformé en CO₂. Si la ramification de la chaîne augmente alors la résistance à la biodégradation aérobie s'avérera plus difficile. A contrario, elle sera plus rapide lorsque la masse molaire est inférieure à 500 Da.¹⁷ Globalement, les plastiques tels que PE et PP sont très difficilement biodégradables dans des conditions naturelles et même après de longues périodes de vieillissement, aucune étude n'a vraiment pu mettre en évidence leur biodégradation dans des conditions marines.

Remarque : Certains polymères sont dit photodégradables. La photodégradation accélérée est obtenue soit en utilisant des modifications structurales, soit en utilisant des catalyseurs ou des additifs qui accélèrent les réactions d'oxydation. Un copolymère d'éthylène avec environ 1% de monoxyde de carbone comprend des fonctionnalités carbonyles dans sa chaîne. Les carbonyles sont des chromophores puissants qui absorbent le rayonnement UV-B solaire. Lors de l'absorption de l'énergie rayonnante, le copolymère subit une photolyse par la réaction de Norrish II conduisant à une scission de chaîne et donc à un affaiblissement du polymère.

Une deuxième approche utilise des catalyseurs pro-oxydants de métaux de transition comme additif. Plusieurs produits plastiques "photodégradables" et "oxo-biodégradables" reposent sur cette approche. Les métaux de transition (manganèse, fer, cobalt, nickel) peuvent agir comme catalyseurs Red/Ox pour accélérer la dégradation par décomposition catalysée de peroxyde en radicaux. Ces métaux sont présents à des concentrations très faibles d'environ 0,01 et 0,5% en poids dans le polymère.¹⁵

CONCLUSION

La disparition totale des plastiques par dégradation est donc due à l'action combinée du vieillissement chimique et mécanique et à une attaque biotique menant à la minéralisation du matériau. Ce n'est évidemment pas le cas pour des polymères tels que PE ou PP dans des temps raisonnables, ils sont donc dits « non biodégradables ». Les paramètres qui affectent les cinétiques de dégradation de polymères non biodégradables seront abordés dans ce manuscrit.

I.1.C - DESCRIPTION DU VIEILLISSEMENT ENVIRONNEMENTAL

I.1.C.α - FACTEURS ENVIRONNEMENTAUX

La distribution de l'énergie et de l'intensité du rayonnement solaire varient avec la position géographique, l'altitude, l'heure, la saison et les conditions atmosphériques.¹⁸ L'environnement conditionne donc le vieillissement de par la température ; l'humidité ; l'intensité des UV ; l'intensité de la lumière visible et les précipitations. Cela rend le processus de dégradation dans un environnement naturel très complexe. Des études ont permis d'évaluer l'importance d'un facteur par rapport à l'autre, pour évaluer leur importance sur la dégradation. Il semblerait que le facteur météorologique le plus important de ces trois facteurs soit la température moyenne.¹⁹

Localisation géographique et précipitations

La vitesse de photodégradation dépend nettement de la lumière disponible et peut varier jusqu'à un facteur 10-12 ou plus selon l'emplacement géographique.²⁰ En effet, le climat déterminé par l'enneigement (soleil diffus ou direct), explique en partie les différences observées entre les cinétiques de vieillissement. Prenons l'exemple de trois sites à travers le monde pour lesquels le climat est très différent et dont les irradiances annuelles sont reportées en *Tableau 2* :

- **Miami (Floride)** bénéficiant d'un climat tropical humide. Les précipitations à Miami sont plus faibles en hiver qu'elles ne le sont en été. Sur l'année la température moyenne est de 24.2°C et les précipitations sont en moyenne de 1267 mm.²¹
- **Phoenix (Arizona)** est doté d'un climat désertique. Il n'y a pratiquement aucune précipitation. Sur l'année la température moyenne est de 21.5°C et les précipitations moyennes sont de 211 mm.²²
- **Sanary-sur-Mer (France)** le climat est chaud et tempéré. Les précipitations sont plus importantes en hiver qu'en été. Sur l'année, la température moyenne est de 15.1°C et les précipitations moyennes sont de 659 mm.²³

Tableau 2 : Irradiations annuelles moyenne en fonction des domaines spectraux pour des climats types, données de l'entreprise ATLAS.

	300-3000 NM GLOBAL (EN MJ/M ²)	300-800 NM UV+VISIBLE (EN MJ/M ²)	300-400 NM UV (EN MJ/M ²)	340 NM (EN MJ/M ²)
FLORIDE	5850	3400	355	3.2
ARIZONA	8000	4600	485	4.4
EUROPE CENTRALE	3550	2050	215	1.9
SUD DE LA FRANCE (SANARY-SUR-MER)	5000	2900	300	2.7

Saisons et conditions atmosphériques

Rajakumar et al.(2009),¹⁸ ont montré que aussi bien en hiver qu'en été, les voies de dégradation chimique du PP sont similaires, mais le temps nécessaire à la dégradation est modifié. Les différentes valeurs des facteurs environnementaux selon les saisons, énoncés dans cette publication sont reportées *Tableau 3*. Lors de l'initiation de la dégradation, le rayonnement solaire, l'oxygène et la température sont nécessaires et sont présents dans les deux saisons étudiées. Cependant les quantités ou intensités de ces paramètres varient de l'une à l'autre, les vitesses de dégradation en sont donc impactées. Par exemple, la perte de résistance à la traction du PP durant l'été dépend davantage de la température moyenne que de la part totale de radiation UV, alors qu'en hiver c'est l'intensité des UV qui a un impact plus important sur ce paramètre.¹⁸

Tableau 3 : Température, pression, intensité d'UV et lumineuse, humidité et précipitations moyennes durant un vieillissement naturel.¹⁸

ALTÉRATION NATURELLE	TEMPÉRATURE (EN °C)	PRESSION (EN MMHG)	INTENSITÉ UV (EN W/CM ²)	INTENSITÉ LUMINEUSE (EN LUX)	HUMIDITÉ (% REL)	PRÉCIPITATIONS (CM)
SAISON ESTIVALE	39	745	234	493	40	1,47
SAISON HIVERNAL	32	748	787	964	41	3,54

Environnement biotique

Pour des échantillons relevés en eau de mer, un biofilm mince et visqueux se développe en quelques semaines d'exposition à la surface des polymères. Il évolue en une couche plus épaisse et plus riche en microorganismes et biomolécules associées. Après 3-4 mois d'exposition, le revêtement de surface peut même comporter quelques balanes d'un centimètre ou plus de diamètre. Ce biofilm va alors protéger le matériau des UV. En conclusion, la dégradation des plastiques par les rayons UV, notamment en mer, est fortement ralentie par l'eau et le biofilm.^{17,20}

1.1.C.β - OBSERVATION DU VIEILLISSEMENT EN ENVIRONNEMENT NATUREL

En mer

Le suivi chimique de la dégradation des polymères consiste généralement en l'étude de l'apparition des produits de dégradation. L'indicateur le plus couramment utilisé est l'indice carbonyle (CI), il correspond au rapport de l'absorbance de groupements carbonyles (liaisons C=O) par rapport à l'absorbance d'un pic de référence obtenu en FTIR. Il sera vu plus tard dans ce manuscrit, que les bornes des pics étudiés varient fortement d'une publication à l'autre, parfois le pic de référence n'étant pas le même. Il sera donc important de comparer les CI uniquement dans une même publication ou lorsqu'il est clairement défini. Ter Halle et al.(2016)²⁴ ont notamment montré que des échantillons prélevés en mer avaient un indice carbonyle compris entre 0,13 et 0,74, ce qui selon leur échelle témoigne d'une dégradation importante.

En extérieur

Selon Andradý et al.(1990),²⁰ le taux de détérioration se révèle plus faible lorsque le matériau a été altéré dans l'eau de mer comparativement à un matériau altéré dans l'air. En effet, l'eau empêche l'accumulation de chaleur dans les matériaux plastiques. Pour les plastiques, l'accumulation peut augmenter la température du matériau 30°C au-dessus de celle de l'air environnant.

Concernant l'apparence de l'échantillon, il a également été montré qu'un échantillon exposé à l'air ne subit aucun changement significatif en apparence, si ce n'est une perte graduelle de transparence.

Le PE exposé plusieurs années en extérieur par Shimizu et al.(2016),¹⁹ a montré une certaine périodicité de l'IC, qui augmente considérablement du printemps à l'été (avril-août) et augmente moins rapidement de l'automne à l'hiver (septembre-mars).

Comparaison des vieillissements dans l'eau de mer et à l'air

Selon Kalogerakis et al.(2017),²⁵ la dégradation des films de polyéthylène est plus rapide et plus efficace en présence d'oxygène atmosphérique qu'en présence d'eau de mer. Bien que les molécules d'eau adsorbées puissent accélérer la dégradation en augmentant l'accessibilité à l'oxygène dans la matrice et en permettant la lixiviation des stabilisants, la quantité de lumière

disponible pour l'oxydation (induite par la lumière) est nettement inférieure dans l'eau. De plus, les températures à terre sont plus élevées, ce qui permet une détérioration supplémentaire du polymère, probablement en raison de la thermooxydation. Outre la plus grande exposition à la lumière UV et les températures, ces résultats peuvent également être influencés par la différence de disponibilité de l'oxygène dans les deux matrices. Alors que l'air ambiant contient 21% d'oxygène, l'oxygène dissous dans l'eau est généralement de 8 à 10 mg/L dans les couches supérieures, ce qui rend le processus d'oxydation moins efficace. L'hydrolyse pourrait jouer un rôle dans la dégradation des plastiques dans l'environnement marin, mais il s'agit d'un processus très lent au cours duquel les plastifiants sont éliminés en premier. Enfin, l'effet de l'encrassement pourrait également être déterminant pour la dégradation, car il implique la formation d'une couche de matière sombre à la surface du polymère, rendant ainsi moins de lumière disponible pour la photooxydation.²⁵ L'encrassement pourrait également entraîner une augmentation du poids du plastique, diminuant sa flottabilité et le conduisant plus profondément dans l'eau. Ainsi, bien qu'il puisse y avoir biodégradation grâce au biofilm, il sera plus difficile pour le matériau de percevoir la lumière et la photooxydation sera fortement réduite en sa présence.^{26,27}

Kalogerakis et al.(2017)²⁵ avance le fait que les échantillons placés dans de l'eau de mer s'avèrent plus résistants à la fragmentation par rapport à ceux placés sur du sable durant une période de 6 mois de vieillissement en environnement naturel. Cela est confirmé par Andrady et al.(1989)²⁶ qui rapportent des changements significatifs de l'élongation finale des échantillons altérés sur la terre par rapport aux échantillons altérés dans l'eau de mer.

CONCLUSION

Parmi tous les paramètres météorologiques (l'humidité, la pression, la chute de pluie) qui sont variable, ce sont la température et l'intensité de la lumière UV-visible qui vont le plus influencer le comportement de dégradation d'un plastique dans l'environnement aquatique.¹⁸

Les essais d'exposition en plein air sont utiles pour observer les changements qui se produisent dans les plastiques lorsqu'ils sont exposés à des conditions environnementales réelles. Cependant, une irradiation rapide des produits est souvent souhaitable pour reproduire ce qui pourrait se passer sur de très longues périodes en environnement réel. Des essais accélérés d'altération à l'aide d'enceinte de rayonnement sont donc nécessaires, pour reproduire et contrôler au mieux les différents paramètres jouant sur la dégradation des plastiques. Dans de telles enceintes, c'est donc le photovieillissement (et le thermo-vieillissement dans une moindre mesure) qui seront simulés.

I.2 - VIEILLISSEMENT CHIMIQUE DES POLYMÈRES

I.2.A - LE PHOTOVIEILLISSEMENT

I.2.A.α - RAYONNEMENT ET PHOTOVIEILLISSEMENT

Définitions et rappels

Définition

L'ÉCLAIREMENT ÉNERGETIQUE est une puissance énergétique par unité de surface, c'est donc une unité radiométrique qui s'exprime en $Watt.m^{-2}$. Pour une bonne interprétation de l'éclairement énergétique, il est important de spécifier le domaine spectral.

L'irradiation ou dose d'éclairement correspond à l'intégration dans le temps de l'éclairement. L'unité radiométrique est donc exprimée en $J.m^{-2}$ ou $W.sc.m^{-2}$. A nouveau, il est important de préciser la gamme spectrale utilisée.²⁸

Spectre solaire

Comme le montre la Figure 3, le rayonnement solaire à la surface de la Terre, facteur de la dégradation des polymères, peut être divisé en trois grandes régions : les rayons ultra-violet (UV) ($\lambda = 10 - 390 \text{ nm}$), le domaine du visible ($\lambda = 390 - 750 \text{ nm}$) et les rayons infrarouge (IR) ($\lambda = 750 \text{ nm} - 0.1 \text{ mm}$). En réalité seulement une faible partie du rayonnement solaire parvient jusqu'à la surface de la Terre, le reste est réfléchi ou absorbé par l'atmosphère et l'ionosphère. Le rayonnement solaire reçu est alors la somme du rayonnement direct (environ 60 %) et du rayonnement diffus.

*Remarque : Près de 52% de l'énergie du soleil se trouve dans la gamme infrarouge, la plus grande partie de celle-ci se situant dans le proche infrarouge (NIR, 700-1200 nm).*¹⁵

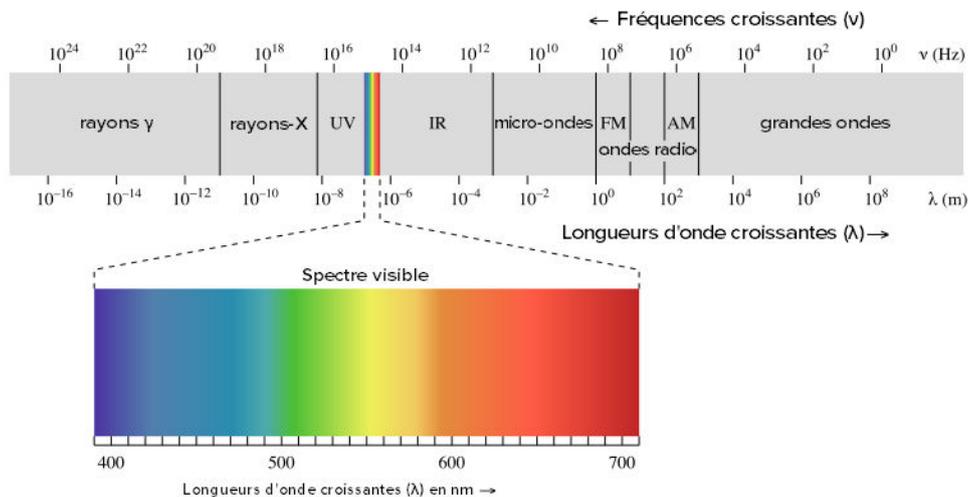


Figure 3 : Spectre électromagnétique.²⁹

Les ultraviolets sont des rayonnements électromagnétiques de même nature que la lumière visible mais dont les longueurs d'onde sont inférieures et donc non perceptibles par l'œil. Leur faible longueur d'onde leur confère une énergie forte (brûlures sur le corps humain). Le spectre des UV est subdivisé en trois bandes UVA (315-400 nm), UVB (280-315 nm), UVC (100-280 nm).

Les UVC sont filtrés par la couche d'ozone stratosphérique et n'atteignent pas la terre. Les UVA et UVB sont atténués par l'atmosphère et les particules en suspension. Ils frappent la terre dans une proportion respective de 98 % et 2 %. Le rayonnement UV augmente de 10 % tous les 700 m. Ainsi à 1500 m d'altitude, le rayonnement est de 20 % plus intense qu'au niveau de la mer. 85 % de la valeur maximale au niveau du sol est de $1120 \text{ W.m}^{-2}.\text{nm}^{-1}$ dont $60 \text{ W.m}^{-2}.\text{nm}^{-1}$ pour les UV et $600 \text{ W.m}^{-2}.\text{nm}^{-1}$ pour les UV-Visibles (300-800nm).

En général, ce sont les UVB qui sont les plus efficaces pour déclencher des réactions de dégradation. Toutefois le rayonnement proche infrarouge interagit également avec le plastique en augmentant sa température en volume bien au-dessus de celle de l'air environnant. Une surface peinte avec un pigment blanc reflète >80 % de la lumière du soleil, et une dispersion de noir de carbone sur une surface reflète <5% de la lumière du soleil.¹⁵

Remarque : La distribution de l'irradiance de la lumière solaire ainsi que la dose totale de rayonnement solaire varient grandement avec la situation géographique. Dans des endroits tels que l'Arizona, il peut atteindre 4600 MJ.m⁻² (300-800 nm), soit 485 MJ.m⁻² (300-400), soit 4.4 MJ.m⁻² (340 nm).¹⁵

Principe de l'interaction Rayonnement/Matière

Spectre d'absorption

Chaque polymère possède ses propres longueurs d'onde de coupure et son propre spectre d'absorption, initiant la photodégradation. Lors d'une étude de photodégradation, il est important de connaître ces bandes de fréquences spécifiques ainsi que la proportion de rayonnement dans l'intervalle de longueur d'onde d'intérêt.¹⁵ Dans le cas du PE et du PP la dégradation est liée davantage à des longueurs d'onde appartenant à l'UV-Visible, ce qui confirme que la photodégradation peut bien être initiée en environnement naturel.

Les effets de différentes bandes du spectre solaire peuvent être isolés expérimentalement à l'aide d'une série de filtres, ou bien en intégrant les variations de propriétés physico-chimique sur l'intervalle de longueur d'onde. Pour la plupart des plastiques, l'additivité simple impliquée par l'équation $\Delta D = \int H(\lambda).E(\lambda).d\lambda$ ne s'applique pas car il peut y avoir synergie ou annulation mutuelle des effets de différentes longueurs d'onde.⁵

Remarque : La présence d'un stabilisant ou d'additifs dans le composé peut modifier les zones d'activation de manière très significative.¹⁵ Ces zones de sensibilités sont également influencées par l'épaisseur de l'échantillon. Ainsi si l'épaisseur diffère d'un échantillon à l'autre, il y a un risque d'induire des variations de propriétés physicochimiques.

Mécanisme

L'acte primaire de tout processus de photooxydation est l'absorption d'un photon par le polymère. Pour initier le processus de photooxydation, il est important que la radiation puisse promouvoir la molécule à l'état excité (cf. Figure 4), la loi de Planck doit donc être respectée : $\Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$. Ainsi, comme représenté Figure 5, plus la longueur d'onde est importante et plus l'énergie du photon est petite. Il faut donc que la longueur d'onde du photon incident soit telle que $\lambda < \frac{c}{\nu}$. Si cette condition est respectée, la molécule est alors portée en un temps très court dans un état excité avec une énergie potentielle proche de 400 kJ/mol beaucoup plus élevée que celle obtenue en augmentant la température < 100 kJ/mol. Ceci explique que des processus inexistant de thermodégradation deviennent possibles en photodégradation.^{30,31} L'énergie de la première molécule excitée peut être transférée à une autre molécule non absorbante et lui donner la possibilité de réagir à partir de son état excité, ce qui lui aurait été impossible si elle était isolée.

Pour que la photo-initiation ait lieu, les polymères doivent contenir des groupes chromophores insaturés, groupement d'atomes comportant une ou plusieurs doubles liaisons, qui absorbent l'énergie

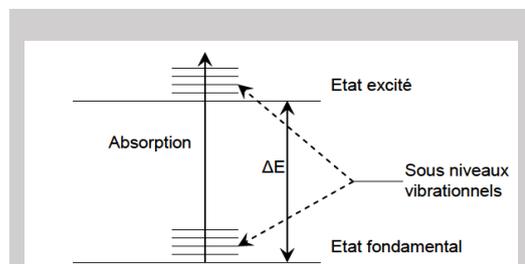


Figure 4 : Promotion d'une molécule à l'état excité par l'absorption d'un photon.¹

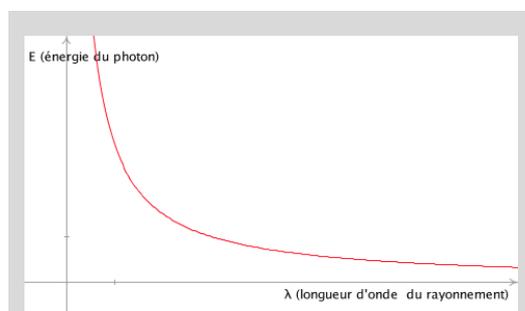


Figure 5 : Evolution inversement proportionnelle de l'énergie relative du photon en fonction des longueurs d'onde.³²

lumineuse, comme le polystyrène ; polycarbonate ; polyéthylène téréphtalate.¹⁵ Le PE et le PP ne contenant pas de doubles liaisons insaturées dans leur squelette polymère, ils sont donc supposés immunisés contre la photodégradation.³³ De plus, les polymères comme le PE, n'absorbent que les UV lointains,³⁴ et comme vu précédemment, les rayons solaires à la surface de la terre comportent peu de longueurs d'ondes inférieures à 290 nm. L'action des rayons solaires sur la stabilité de ces polymères ne devrait donc pas être le résultat de l'absorption directe par le polymère. En réalité ce sont les impuretés - les anomalies structurales ; les additifs incorporés ; restes de catalyseurs ou d'adjuvants - qui permettent la dégradation photoinitiée du PE et du PP.^{15,17,20,35,36} Ces impuretés peuvent être issues de la polymérisation ou des différents traitements subis ensuite.³⁷ Par exemple lors de la mise sous forme de granulés du polymère en usine, il existe une première dégradation thermomécanique qui favorise les β -scissions, ruptures thermiques des hydrocarbures et la formation de radicaux libres.¹⁸

Modification structurales dues aux interactions

Comme montré sur la *Figure 5*, l'énergie des photons augmente avec la diminution des longueurs d'ondes. Les longueurs d'ondes basses auront donc (dans le cas du rayonnement reçu par la terre, ce sont les UV) une énergie suffisante pour rompre des liaisons chimiques. Le mécanisme de coupures de chaînes se traduit donc par une diminution de la masse molaire moyenne au cours du vieillissement du polymère.^{38,39} Ce processus peut être suivi pour un polymère linéaire comme le PE par de la chromatographie d'exclusion stérique (CES) ou en phase gazeuse (CPG) et par viscosimétrie, et pour les polymères tridimensionnels par mesure de température de transition vitreuse T_g et de gonflement. Le mécanisme de réticulation correspond à la formation de ponts entre les segments voisins de macromolécules expliquant l'augmentation de la masse molaire moyenne. En réalité ces mécanismes interviennent simultanément rendant l'étude de la photodégradation complexe.^{40,41}

Les UV déclenchent une scission de la chaîne principale ; la création de radicaux¹⁵ et des réactions de réticulation³⁷ par l'intermédiaire de différents mécanismes successifs ou simultanés :

- **Photolyse de liaison covalente**

L'énergie photonique du rayonnement solaire, est plus importante que l'énergie de dissociation des liaisons covalentes dans les polymères. Malgré cela, la photolyse des liaisons covalentes est rare pour les liaisons C-C ou C-H, et faible dans les liaisons O-O.¹⁵

- **Photomodification de la structure chimique sans scission**

La photoréaction peut modifier la chaîne principale ou les chaînes latérales d'un polymère irradié. La longueur de chaîne moyenne ne change pas dans le processus même si la masse molaire peut être réduite. Par exemple, l'absorption des longueurs d'ondes bleues dans le spectre de lumière blanche par les séquences de polyènes provoque la décoloration de la surface du PVC.¹⁵

- **Oxydation photoinitiée avec scission de chaîne**

L'oxydation initiée par la lumière est la réaction prédominante, notamment pour le PE et PP. Elle s'accompagne d'une scission de la chaîne principale et parfois de réticulation, d'où une perte rapide d'intégrité mécanique.¹⁵ (cf. *Figures 6-7*)

- **Réarrangement de la structure sans scission**

Des réactions de réarrangement peuvent avoir lieu, en particulier dans les chaînes latérales. L'exposition à des longueurs d'onde inférieures à 300 nm (rayonnement UV-B solaire) conduit principalement à ce réarrangement.¹⁵

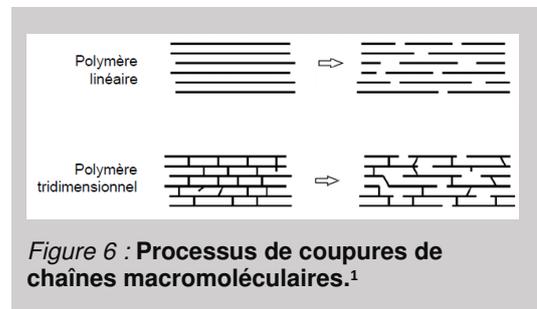


Figure 6 : Processus de coupures de chaînes macromoléculaires.¹

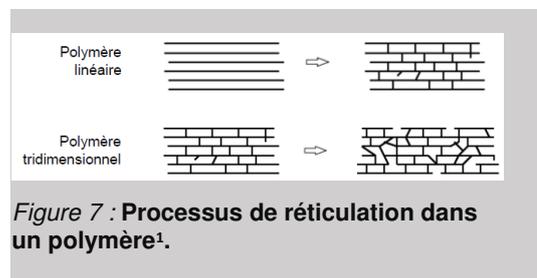


Figure 7 : Processus de réticulation dans un polymère.¹

CONCLUSION

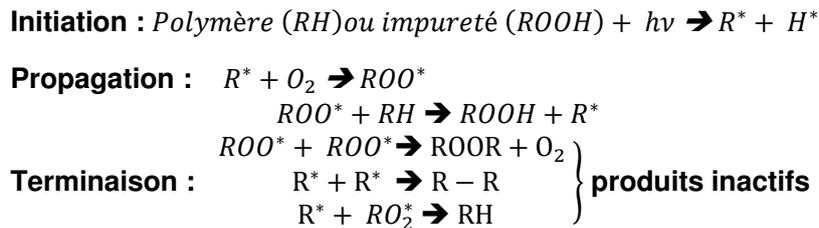
L'interaction lumière/matière provoque sur le PE et le PP : ¹⁸

1. L'absorption de longueurs d'onde spécifiques du rayonnement solaire (UV).
2. Des ruptures de chaînes dues à l'énergie des photons.

1.2.A.β - CONSÉQUENCES DU PHOTOVIEILLISSEMENT : VOIES DE DÉGRADATION

Premières étapes

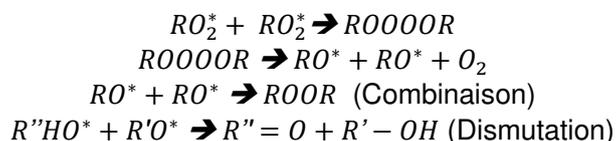
La photooxydation se développe sous l'action des UV mais nécessite aussi la présence d'oxygène. Le mécanisme de la dégradation induit par la lumière solaire pour le PE et le PP est une oxydation autocatalytique du polymère, qui peut être décrite par les réactions chimiques suivantes :



Dans l'initiation, les liaisons chimiques de la chaîne principale du polymère sont brisées par la lumière, conduisant à des radicaux et à de petits fragments de polymères qui sont plus sensibles à de nouvelles dégradations. La température joue sur leur mobilité augmentant les chances de réaction et donc de dégradation.¹⁸

Au cours de la propagation, le radical du polymère réagit avec l'oxygène et forme un radical peroxyde (ROOR'). A leur tour, ces peroxydes réagissent avec le polymère RH pour former un hydroperoxyde et un radical. Outre la formation d'hydroperoxydes (ROOH), d'autres réactions radicalaires se produisent et conduisent à une auto-oxydation. Il se forme des fragments oxygénés de faibles masses molaires (acides carboxyliques aliphatiques (RC(O)OH), alcools (C_nH_{2n+1}OH), aldéhydes (RC=O), cétones (RC=OR') ...). La phase de propagation conduit donc à une scission de chaînes ou à une réticulation. Les scissions de chaînes sont généralement dominantes de telle sorte que la production de fragments de masses molaires inférieures est prédominante^{15,17}

La phase de terminaison se produit lorsque des produits inertes sont formés à partir de la combinaison de deux radicaux. Les fractions-ROOH subissent elles-mêmes une photolyse pour produire des radicaux RO* rendant ce procédé autocatalytique. Certains radicaux peuvent se combiner par paires à des concentrations suffisamment élevées, ou se désactiver pour mettre fin au processus cyclique.¹⁵ Finalement la dégradation des polymères peut conduire à des fragments de polymères de faibles masses molaires, tels que des monomères et oligomères (pentane, 2-méthyl, 1-pentène, 2,4-diméthyl-1-heptène,....).^{15,17} La formation de nouveaux groupes terminaux tels que hydroperoxydes (PO₂H), peroxydes (PO₂P), les cétones/les aldéhydes (P'=O) ou les alcools (POH) est donc envisageable.¹⁸ En effet divers mécanismes de terminaison peuvent être envisagés, puisque $RO_2^* + RO_2^* \rightarrow ROOOOR$ est une structure très instable :



Habituellement les produits d'oxydation sont confinés dans la couche externe du polymère. Les modifications se font donc préférentiellement en surface des échantillons. En effet, la surface a une forte capacité d'absorption et donc d'échange avec son environnement. Selon certaines études, la photooxydation serait limitée aux 100 µm supérieurs.³³ L'importance de l'oxydation diminue donc avec la profondeur puisqu'elle dépend de la capacité de l'oxygène à diffuser dans le matériau et de la mobilité des radicaux produits en surface.^{37,40,42}

L'état avancé de l'oxydation rend les plastiques de plus en plus sensibles aux irradiations solaires, à cause des défauts structuraux de plus en plus présents comme les insaturations, les hydroperoxydes et les liaisons carbonyles (qui sont extrêmement photoréactifs).³⁷ Toutefois, tous les polymères n'ont pas la même stabilité car ils n'ont pas les mêmes structures chimiques de départ. Par exemple, le PP a une stabilité inférieure à celle du PE car chaque atome de carbone dans le squelette est un carbone tertiaire qui est plus enclin à l'attaque abiotique que les carbones secondaires du PE.¹⁷

CONCLUSION

La photodégradation peut donc se résumer en trois étapes successives :

- **Lors d'une exposition aux UV, il y a une oxydation préférentielle de la phase amorphe par rapport à la phase cristalline due à la perméabilité de celle-ci vis-à-vis de l'oxygène.⁶**
- **Par la suite, l'augmentation des hydroperoxydes et l'apparition d'une phase insoluble indiquent une disparition du groupe cétone en accord avec les mécanismes de Norrish I et Norrish II.**
- **A réaction est gouvernée par la réaction de Norrish I, il y a alors une chute de la masse molaire et augmentation appréciable de la proportion de molécules solubles.**

Cas spécifique du Polyéthylène

Les voies et les produits de dégradation dépendent toutes de la nature chimique du polymère étudié. Pour ce faire, il est important de les diviser en deux : les plastiques ayant un squelette carbone-carbone (PE, PP, PS, PVC), et ceux avec des hétéroatomes dans la chaîne principale (PET, PU). Dans le premier cas, qui sera étudié au cours du manuscrit, la dégradation est oxydative et photoinitiée, dans le second cas la dégradation est également oxydative et photo-initié mais aussi hydrolytique.¹⁵

Les hydroperoxydes (ROOH) sont formés comme sous-produit primaires. Une fois formés ils peuvent se décomposer à leur tour par scission de la liaison O-O ce qui donne un macroalcoxy (RO*) et un radical hydroxylé (HO*). L'alcoyle macroradicalaire réagit par plusieurs voies :

- β-scissions avec clivage de la chaîne principale pour former des aldéhydes.
- Extraction d'hydrogène sans clivage pour former des hydroxylés.
- Effet de cage entre les paires de radicaux formés produisant des chaînes cétones.

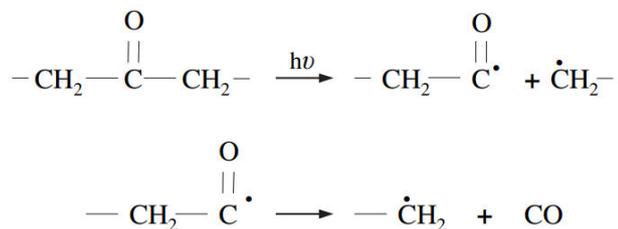
Après la photolyse des cétones par les procédés de Norrish II, il y a formation de liaisons vinyliques mais les cétones réagissent à nouveau selon une réaction de Norrish II formant une insaturation vinylique et de l'acétone. Selon Andradý et al.(1990),²⁰ sous des conditions d'exposition extérieures, la réaction de type Norrish type II prédomine.

La formation de t-vinylènes (HC=CH) résulte de la mésomérie (délocalisation d'électrons), des radicaux allyliques (H₂C=CH-CH₂) formés par l'abstraction des atomes d'hydrogène et de carbone en position α par rapport aux doubles liaisons des groupements vinyliques.

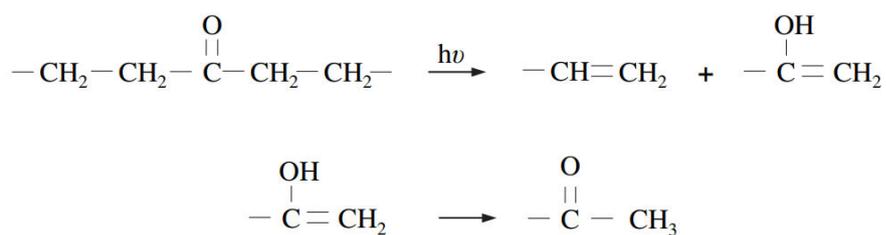
Des produits de terminaison provenant des différentes réactions impliquant à la fois des aldehydes et des radicaux céto formés par les réactions de Norrish I sont formés, ce sont principalement des oléofines (C_nH_{2n}) et des fonctions carbonyles (-C=O) (acides carboxyliques ; ester (RCOOR') ; aldéhydes (RCOH) et des cétones (ROR') ; ...). Ces derniers sont plus sensibles à la dégradation photoinitiée puisqu'ils contiennent des doubles liaisons insaturées.^{15,17} Le mécanisme général de photodégradation du PE est résumé *Figure 9*.

Réactions de Norrish (cf. Figure 8)

La réaction de Norrish I correspond à un clivage homolytique photochimique d'aldéhydes ou de cétones. C'est donc une rupture de liaison covalente dont les deux fragments se partagent le doublet d'électrons liants pour former deux radicaux. Dans le cas d'une dégradation de type Norrish II, seul le processus de rupture de chaîne intervient, accompagné par l'apparition de produits de dégradation vinyle (RC=C) et cétone (RC=OR').



(a) Norrish I



(b) Norrish II

Figure 8 : Mécanisme de dégradation type Norrish I et Norrish II.⁴³

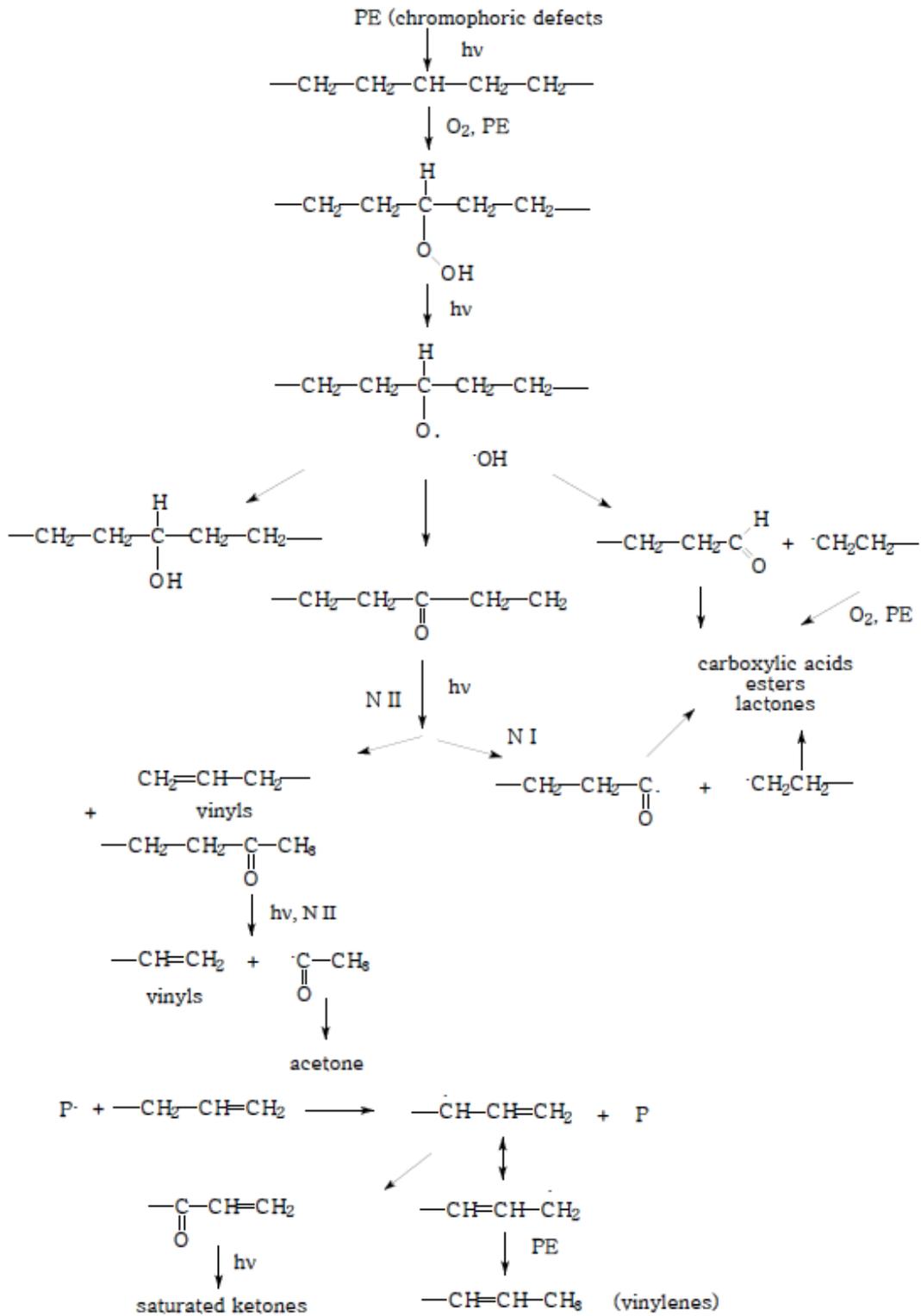


Figure 9 : Mécanisme simplifié de photooxydation du PE.³³

Voies de dégradation photochimique du polypropylène

Le polypropylène naturel sans stabilisants ni pigments est très sensible à la dégradation photochimique.³¹ Il a été démontré que la photooxydation du polypropylène est régie par des scissions. Le mécanisme d'oxydation standard du PP implique principalement les atomes de carbones tertiaires.⁴⁴⁻⁴⁶

Les réactions d'oxydation dans la chaîne macromoléculaire du PP commencent par la décomposition des hydroperoxydes (ROOH). Cette réaction s'auto-accélère en suivant une boucle fermée.³¹ L'acide acétique ($C_2H_4O_2$) est formé dès le premier stade d'exposition. Une partie de l'acide acétique formé est piégée dans le polymère où elle s'accumule.⁴⁷ L'autre partie de l'acide acétique migre et s'évapore vers la phase gazeuse.⁴⁸ La concentration de l'acide acétique et d'autres groupes carbonyles dans la matrice augmente progressivement avec le temps d'irradiation, mais l'acide acétique atteint une concentration à partir de laquelle il migre plus facilement du polymère à la phase gazeuse.

A l'opposé, les groupes ester ($RCOOR'$) et une partie des acides de chaînes terminaux qui sont des produits macromoléculaires restent dans le polymère. Après un certain temps d'irradiation, une inversion des maxima d'absorption des acides dimères (HO_2CRCO_2H) et des esters est observée en IR, elle pourrait refléter la concentration limite d'acide acétique dans le polymère.

Le mécanisme rapporté ci-dessus explique la formation des produits volatiles, l'acide acétique ($C_2H_4O_2$) et l'acétone (C_3H_6O), qui portent tous deux des fragments CH_3 . Ainsi une grande partie de ces produits migre du polymère à la phase gazeuse. Le mécanisme de photodégradation du PP est résumé Figures 10-11.

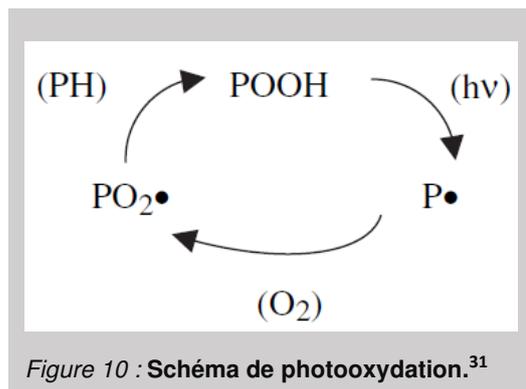


Figure 10 : Schéma de photooxydation.³¹

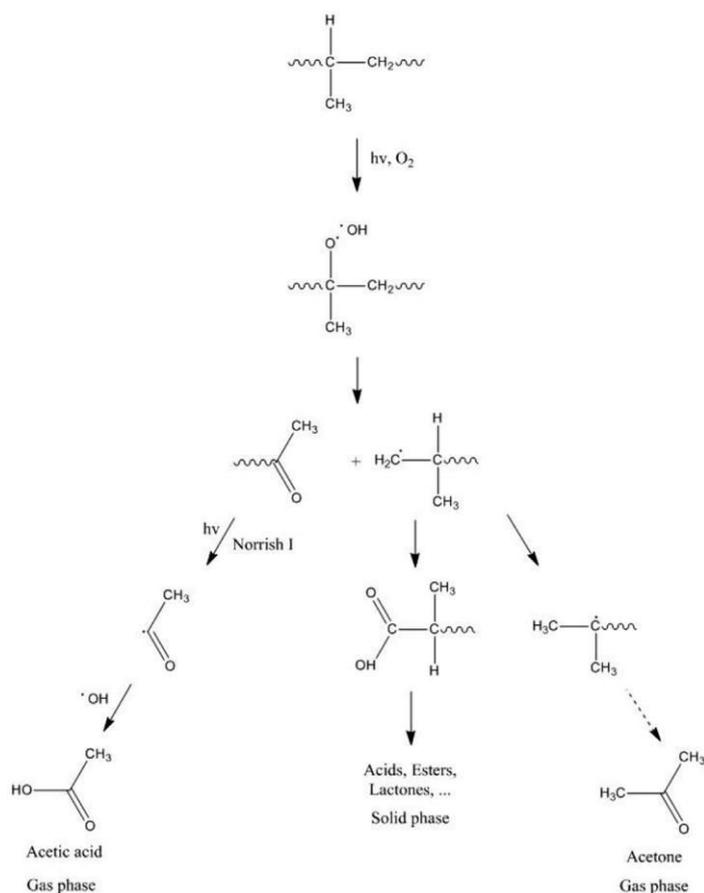


Figure 11 : Mécanisme de photooxydation du PP.⁴⁸

I.2.B - VARIATIONS DES PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES

I.2.B.α - DÉFORMATION DE LA MICROSTRUCTURE

Le comportement physico-chimique des polymères semi-cristallins dépend de leur microstructure. Pour une compréhension des pertes de propriétés du matériau, il est important de comprendre le comportement à plusieurs échelles. En effet, lors d'une déformation mécanique, les phases amorphes et cristallines sont affectées en raison de l'interpénétration des deux réseaux.⁴⁹ Le taux de cristallinité, la taille et la distribution des cristallites peuvent donc influencer le comportement mécanique de ces matériaux.¹

Déformation de la phase cristalline

Les cristaux polymères peuvent se déformer par des mécanismes cristallographiques, comme les glissements, le maclage, ou la transformation martensitique. Aux fortes déformations, la morphologie des cristaux lamellaires à chaînes repliées induit une destruction de ces cristaux vers une morphologie microfibrillaire. De plus, certaines liaisons des lamelles limitent les possibilités de glissement, dues à une énergie de cohésion des liaisons très fortes : les liaisons covalentes (le long des chaînes), les liaisons de Van der Waals (entre les chaînes). Ainsi les uniques systèmes de glissements actifs sont ceux dont le plan contient l'axe des chaînes macromoléculaires, soit ceux parallèles aux chaînes ou perpendiculaires aux chaînes.⁵⁰

La phase amorphe du matériau est caractérisée par une partie libre contenant des enchevêtrements et une partie liée aux lamelles cristallines. Le rôle mécanique de cette phase est la transmission de contraintes d'une cristallite à l'autre par l'intermédiaire des molécules de liens. Les deux mécanismes de déformation de la phase amorphe sont le glissement interlamellaire et la séparation interlamellaire. Le glissement est un cisaillement de deux lamelles cristallines, favorisé avec l'élévation de la température. Dans le cas du PE, le glissement interlamellaire dans la phase amorphe contrôle une partie de la déformation élastique. La séparation interlamellaire est une variation de distance entre deux lamelles lorsqu'une contrainte est appliquée perpendiculairement à la surface de ces lamelles. Elle nécessite des contraintes importantes en raison de la faible épaisseur de la couche amorphe interlamellaire par rapport à l'étendue des lamelles. En traction ce type de déformation a généralement pour conséquence une diminution de la densité de la phase amorphe et la création de microcavités.^{30,50}

Déformation des sphérolites

Lorsqu'un sphérolite est sollicité par une traction uniaxiale, deux processus de déformation peuvent se produire. L'un est dit homogène, les déformations sont alors réversibles et peuvent se produire dans toutes les régions du sphérolite qui évolue vers une forme ellipsoïdale. Si une contrainte appliquée est trop forte, il est totalement détruit lors de la formation de structures micro-fibrillaires. Le second est dit hétérogène, les différentes zones sphérolitiques ne sont pas déformées simultanément, les régions perpendiculaires à la direction de traction sont étirées de façon irréversible, alors que les zones situées au sommet du sphérolite ne sont pas déformées de façon réversible. Lorsque la température est inférieure à la température de transition vitreuse, la déformation est majoritairement hétérogène et inversement. La localisation de la déformation se traduit par des processus de cavitation marqués.¹

Les déformations peuvent avoir lieu dans une région équatoriale, les rayons du sphérolite et des lamelles cristallines sont quasiment perpendiculaires à la direction de traction. Le mécanisme de séparation le plus actif est alors la séparation interlamellaire qui peut donner lieu à la formation de microcavités. La seconde région de déformation est la région diagonale, dans laquelle l'orientation des lamelles par rapport à la direction de sollicitation est oblique. Les lamelles sont à la fois soumises à un glissement interlamellaire et à une séparation interlamellaire pouvant conduire à la séparation de celle-ci. Le cisaillement provoque également le glissement dans la direction des chaînes entraînant un changement de leur inclinaison et de leur orientation qui tend à s'établir selon l'axe de traction. Enfin, les déformations sont dans les régions polaires, lorsque les lamelles sont

quasiment parallèles à la direction de traction, il y a donc un glissement inter lamellaire. La compression latérale due au basculement des zones diagonales entraîne une fragmentation précoce des cristaux.⁵¹

1.2.B.β - EVOLUTION DES DIFFÉRENTES PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES

Définition

La variation d'une propriété D , ΔD , d'une matière plastique lors de l'exposition au rayonnement solaire s'exprime en fonction de la distribution d'irradiation spectrale dépendant de la sensibilité de longueur d'onde $H(\lambda)$ et du processus de dégradation $E(\lambda)$ de la façon suivante : $\Delta D = \int H(\lambda).E(\lambda).d\lambda$. La variation de propriété est également le produit de l'efficacité quantique $\Phi(\lambda)$ et du rayonnement absorbé par l'échantillon : $\Delta D = H(\lambda)(1 - e^{-A(\lambda)}). \Phi(\lambda)$

Taux de cristallinité

Dans les polymères semi-cristallins tels que les polyoléfines, les scissions de chaînes se produisent principalement dans les régions amorphes dans lesquelles l'oxygène peut facilement diffuser. Ceci entraîne que pour un nombre de scissions de chaînes relativement faible, des modifications disproportionnément importantes des propriétés mécaniques apparaissent. Selon Andrady et al.(2015),¹⁵ pour le PP les stades initiaux de la fragilisation correspondent à seulement 0,01% d'oxydation. Les segments libres de faibles masses molaires se réarrangent en une phase cristalline car les scissions de chaînes rendent la partie amorphe plus libre et mobile pour la recristallisation. Par conséquent, le taux de cristallinité du polymère augmente avec l'oxydation (cf. Figure 12).^{18,31} Toutefois si le polymère contient des additifs ou des charges la matrice est modifiée et l'augmentation de la cristallinité n'est pas toujours observée dans les expériences d'exposition.¹⁵

Les scissions des chaînes macromoléculaires induisent une augmentation de l'épaisseur du cristal, au détriment de l'espacement interlamellaire.^{48,52} Pour un échantillon de PP qui n'a pas été photooxydé, l'épaisseur des lamelles a été estimée à environ 12 nm.^{53,54}

Températures de transition vitreuse T_g et de fusion T_f

Lorsque les chaînes macromoléculaires se réorganisent en entités, leur point de fusion diminue, provoquant un changement du pic principal de fusion du matériau.⁵⁵ Ainsi lors d'une augmentation du temps d'exposition, il a été observé un abaissement de la température de transition vitreuse et de la température de fusion.^{34,48} Fayolle et al.(2008),⁵² utilisent le léger déplacement du pic principal vers des températures plus basses, lu sur des thermogrammes, car il pourrait témoigner des processus d'oxydation se produisant dans la région interfaciale des cristaux (cf. Figure 13).

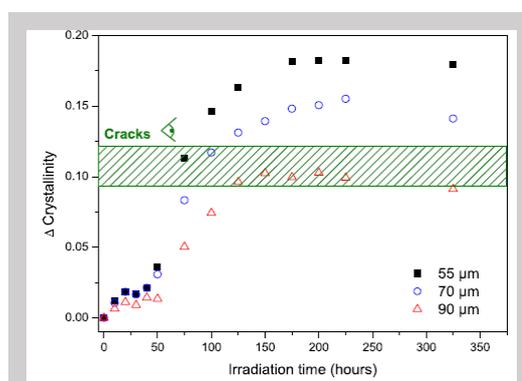


Figure 12 : Variation de cristallinité des films de polypropylène en fonction du temps d'irradiation pour des épaisseurs de 55 μm ; 70 μm et 90 μm. La zone verte correspond au seuil pour lequel les fissures deviennent perceptibles sur le film.⁴⁸

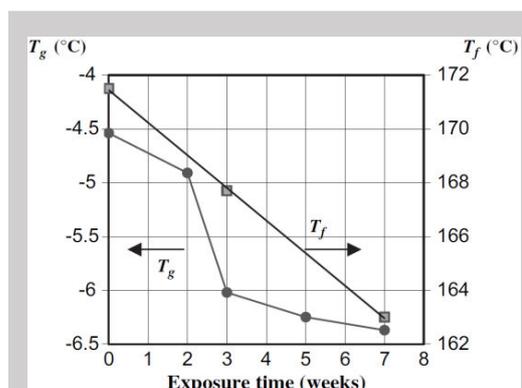


Figure 13 : Influence du vieillissement sur la T_g et T_f .³¹

Il est possible de connaître l'épaisseur des cristaux l_c , en fonction de T_m^0 le point de fusion à l'équilibre d'un cristal infini, σ_e L'énergie libre de surface, ΔH_m L'enthalpie de fusion par unité de volume, grâce à l'équation de Gibbs-Thomson : $T_m = T_m^0 \left(1 - \frac{2\sigma_e}{\Delta H_m l_c} \right)$

L'énergie libre de surface σ_e change durant l'oxydation ce qui influe sur T_m^{38} , en conséquence, l'équation de Gibbs-Thomson ne permet pas à elle seule d'estimer l'épaisseur des lamelles l_c au cours du vieillissement. Néanmoins, le rapport $\frac{l_c}{l_p}$ peut être déterminé, où l_p est la longue période mesurée par DSC ; l_c l'épaisseur du cristal et l_a l'épaisseur de la couche amorphe, comme il suit : $\frac{l_c}{l_p} = \chi_c \frac{\rho_a}{\rho_c - \chi_c(\rho_c - \rho_a)}$ et $l_p = l_c + l_a$

Dureté, élasticité, traction, rugosité...

De nombreux auteurs ont démontré l'interdépendance entre la morphologie d'un polymère et ses propriétés mécaniques.^{56,57} En particulier, la dureté d'un polymère est liée au degré de cristallinité et à la dureté des phases cristallines et amorphes. Le polypropylène longtemps exposé aux UV passe brutalement d'un comportement ductile à un comportement fragile. En effet, il existe une augmentation marquée de la dureté au cours du photovieillessement avant qu'elle ne chute considérablement. De façon générale, il semble que la surface des échantillons se renforce jusqu'à une certaine limite pour laquelle la déformation est alors libérée au moyen de fissures.⁴⁸

Les réductions de la limite d'élasticité, de la contrainte de traction, de l'allongement à la rupture et de la viscosité ont été observées dans de nombreuses études.⁵⁸

1.2.C - THERMO-OXYDATION

Les facteurs les plus importants initiant la dégradation des polymères dans l'environnement sont le rayonnement UV et la présence d'oxygène. Photooxydation et thermooxydation sont souvent conjuguées mais découpler l'étude des voies de photooxydation et de thermooxydation est possible puisque les plastiques flottant à la surface des océans sont exposés à des températures très modérées.

1.2.C.α - VIEILLESSEMENT CHIMIQUE

Cas du PE

La photooxydation et la thermooxydation du PE produisent presque les mêmes produits carbonyles, mais leurs concentrations relatives sont différentes. L'oxydation thermique du PE se déroule donc selon les mêmes réactions mais plus lentement à température ambiante.¹⁵

Les cétones et les cétones conjuguées s'accumulent pendant la thermodégradation, alors qu'elles disparaissent pour générer de nouvelles insaturations lors de la photodégradation. Cela est dû au fait que les cétones ne s'accumulent pas dans des conditions photochimiques durant les réactions de Norrish.³³

Dans les conditions de photooxydation, la concentration initiale des insaturations de vinyle et de vinylène n'a pas d'influence sur le taux d'oxydation, ce qui suggère que les insaturations ne sont pas des espèces chromophores qui initient l'oxydation photochimique. Ces insaturations ne disparaissent pas pendant le processus d'oxydation puisque la vitesse à laquelle les insaturations se forment dans les réactions de Norrish II est beaucoup plus rapide que la vitesse à laquelle elles disparaissent lors du processus d'oxydation. Dans les conditions de thermooxydation, les insaturations jouent un rôle décisif. Il est très probable que la labilité thermique de l'atome d'hydrogène situé sur le carbone en position α par rapport à la double liaison soit responsable de la réactivité des groupes insaturés. Ces insaturations disparaissent sans se reformer. Les

échantillons à forte teneur vinyle se dégradent donc beaucoup plus rapidement dans les conditions thermiques que par photooxydation.³³

Lors d'observation de spectre IR, le maximum d'absorption est observé à 1720 cm⁻¹ dans le cas d'une thermo-oxydation alors qu'il apparaît à 1713 cm⁻¹ pour une photooxydation. De même en spectroscopie UV, des changements entre les spectres après photooxydation et ceux après thermooxydation sont notables. Contrairement à la photooxydation, un pic autour de 275 nm se développe durant l'oxydation. Ce maximum caractérise la transition ππ* dans les cétones insaturées α-β, indiquant la formation de cétones conjuguées. Ces produits ne sont pas stables sous irradiation UV, et disparaissent en quelques heures.³³

Il arrive que les hydroperoxydes résultant de la thermo-oxydation puissent initier le processus de photodégradation en se décomposant en acides carboxyliques, alcools ou cétones.^{59,60} Le mécanisme de thermodégradation du PE est résumé *Figures 14*.

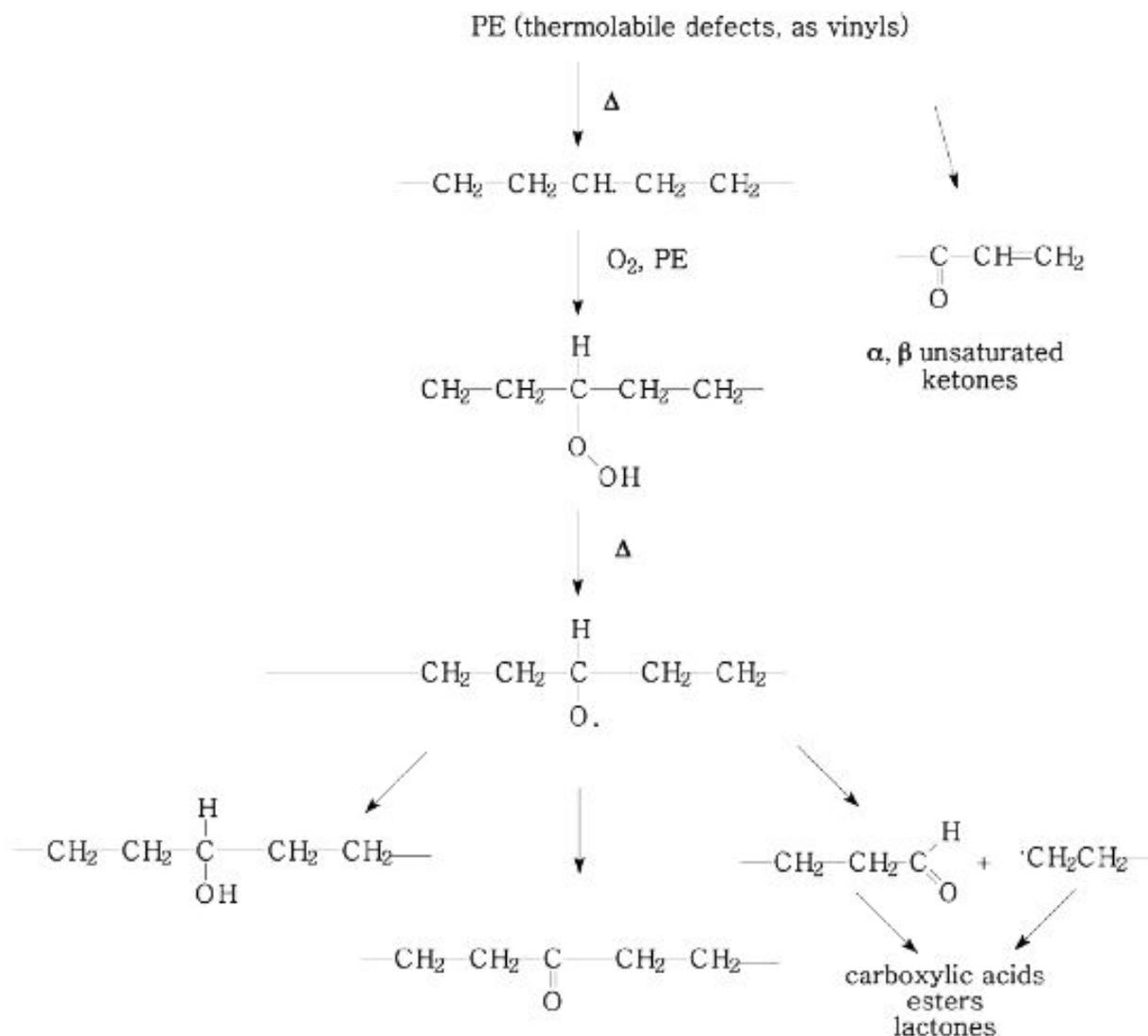


Figure 14 : Mécanisme simplifié d'une thermo- oxydation du PE.³³

Cas du PP

L'analyse par spectroscopie de masse de l'oxydation thermique d'un polypropylène isotactique faite par Philippart et al.(2000)⁶¹ a montré que dans des conditions thermo-oxydantes (températures supérieures à 95 ° C), la formation des produits d'oxydation implique essentiellement une captation d'hydrogène par les radicaux peroxy, conduisant à des hydroperoxydes en tant que produits primaires. En photooxydation à 60°C, deux réactions concurrentes existent : l'abstraction d'hydrogène et la recombinaison de radicaux peroxy par une réaction non-terminale. Cette dernière réaction produit de l'oxygène moléculaire et des espèces radicalaires. Enfin, la nature des divers produits d'oxydation est indépendante du mécanisme de réaction des radicaux peroxy. La formation des produits d'oxydation implique les réarrangements des alcoxyradicaux PO pouvant être formés soit par décomposition des hydroperoxydes, soit par décomposition du téroxyde de carbone instable.

La thermo-oxydation du PP montre qu'après une certaine période d'incubation l'oxydation devient hétérogène même dans les films d'épaisseur 100 mm.⁵⁸ Le mécanisme de thermodégradation du PP est résumé *Figures 15*.

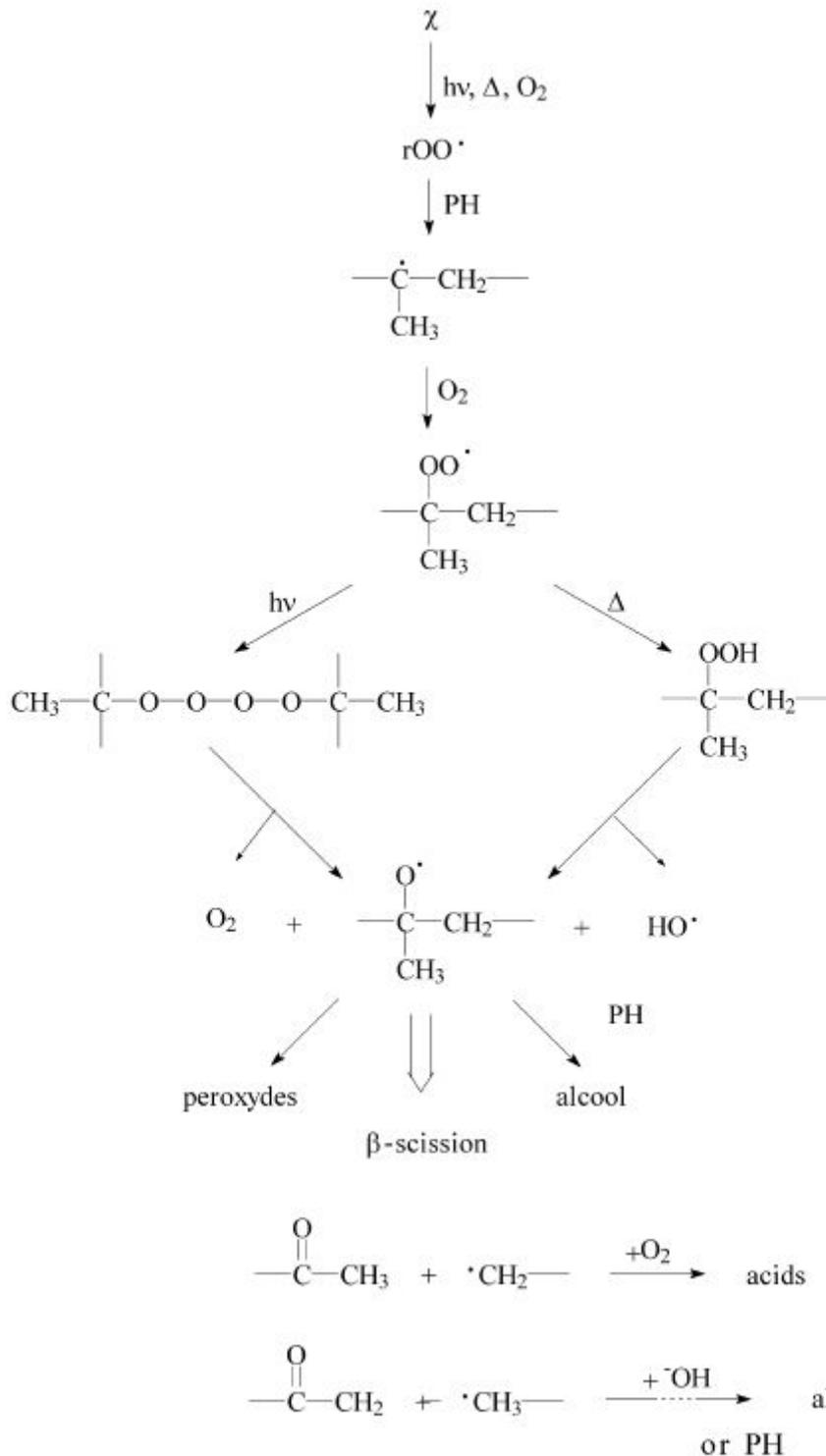


Figure 15 : Mécanisme simplifié d'une thermo- oxydation du PP.⁶¹

CONCLUSION

Les polymères tels que le PE et le PP exposés au rayonnement solaire subissent une oxydation photo-initiée. Dans ce cas, l'oxydation s'accompagne de scission de chaînes. C'est l'incorporation de l'oxygène dans la structure moléculaire qui diminue les propriétés mécaniques du matériau et mène à la fragilité qui cause la fracture. En effet, les propriétés des plastiques sont une conséquence de leur architecture, un raccourcissement de la longueur de chaîne moyenne réduit nettement les propriétés du matériau.¹⁵ Les mécanismes impliqués lors de la thermodégradation sont différents et ne sont pas représentatifs de ce qui se passe dans l'environnement (températures généralement trop basses).

I.2.D - COMMENT MODÉLISER LE VIEILLISSEMENT CHIMIQUE ?

Comme il a été décrit, le vieillissement en conditions naturelles est une somme de processus complexes et difficilement maîtrisables. Ainsi pour mieux comprendre chacun des processus mis en jeu, le vieillissement accéléré en conditions contrôlées est souvent utilisé. Comme il vient d'être vu, pour étudier le vieillissement environnemental, il faudra reproduire de la photodégradation tout en limitant au maximum la thermoxydation.

I.2.D.α - VIEILLISSEMENT CHIMIQUE PAR PHOTODÉGRADATION ACCÉLÉRÉ

Principe du vieillissement accéléré

Le vieillissement accéléré par photodégradation comporte une source d'irradiation artificielle modélisant en partie ou totalement le soleil, et parfois une technique de pulvérisation d'eau avec ou sans conditions expérimentales cycliques permettant le changement de température ; d'humidité relative.

Plusieurs sources lumineuses sont disponibles : lampe à arc xénon,^{62,63} lampe à arc carbone,⁶⁴ lampe à fluorescente UV⁶⁵, lampe à hallogénure⁶⁶. Chaque type de lampe possède sa propre irradiance spectrale et affecte donc de façon différente la dégradation des matériaux polymères. Le standard ISO est la lampe à arc xénon.⁶⁷ La norme ISO 4892-1:2016 fournit des informations et un guide général pour la sélection et l'application des méthodes d'exposition. Elle décrit également les exigences générales de performance des dispositifs utilisés pour exposer les plastiques aux sources basée sur la norme ISO 4892-1 et nécessite de prendre en compte plusieurs paramètres :

1. La reproductibilité qui confirme la qualité des manipulations
2. Le degré d'accélération qui confirme les propriétés requises
3. La corrélation entre l'exposition extérieure et celle de l'enceinte.

En comparant les conditions expérimentales des différentes sources lumineuses pour le polyéthylène et le polypropylène, Shimizu et al.(2016)¹⁹ a montré que les lampes à arc carbone et à UV donnent les mêmes IC, qu'une lampe à arc xénon dans la gamme 60-100 W/m². La lampe arc xénon à 180 W/m² donne des IC plus faibles qu'avec un éclairage de 60 W/m², si les échantillons sont opaques il en résulte une absorbance de la lumière visible, mais surtout la température est plus faible dans le cas d'une irradiation à 180W/m² qu'à 60W/m². Les indices carbonyles sont donc plus importants pour une lampe xénon à 60 W/m² qu'une lampe xénon à 180 W/m².

Avantage et inconvénients

L'étude comparative entre le vieillissement accéléré et le vieillissement naturel de Shimizu et al.(2016)¹⁹ a permis de conclure que 1309 h d'exposition accélérée avec une lampe xénon à 180 W/m² avec une température de 63°C du BST (Black Standard Thermometer - Contrôle et surveillance la température au niveau de l'échantillon pour assurer la répétabilité du test), ou 750 h avec une lampe xénon de 60 W/m² avec un BST de 63°C, correspondait à un an en environnement naturel au Japon. Les enceintes de vieillissement accéléré permettent donc de diminuer de façon significative le temps d'exposition tout en permettant une bonne modélisation des conditions extérieures. L'avantage des enceintes d'exposition est la haute reproductibilité du vieillissement. Toutefois pour un même protocole, les IC seront différents d'un type d'enceinte à l'autre.

Vitesse d'oxydation : Modèle d'Arrhenius

Comme beaucoup de réactions chimiques, la vitesse de l'oxydation augmente avec la température. La pigmentation du plastique affecte le reflet de la lumière, par conséquent celle-ci a un impact sur la température dans le volume et modifie donc de manière significative la cinétique de dégradation. L'importance de l'accélération dépend également de l'énergie d'activation du processus de dégradation. L'équation d'Arrhenius rapporte la constante de vitesse k d'une réaction à la température T (K). Cette équation doit être appliquée avec précaution car elle doit être indépendante du temps pour que l'expression s'applique. La cinétique de dégradation du polymère peut changer à partir de $T > T_g$ (° C). Ainsi, les valeurs de E déterminées au-dessous de T_g ne peuvent pas être supposées les mêmes qu'à $T > T_g$ (° C).¹⁵ Soit R la constante du gaz (1.986 cal / mol), E l'énergie d'activation, et Z est une constante, alors : $\ln(k) = \frac{-\Delta E}{RT} + Z$ soit $\ln\left(\frac{k_1}{k_2}\right) = \frac{-\Delta E}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$

Remarque : La conductivité thermique du matériau support utilisé pour exposer les échantillons est également importante puisque la température des échantillons dépendra du support.

De l'oxydation vers la fissuration

Il existe une dépendance temporelle linéaire du paramètre de dégradation $\omega(\tau)$ et du temps sans dimension $\tau = \frac{t}{t_{OIT}}$ avec t_{OIT} le facteur de normalisation représentant le temps d'induction d'oxydation (OIT) (dépeint par la ligne pleine Figure 16).⁶⁸

k représente le taux de la dégradation $\omega(\tau)$ augmentant dans l'intervalle de temps $t_{OIT} \leq t \leq t^*$, avec $t^* = t_{OIT} + k^{-1}$ l'instant où la décomposition du PE est complète donc où $\omega = 1$. L'évolution du paramètre de dégradation en un point donné x du matériau, est donc approché comme suit :

$$\omega(x, t) = \begin{cases} 0 & t_{OIT} > t \\ k[t - t_{OIT}(x)] & t_{OIT} \leq t < t^* \\ 1 & t \geq t^* \end{cases}$$

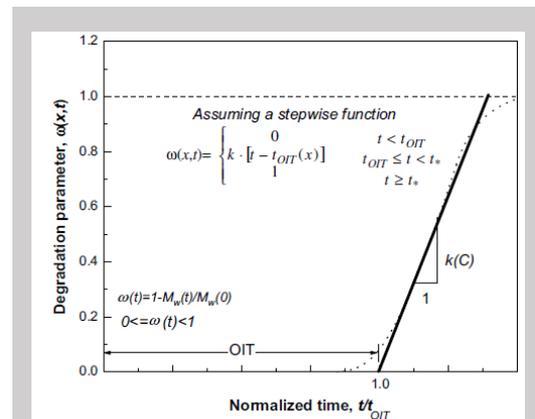


Figure 16 : Evolution du paramètre de dégradation en temps normalisé t/t_{OIT} .⁶⁸

Remarque : Cette équation est utilisée dans la modélisation de la croissance des fissures par corrosion sous contraintes (CSC) dans les polyoléfines en utilisant la théorie « Crack Layer ». ⁶⁹

1.3 - DÉGRADATION MÉCANIQUE : FRAGMENTATION DES POLYMÈRES

Le vieillissement par photooxydation, contrôlé par la diffusion de l'O₂ dans l'échantillon, est macroscopiquement hétérogène. Il conduit à la formation de fissures superficielles, qui se propagent dans l'échantillon et augmentent la surface exposée à l'irradiation UV. La compréhension de l'apparition des fissures et de leur propagation est essentielle pour déterminer la durée de vie du matériau et la taille des futurs fragments générés.

1.3.A - MÉCANISMES DE FISSURATION

Choi et al.(2005),⁷⁰ distinguent quatre étapes lors de la fissuration d'un polymère dont les deux premières sont déterminantes pour la durée de vie totale de l'objet :

- 1. Initiation de microfissures*
- 2. Croissance lente des fissures individuelles*
- 3. Forte interaction entre les fissures et formation de clusters*
- 4. Croissance des clusters et des fissures, voire cluster instable menant à une rupture*

1.3.A.α - CONTRAINTES INDUITES PAR LE PHOTOVIEILLISSEMENT

La fissuration par corrosion sous contrainte (CSC), qui résulte des processus thermo-mécanico-chimiques fortement couplés, est sensible à la composition et à la morphologie du matériau.

Comme vu précédemment, la dégradation du PE par oxydation entraîne la réduction de la masse molaire provoquant l'augmentation du taux de cristallinité et de la densité. Il existe également une augmentation subtile de la rigidité et de la limite élastique, ainsi qu'une réduction spectaculaire de la résistance. En d'autres termes, un échantillon ayant subi une photodégradation peut être décrit comme étant constitué d'un substrat ductile et d'une couche superficielle fragile. En effet, Yakimets et al.(2004)³¹ ont montré qu'il n'y a pas de scissions de chaînes moléculaires au cœur des échantillons alors que la masse molaire des surfaces des échantillons diminue considérablement. L'augmentation de la densité provoque un rétrécissement de la couche de surface dégradée est une contrainte pour le volume du matériau qui lui, reste inchangé. Il en résulte une augmentation de l'incompatibilité entre les couches. De plus, il existe une accumulation des contraintes de traction dans la couche dégradée et des contraintes de compression dans la couche non dégradée. La variation de volume du polymère imposée par l'oxydation est également un des facteurs expliquant la fissuration.⁵⁸ Au stade initial, la surface est donc très fragile mais il n'y a pas de striation visible.⁶⁸

1.3.A.β - FISSURATION

Initiation de la fissuration

Pour de petites fissures, les taux de libération de l'énergie sont faibles, la fissure commence à croître de façon discontinue. Une fois le taux de libération d'énergie plus grand que l'énergie de rupture (spécifique à chaque matériau), la vitesse de croissance devient alors continue. Dans le cas d'un PE avec additifs, l'effet de la dégradation chimique sur la variation de l'énergie de rupture spécifique est pratiquement indépendant de la dégradation mécanique. En effet, la dégradation chimique commence après le temps requis pour qu'il n'y ait plus d'antioxydants dans le PE. En d'autres termes, le temps d'amorçage de la fissure est plus vraisemblablement lié à la résistance des antioxydants, c'est-à-dire au temps d'induction de l'oxydation, alors que le temps de propagation de la fissure est davantage sensible au niveau de contraintes.⁶⁸

La croissance des fissures dans les thermoplastiques est généralement précédée d'une zone de forte déformation localisée à proximité du front de fissure. En fonction de la charge, du matériau et de l'environnement, la zone peut être constituée de craquelures, de bandes de cisaillement, de microfissures, etc... L'évolution de cette zone et la croissance de la fissure sont des processus irréversibles.

Propagation des fissures

Après les multiples amorçages de fissures, les fissures CSC commencent à se développer individuellement. La compétition entre la contrainte mécanique et la dégradation chimique joue un rôle important dans le processus de croissance de ces dernières (cf. Figure 17). La dégradation chimique permet l'accélération de la propagation de la fissure. Toutefois le taux de croissance moyen des fissures ainsi que la durée de la CSC stable ne sont pas sensibles au taux de dégradation chimique. Une fois la dégradation mécanique commencée, des stries distinctes sont observées sur la surface dans les domaines intermédiaires et avancés de la croissance des fissures.⁶⁸ La couche affectée par l'oxydation chimique correspond alors à la profondeur des fissures transversales.

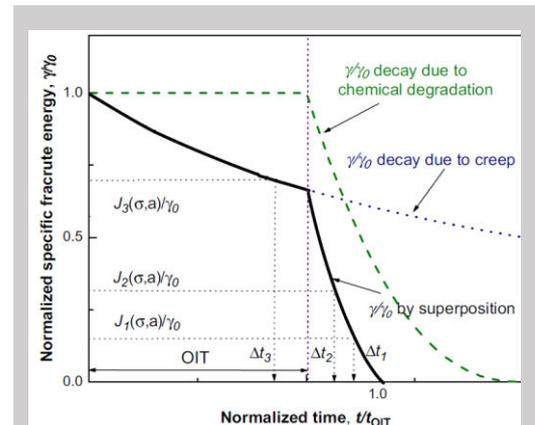


Figure 17 : Schéma de la décroissance d'énergie de fracture par la superposition d'une dégradation mécanique et d'une dégradation chimique.⁷¹

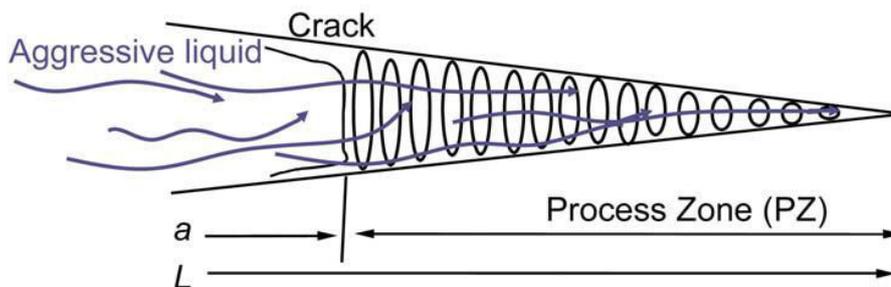


Figure 18 : Micrographie typique de la formation d'une « Process zone » à la pointe d'une fissure dans un PE.⁶⁸

Impact des paramètres extérieurs sur l'évolution des fissures

Les principaux facteurs déterminant la vitesse de propagation des fissures CSC sont : le niveau de contraintes, la vitesse de fluage et le taux de dégradation du matériau dans la zone environnant la fissure. Le nombre de fissures est quant à lui dépendant de la température. A température plus élevée leur nombre est sensiblement plus important que celui à basse température, ce qui est en accord avec le fait que la CSC soit étroitement liée à la dégradation chimique, puisque qu'une augmentation de la température entraîne une augmentation des taux de dégradation mécanique et oxydatif. Bien que les voies de dégradation de niveau moléculaire soient spécifiques pour chaque système matériel/environnement, lorsque les paramètres thermomécaniques sont constants, il y a des similarités des phénomènes.⁶⁸

CONCLUSION

Il est important de séparer l'influence de la fissuration et l'influence du vieillissement sur les réponses mécaniques de l'échantillon.

I.3.A.γ - CORRÉLATION ENTRE LES NOUVELLES PROPRIÉTÉS DU MATÉRIAU ET CELLES DES FISSURES

Influence de l'oxydation

L'étude thermo-oxydative du PEHD de Pinter et al.(2004)⁷² a rapporté qu'il existait, lors des régimes de faible taux de croissance de la fissure, une dégradation localisée du polymère le long du trajet de la fissure. L'indice carbonyle est plus élevé à la surface des plastiques vieillis et diminue rapidement vers l'intérieur de l'échantillon. La bande carbonyle est détectée dans les premiers 50 µm. Parmi les profils obtenus dans cette étude, la quasi-totalité présentait un CI deux fois plus élevé sur une face que sur l'autre. Ce résultat a été confirmé par Choi et al.(2009)⁶⁸ pour des tuyaux en PE, sur lesquels ils ont suivi l'évolution de l'intensité des bandes carbonyle en fonction de la distance au site d'initiation de la fissure. En s'éloignant de cet endroit, vers le cœur du matériau, l'indice carbonyle diminue assez rapidement avec la distance et finit par se stabiliser à environ 600-700 µm de la surface.

Influence de la cristallinité

Selon Rouillon et al.(2016),⁴⁸ les fissures deviennent perceptibles sur des films de PP dans l'air lorsque l'augmentation de la cristallinité atteint 8 à 10 %, quelle que soit l'épaisseur de l'échantillon (50-100 mm). Ceci suggère qu'il existe une corrélation entre les variations de cristallinité et la détection des fissures.

Impact sur la brillance et la résistance à la rupture

Un défaut, comme une fissure ou une variation de la rugosité, dont la dimension est supérieure à 60 nm devrait affecter la brillance. En effet, la réflexion n'est plus spéculaire mais diffuse. En conséquence, l'œil humain verra l'échantillon devenir mat.^{24,48}

Une fois que de nombreuses fissures se sont formées, la résistance à la rupture cesse d'être stable. Les fissures s'ouvrent lors des essais de flexion, ce qui permet de réduire la déformation de traction à l'extrémité des fissures et donc d'augmenter la flexion. L'ouverture de nombreuses fissures dissipe donc l'énergie de déformation.¹⁹

Influence des additifs

Bigg et al.(2005),⁷³ décrivent qualitativement l'apparition d'un réseau de microfissures évoluant en colonies de fissures dans des tuyaux de poly(1-butène) et suggèrent que la perte d'efficacité des antioxydants de la surface est une bonne indication de la dégradation des polymères.

I.3.B - INTERDÉPENDANCE DE LA FISSURATION ET DE LA FRAGMENTATION

I.3.B.α - DES FISSURES VERS LA FRAGMENTATION

Fort vieillissement

En raison des coefficients d'absorption élevés des polymères, le rayonnement solaire ne pénètre qu'une mince couche superficielle du polymère, ce qui localise probablement la dégradation et conduit à la fissuration de la surface.¹⁵ Ces fissures superficielles rendent alors l'intérieur de la matière plastique disponible pour une dégradation supplémentaire.¹⁷ Rajakumar et al.(2009),¹⁸ ont avancé l'hypothèse que des changements morphologiques peuvent avoir lieu lors de l'oxydation

améliorant la solubilité de l'oxygène puis l'oxydation. Une fois que l'intégrité mécanique de la matière plastique est considérablement réduite, la fragilisation avancée mène à la fragmentation.

Dans l'environnement naturel, les différents acteurs extérieurs (les cycles diurnes ; l'action des micro-organismes ; le frottement de l'eau de pluie et le mouvement du vent) provoquent des contraintes de cisaillement ou de traction ainsi que la perte des propriétés mécanique dues à la photodégradation. Ils induiraient alors la fragmentation en cassant la surface ainsi que l'ensemble du matériau affaibli.

Accélération du vieillissement par la fragmentation

Les morceaux fragmentés offrent des surfaces actives pour de nouvelles réactions de vieillissement en plus grand nombre.¹⁷ Ainsi, au fur et à mesure que les rayons UV sont absorbés, les fragments qui se détachent deviennent de plus en plus petits lorsque le moindre stress mécanique est exercé.²⁵

Certains plastiques sont conçus pour se fragmenter beaucoup plus vite comme les plastiques composites pour lesquels la matière plastique est mélangée à des matériaux biodégradables, comme les mélange LDPE/amidon ou le LDPE/chitosan. La fraction d'amidon ou de chitosane se biodégrade facilement, les résidus de PE poreux résultant s'effritent alors en petits fragments.

Propriétés de la fragmentation

La fragmentation d'un objet est dite conservatrice si et seulement si la masse totale de l'objet est considéré et non pas sa taille.²⁴ Durant la fragmentation, ni la masse molaire moyenne M_n (g/mol) ni la structure chimique du polymère ne sont altérés.

I.3.B.β - TYPE DE DÉTACHEMENT POLYMÉRIQUE

Par fragmentation

Il y a pour l'instant peu de travaux sur les cinétiques de fragmentation des polymères dans l'environnement marin. Parmi les premiers, Kalogerakis et al.(2017),²⁵ ont observé que pour des films de HDPE sans additif contre les UV, le début de la fragmentation coïncidait avec une luminance cumulée de $5,3 \times 10^6$ lux. Lorsque l'exposition aux UV atteignait $7,2 \times 10^6$ lux, les bandes de plastique altérées se sont complètement décomposées en microplastiques après avoir appliqué une légère contrainte mécanique. Même si de toute évidence ces données sont indicatives (dépendantes de la composition ; de l'épaisseur des sacs plastiques échantillonnés ; de l'exposition aux températures...), il semble que l'application d'une contrainte extérieure joue un rôle crucial dans cette expérience. La manipulation d'échantillons vieillis devient très délicate et induit une fragmentation, Andrady et al.(1990)²⁰ énoncent ce phénomène dans leur article par : « les échantillons ont été fragilisés et émiettés lors de la manipulation ». Cela a également été constaté durant les expérimentations de ce manuscrit, et plus particulièrement pour les échantillons de polypropylène. Ceci rend très difficile les analyses et suivis de polymères lors de la fragmentation.

Mécanisme d'érosion

Après de longues périodes de vieillissement, une diminution de l'épaisseur de quelques micromètres et une forte érosion peuvent être observées et corrélées à une diminution du nombre de groupement CH_3 dans le cas du PP. Cette observation implique une accumulation de photoproduits oxydatifs et une perte de produits volatiles, ce qui conduirait à une perte de polymère en surface.⁴⁸ Cette érosion pourrait être liée à la formation des plus petits fragments.

CONCLUSION

Plus un plastique aura de fissures superficielles et plus les fragments générés seront petits et la matière sensible à la dégradation.¹⁷ L'épaisseur de la couche superficielle oxydée déterminerait :

- **La profondeur des fissures, qui augmente progressivement avec l'exposition conformément à une loi quadratique.³⁸**
- **La dimension des fragments, selon Balaban et al.(1969)¹⁵**

I.3.B.Y - ETUDES REPRODUISANT L'ENVIRONNEMENT NATUREL

Dans l'air

Yakimets et al.(2004),³¹ utilisent une enceinte XLS+ (appareil qui sera utilisé dans la suite de ce manuscrit) pour observer la fissuration du PP. Ils ont constaté que des fissures se forment spontanément en surface à partir de la première semaine d'exposition aux UV. À partir de la deuxième semaine, un réseau de fissures transversales avec une distance régulière entre elles est formé. La troisième semaine est caractérisée par l'apparition de fissures longitudinales reliant les fissures transversales. De la quatrième à la septième semaine d'exposition, peu de nouvelles fissures peuvent être observées. Toutefois ce schéma de croissance des fissures ne peut pas être généralisé car le profil et la concentration des fissures dépendent du type ; des conditions de fabrication et de la géométrie des échantillons. Il est bien établi que pour les polyoléfines, il y a initialement apparition d'un réseau de microfissures qui évolue en une colonie de fissures.⁶⁸ Plusieurs articles, constatent que ces fissures sont orientées dans la même direction suggérant que la déformation est relâchée dans une seule direction.⁴⁸ L'irradiation des échantillons de PP à la lumière UV en présence d'air conduit à la formation de fissures à la surface des échantillons exposés.⁴⁸

L'altération des plastiques dans l'environnement marin est significativement plus élevée à terre que celle des plastiques flottant dans l'eau de mer. En particulier pendant les mois d'été, le degré d'altération que subissent les plastiques en quelques mois à des températures élevées pourrait suffire à amener le plastique à se fragmenter.²⁵

En eau de mer

Lorsque Da Costa et al.(2018),⁷⁴ ont comparé les morphologies de surfaces d'un granulé de PE irradié dans l'eau déionisée et d'un autre dans l'eau de mer, ils ont constaté qu'après 8 semaines d'exposition (avec une lampe UV), la surface des granulés dans l'eau désionisée ne semble pas subir de changements notables. Au contraire, lorsque les pastilles sont exposées dans de l'eau de mer artificielle, la surface présente des déchirures et des fissures linéaires. Cela suggère qu'en présence d'eau salée pendant des périodes relativement prolongées, le PE subit une dégradation accélérée.⁷⁵ Cette dégradation accrue dans l'environnement d'eau salée pourrait être due à la présence d'ions inorganiques, qui peuvent agir comme catalyseurs d'oxydation.⁷⁶ Les débris plastiques de PE ramassés en mer présentent de multiples fissures de quelques dizaines de micromètres de profondeur.²⁴

Dans ces mêmes débris plastiques, aucune cavité isolée ni porosité n'est observée. De façon générale, les fissures semblent converger vers le centre de l'échantillon sans l'atteindre (cf. *Figure 19*), et ce quelle que soit la forme du fragment. Sur quarante et un fragments étudiés par Ter Halle et al.(2016)²⁴ en microscopie optique, il a été observé que les fragments sont principalement parallélépipédiques mais que les plus petits sont cubiques (75 % font 2mm). Selon leurs observations :

- Lorsque la mer est calme, les gros fragments de forme parallélépipédique flottent à plat à la surface de l'eau. 80% des pièces parallélépipédiques ne présentent pas les mêmes caractéristiques sur les deux faces. Cette fragmentation aurait probablement lieu par la rupture de longues fissures, pour donner des parallélépipèdes plus petits.

- Les pièces cubiques ont tendance à rouler à la surface de l'eau, ce qui empêche le développement de biofilm. L'érosion des bords est plus probable que pour les parallélépipèdes. Les pièces cubiques présentent donc les mêmes caractéristiques sur chaque face. Les fissures sont moins nombreuses que pour les parallélépipèdes, ce qui corrobore le fait qu'il y ait moins de microorganismes. En effet, plus un plastique a de fissures et plus il abritera d'organismes.²⁴ Ces petites pièces seraient formées lorsque la longueur et la largeur des parallélépipèdes s'approchent de l'épaisseur de la pièce.

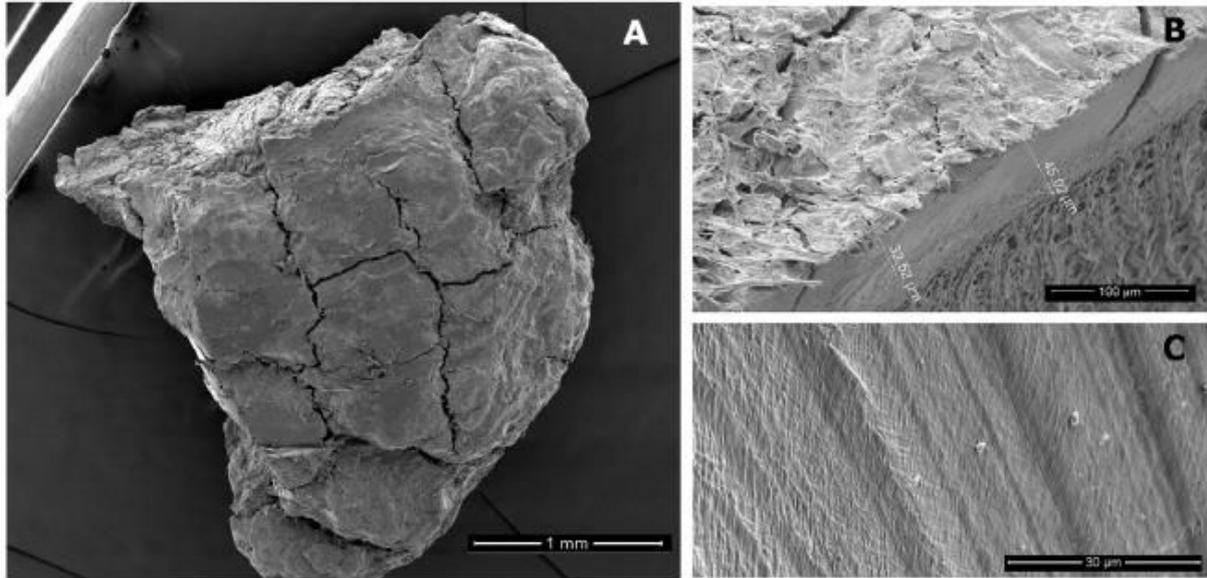


Figure 19 : Images de microscopie SEM d'un fragment plastique après lavage avec une solution d'hydroxyde de sodium (1M). (A) Microplastique d'environ 2 mm de long présentant de grandes fissures sur sa face. (B) Tranche d'un mésoplastique obtenu en coupant les débris avec un scalpel. (C) Un morceau de polyéthylène de référence.²⁴

I.4 - LA FRAGMENTATION COMME Puits DE DISPARITION DES PLASTIQUES DANS L'ENVIRONNEMENT

I.4.A - DISTRIBUTION EN TAILLE DES FRAGMENTS DANS L'ENVIRONNEMENT

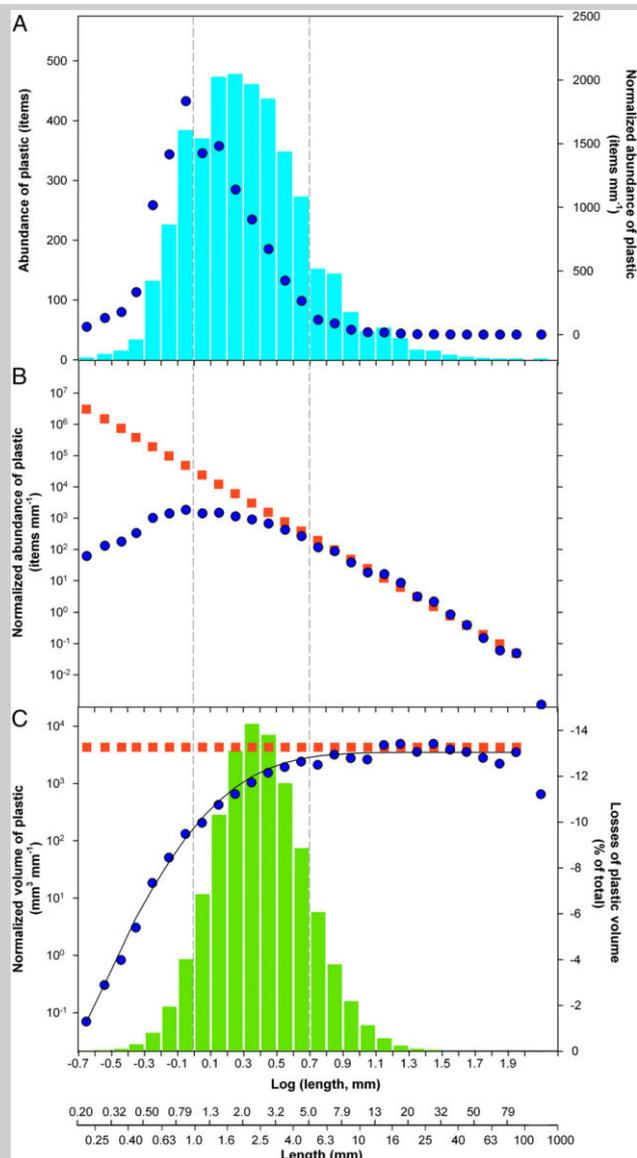
Manque dans les petites tailles

Figure 20 : Répartition granulométrique des débris plastique flottants collectés lors de la circumnavigation de Malaspina dans des conditions calmes.

(A) Distribution de tailles en abondance (barres bleu clair) et abondance normalisée par la largeur (en millimètres) de la classe de tailles (cercles bleus).

(B) Distribution en taille de l'abondance normalisée mesurée (cercles bleus) et modélisée (carrés rouges) à l'échelle logarithmique. La distribution modélisée est strictement basée sur la fragmentation de gros articles en plastique.

(C) Distribution en taille de volume normalisé mesurée (cercles bleus) et modélisée (carrés rouges). L'histogramme vert indique les pertes estimées de volume de plastique par classe de taille (Δ). Après lissage de la distribution mesurée avec une fonction de Weibull (trait noir, $R = 0,9979$, $p < 0,0001$), les pertes par taille ont été estimées à partir de son écart progressif par rapport à la distribution modélisée.



Les lignes verticales en pointillés sur les trois graphiques correspondent aux limites de taille de 1 mm et de 5 mm. La présence de plastiques ayant diminué pour les tailles supérieures à 10 cm, l'analyse de modélisation a été appliquée jusqu'à 10 cm. Il est à noter que la classe de taille la plus large s'étend de 10 cm à 1 m, soit la longueur de la bouche en filet.⁷⁷

Pour essayer de modéliser la distribution en tailles de plusieurs milliers de fragments prélevés dans l'environnement marin, Cozar et al.(2014)⁷⁷ font l'hypothèse principale que les fragments générés par la fragmentation d'un objet en plastique sont conformes à un processus fractal. On peut supposer que la fragmentation progressive des objets en plastique en morceaux de plus en plus petits entraîne une augmentation progressive du nombre de fragments vers les plus petites tailles. Suivant ce raisonnement, il serait logique d'imaginer que l'abondance de fragments en fonction de leur taille suive une loi de puissance. Cette loi aurait un exposant égal à la taille spatiale des objets en plastique. En outre, l'entrée constante de plastiques dans les océans permettrait une distribution régulière du volume de fragments de chaque classe de taille.

Sur la base de ce raisonnement, un modèle de fragmentation sans perte de masse a été construit (exposant de la loi de puissance de $2,93 \pm 0,08$) (cf. *Figure 20*). La distribution modélisée est similaire à celle échantillonnée (abondance de taille), mais uniquement pour les classes de tailles supérieures à 5 mm. En dessous de cette taille, la distribution des tailles observées diffère de celles prévues par le modèle. En outre, on peut observer qu'au-dessous de 1 mm, dans le jeu de données de Cozar et al.(2014),⁷⁷ il y a une diminution significative de la quantité des fragments plus petits. D'autres études basées sur des modèles de circulation mondiale ont mentionné aussi le manque de débris MP flottants en surface des océans.⁷⁸ Une évaluation des lacunes de la distribution observée a montré que les pertes sont concentrées autour de la taille de 2,2 mm. Ainsi, la rareté des fragments au bas de la distribution de taille pourrait s'expliquer par : un manque de technique efficace de prélèvement ; l'interruption brusque de la fragmentation vers l'échelle millimétrique ; ou au contraire une nano-fragmentation brutale des particules de taille millimétrique générant alors des fragments indétectables.

CONCLUSION

L'analyse de la répartition par tailles est un outil utile pour étudier la pollution plastique marine. Néanmoins, les mécanismes conduisant aux distributions de tailles observées ne sont toujours pas entièrement compris et méritent une plus grande attention.

Distribution en masse

Contrairement à la distribution en taille, Ter Halle et al.(2016)²⁴ ont montré que la distribution en masse en abondance des débris plastiques est comparable à une loi de puissance dans les premiers stades de fragmentation. Ainsi, lorsqu'un plastique se divise en deux parties, il peut être considéré que la somme de leurs masses serait toujours égale à la masse de la pièce initiale. Dans cette étude, les cubes se fragmentent plus rapidement que les parallélépipèdes, ce qui correspond à un point de rupture du modèle mathématique à 1 mg, correspondant à environ 2 mm. Le modèle de fragmentation uniforme est donc acceptable pour des débris d'un poids supérieur à 1 mg, mais ne l'est plus pour des masses inférieures à 0.8 mg (cf. *Figure 21*). Il y a donc d'autres phénomènes à l'œuvre avec les débris plus légers que 1mg. Les débris plus légers que 1 mg correspondent à 75 % des débris inférieurs à 2 mm. Une hypothèse est que les plastiques plus petits se dégradent plus rapidement.^{79,80}

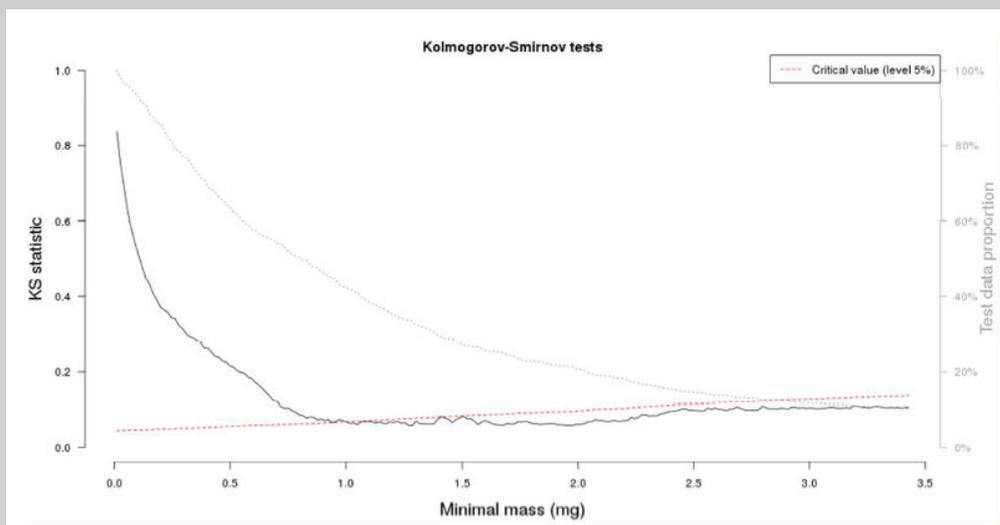


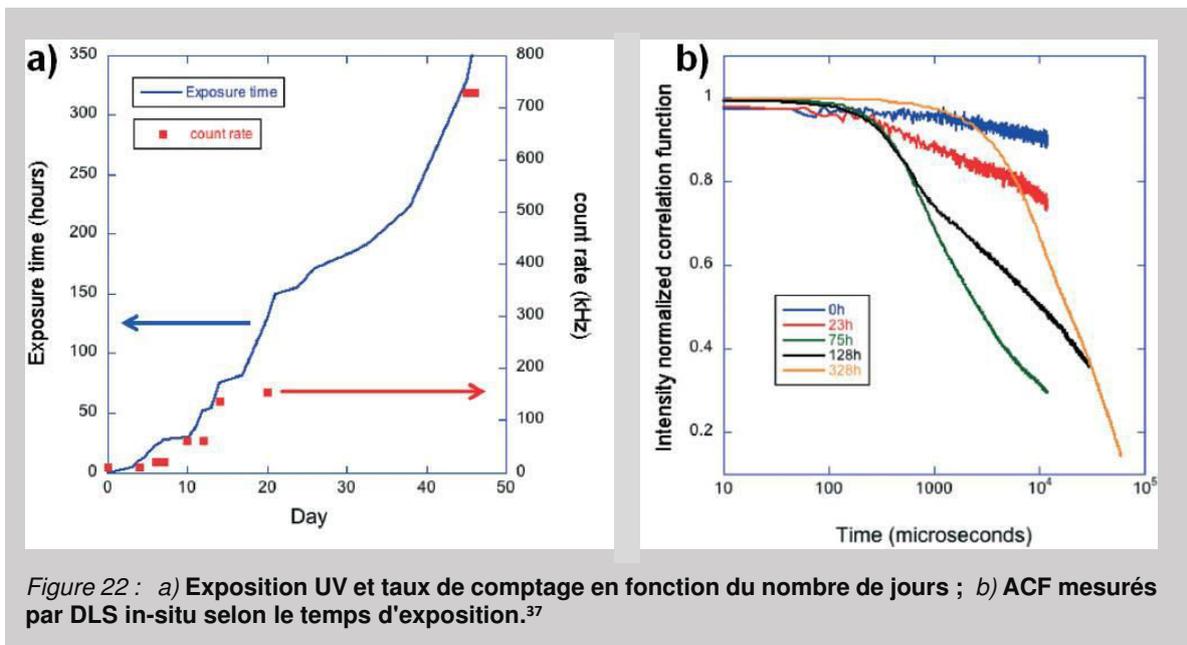
Figure 21 : Statistique Kolmogorov-Smirnov en fonction de la masse minimale et de la valeur critique du test associé à 5% (ligne pointillée rouge). Pour chaque valeur de la masse m_{\min} , la ligne pleine est la valeur de la statistique KS et la ligne pointillée est la valeur critique sous laquelle le test accepte la fragmentation uniforme.²⁴

I.4.B - NANOFRAGMENTATION : UNE RÉPONSE AUX Puits DE DISPARITION ?

I.4.B.α - PRÉSENCE DE NANOPLASTIQUES (NP)

Observation de nanoplastiques

Les observations de nanoplastiques en milieu naturel sont extrêmement complexes, notamment en raison de la dilution des espèces colloïdales en haute mer et des challenges analytiques que cela représente de les identifier formellement. Par conséquent, il est parfois nécessaire de concentrer la solution par ultrafiltration. L'étude DLS du retentat, menée par Ter Halle et al. (2017),⁸¹ sur une fraction concentrée d'eau prélevée à la surface du Pacifique nord dans une zone concentrée du 7^{ème} continent a montré une diminution de l'intensité lumineuse au cours du temps, indiquant la présence de nanomatériaux. Ceci a été vérifié par l'étude DLS in-situ de Gigault et al. (2016),³⁷ qui ont préparé des solutions à partir de microplastiques collectés dans l'Atlantique Nord dans une cellule de quartz avec de l'eau. Une purification et une concentration ont été réalisées par ultrafiltration de 10 kDa à 1,2 μm et une exposition aux UV a été effectuée. Après une exposition de 23 h, le taux de comptage augmentait de façon continue au cours du temps, confirmant l'apparition d'objets diffusifs et/ou la détection d'objets de taille importante (cf. Figure 22).



Hypothèse de formation des NP

Il existe deux hypothèses principales expliquant la formation de nanoplastiques (NP) par photodégradation :

Hypothèse 1 : Les nanoplastiques seraient produits en premiers, ce qui créerait des défauts de taille nanométriques dans la matière (souvent décrit comme phénomène d'érosion). Une fois fragilisé, le plastique subirait une macrofragmentation. Cette augmentation des défauts induirait la dégradation des plus grosses particules, formant des particules de tailles et formes totalement aléatoires.³⁷

Hypothèse 2 : Les nanoplastiques seraient issus des étapes successives de la fragmentation du polymère et ne seraient donc générés qu'après de très longs temps de vieillissement.

Il est aussi possible que la production de nanoplastiques se fasse selon les deux mécanismes simultanément. Une fois libérés de la matière, les nanoplastiques pourraient former des agrégats, correspondant à une distribution bimodale en diffusion dynamique de la lumière (DLS).

Remarque : Des études ont montré que les nanoplastiques peuvent être générés à partir de microplastiques dans des conditions de laboratoire.^{37,82,83} Mais il y a encore très peu d'études sur la formation des nanoplastiques dans des conditions environnementales et on ne connaît rien de leurs cinétiques de formation. Essayer d'apporter des connaissances nouvelles sur ce domaine est un des objectifs de ce travail.

I.4.B.β - EVALUATION DES QUANTITÉS DE NANOPLASTIQUES EN MER

Par type de polymère

Les nanoplastiques recueillis dans le gyre subtropical de l'Atlantique Nord étaient constitués d'une combinaison de PE, PS, PVC et de PET (cf. Tableau 4). Les petits microplastiques échantillonnés (< 1 mm) dans la même zone étaient constitués des mêmes plastiques, tandis que les gros microplastiques (1 - 5 mm) étaient principalement constitués de PE. Ce résultat semble indiquer que le PE serait le polymère le plus persistant dans les environnements marins, d'autres polymères pouvant se dégrader plus rapidement et s'accumuler aux échelles micro et nanométriques (cf. Tableau 4).⁸¹

Tableau 4 : Proportion moyenne de matières plastiques collectées lors de la campagne en mer dans le gyre subtropical de l'Atlantique Nord, selon la catégorie de taille (pourcentage donné en nombre). A) mousse de PVC. B) Pour les nanoplastiques, la proportion de plastique ne peut pas être calculée en nombre de particules. La valeur est donnée comme la moyenne de la proportion relative de l'empreinte pyrolytique anthropique. Ce nombre ne peut pas être transformé en proportion de plastiques dans l'échantillon car l'efficacité pyrolytique n'est pas la même pour chaque type de plastique.⁸¹

	PE (%)	PP (%)	PS (%)	PVC (%)	PET (%)	WOOD (%)
MESOPLASTIQUE (5-200 MM)	59	17	12	6 ^a	nd	6
GRAND MICROPLASTIQUE (1-5 MM)	90	10	nd	nd	nd	nd
PETIT MICROPLASTIQUE (0,02-1 MM)	73	13	2	8	1	nd
NANOPLASTIQUE (<1 MM)	4	nd	9 ^b	70 ^b	17 ^b	nd

I.4.C - RÉPARTITION DANS LA COLONNE D'EAU

Bien que la fragmentation puisse expliquer une partie de l'écart entre la quantité de plastique rejetés en mers et celle constatée en surface, d'autres puits tels que l'ingestion, l'incorporation dans la neige marine, l'encrassement biologique et la sédimentation, peuvent également expliquer cet écart. Reisser et al.(2014),⁸⁴ ont rapporté que jusqu'à 70 % des microplastiques (MP) flottants de l'Atlantique Nord se situent sous la surface de la mer. La distribution verticale serait donc également un puits important de disparition des microplastiques de la surface.⁸⁵

I.4.C.α - EVOLUTION DE LA FLOTTABILITÉ DU POLYMÈRE

Environnement naturel

Les déchets marins se trouvent dans tous les compartiments marins : en surface, sur les plages, dans les mers profondes, dans les sédiments. Leur composition et leur quantité varient considérablement d'un endroit à l'autre en raison de facteurs hydrographiques, des caractéristiques physico-chimiques du milieu aquatique, géomorphologiques et anthropiques.⁸⁶

L'encrassement par des microorganismes et différents solides en suspension peuvent rendre le matériau plus dense.²⁰ La plupart des articles en plastique sombrent avant qu'ils ne se transforment en microplastiques à cause de leur densité supérieure à l'eau (cas des bouteilles en PET notamment) et du vieillissement. Il a été démontré que le mélange vertical dû aux vents explique également l'élimination des particules de la surface.⁸⁵ De plus, la dégradation abiotique produit des groupements carbonyles qui augmentent l'hydrophilie du polymère.¹⁷

Effet de la taille, forme et de l'état de dégradation des particules

Ter Halle et al.(2017),⁸¹ ont observé que les plus petits débris de plastique se comportent différemment des microplastiques en termes de flottabilité. Les flottabilités des plastiques diminuent rapidement avec la taille des particules. En outre, différents plastiques comme le PMMA, PVC, PS présentent des variations similaires de flottabilité avec la taille des particules dans diverses conditions chimiques (par exemple à différent pH). La taille des particules affecte non seulement la flottabilité des plastiques, mais également le taux de flottaison. D'après Shen et al.(2001),⁸⁷ les particules fines flottent plus vite que les particules grossières.

Un haut pourcentage de particules avec un faible F_{shape} (calculé avec les diamètres de Feret) sont davantage en surface que dans le fond, ce qui suggère que les particules allongées ou irrégulières ont une flottabilité supérieure aux particules angulaires et rondes.⁸⁷

Effet du facteur de surface chimique et du facteur de gravité

Tant qu'un polymère est suffisamment hydrophobe, il peut se fixer des bulles d'air à sa surface. Cela lui permet de flotter peu importe sa densité. Les particules de plastiques sont généralement plus grandes que les bulles, mais une ou plusieurs bulles peuvent s'attacher à la particule. La question est de savoir si oui ou non cette particule peut flotter, ce qui dépend en partie de la densité des agrégats de bulles ρ_{bp} . Si $\rho_{bp} > 1 \text{ g/cm}^{-3}$ la particule ne flottera pas, même s'il reste des bulles fixées à la surface de la particule. Plus ρ_{bp} est faible, plus la flottabilité de la particule est élevée. Selon Shen et al.(2001)⁸⁷, la densité des bulles-particules agrégées s'exprime selon :

$$\rho_{pb} = \frac{1,59 \Phi \rho_p d_{pe}}{1,59 \Phi d_{pe} + 4 K d_b} \text{ avec } \Phi = \frac{A_e}{A_p}$$

A_e est la surface de la sphère équivalente de la particule ; A_p est la surface de la particule ; ρ_p la densité de la particule ; d_{pe} est de diamètre de la sphère équivalente à la particule ; K est pourcentage de couverture de la surface de la particule, lié aux facteurs chimiques de surface dans la flottaison du plastique ; D_b diamètre de la bulle.

Cette équation confirme que la flottabilité des particules diminue avec la taille des particules (quand d_{pe} augmente ρ_{pb} augmente), et que les particules allongées et irrégulières ont des flottabilités plus élevées que les particules sphériques (dû à Φ).

1.4.C.β - EVALUATION DES DISTRIBUTIONS

Deux unités de mesure de la distribution

Deux types de distribution peuvent être mis en place : massique et numérique. Les mesures de masse sont nécessaires pour des études d'équilibres tandis que le nombre de particules pourrait être plus pertinent pour les évaluations des risques d'exposition.⁸⁴ La contribution de chaque catégorie de plastiques diffère entre ces deux distributions.⁸⁵

Répartition dans la colonne d'eau

Kukulka et al.(2012)⁸⁸ ; Reisser et al.(2014)⁸⁴ ; ont tous prédit une diminution abrupte des concentrations de MP dans les premiers 0-3 m en partant de la surface pour Beaufort <6 (cf. Figure 23). La plupart des MP flottants sont donc présents sur ou près de la surface (1,69 pièce.m⁻³ et 1,60 mg.m⁻³),⁸⁴ et sont quasi-inexistants à plus de 5 m de profondeur. L'intégration du nombre de particules entre la surface et les 5 premiers mètres montre une augmentation de près de 40%, et une augmentation de la concentration en masse de 560 à 630g.km⁻².⁸⁵ Les modèles exponentiels sont donc bien adaptés ($R^2 = 0,99-0,84$), avec des taux de décroissance λ inversement proportionnels à l'état de Beaufort.⁸⁴

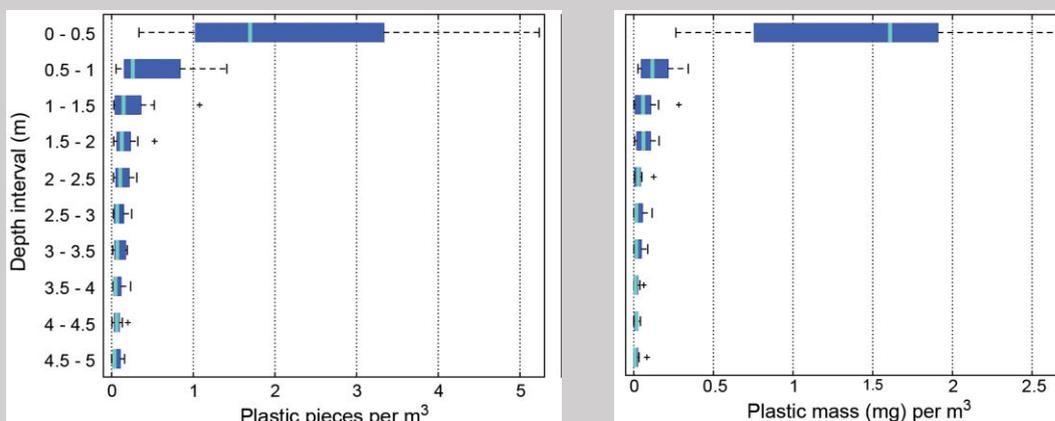


Figure 23 : Boîte à moustaches des concentrations plastiques (numériques) (à gauche) et en masse (à droite) à différents intervalles de profondeur (N = 12 traits de filets à niveaux multiples). La ligne centrale est la valeur médiane, les bords de la boîte sont les 25^{ème} et 75^{ème} centiles, les moustaches s'étendent jusqu'aux points de données extrêmes non considérés comme des valeurs aberrantes et les valeurs aberrantes sont tracées individuellement sous forme de croix.⁸⁴

Reisser et al.(2014),⁸⁴ annoncent que 20 % de MP de 0,5-1 mm ; 13 % de MP de 1,5-2 mm et 8 % de MP de 2,5-3mm de longueur sont entre 0,5 et 5 m de profondeur pour une échelle de Beaufort 1. Les concentrations massiques et numériques médianes entre 0.5-1 m sont respectivement 13.3 et 6.5 fois inférieures à leurs pics médians à 0-0.5 m de la surface. Kooi et al.(2016)⁸⁵ montrent que les concentrations massiques intégrées entre 0-5m sont en moyenne 9 fois inférieures aux concentrations surfacique (0.128 pour 1.159 g.m⁻³), et 6,2 fois pour les concentrations numériques (0,68 prt.m⁻³ de 0,11 prt.m⁻³). En d'autres termes, avec la profondeur les concentrations massiques décroissent plus rapidement que les concentrations numériques, en particulier pour les états de mer de Beaufort supérieurs.^{84,85} Ce phénomène est causé par :

- La relation taille/masse⁸⁵
- La faible vitesse d'ascension des plastiques plus petit/plus légers, ils sont donc plus sensibles au mélange vertical⁸⁴

Influence de la taille et de la forme

Les concentrations massiques sont plus élevées pour la classe de taille de 1,5-5,0 mm, tandis que les concentrations numériques sont plus élevées pour une classe de taille de 0,5-1,5 mm. Une autre étude en Atlantique Nord a calculé que seulement 4.6 et 1.5 % des particules de 10 et 100 µm sont respectivement présentes dans le premier mètre, comparé à 95 % pour les particules de 1 mm.⁸⁵

La proportion de plastique dans la colonne d'eau augmenterait donc de façon corrélée à une diminution de la taille des fragments. En clair, les prélèvements de surface excluent une grande proportion des plus petits microplastiques. Ce phénomène est observable pour les plastiques durs et les feuilles et cette tendance a été observée à toutes les échelles de Beaufort. Ces différences de répartition en plastique, cependant, n'ont été observées qu'à Beaufort 1, pour les autres échelles les proportions sous-marines sont similaires à celles de surface et relativement élevées.⁸⁴

Les fragments de forme linéaire (fibres) sont plus sensibles aux mélanges de vents, dus à leur faible vitesse d'élévation. Cela renforce l'hypothèse que le mélange dû au vent provoque une perte sélective en taille des plastiques de la surface (cf. Figure 24).⁸⁵

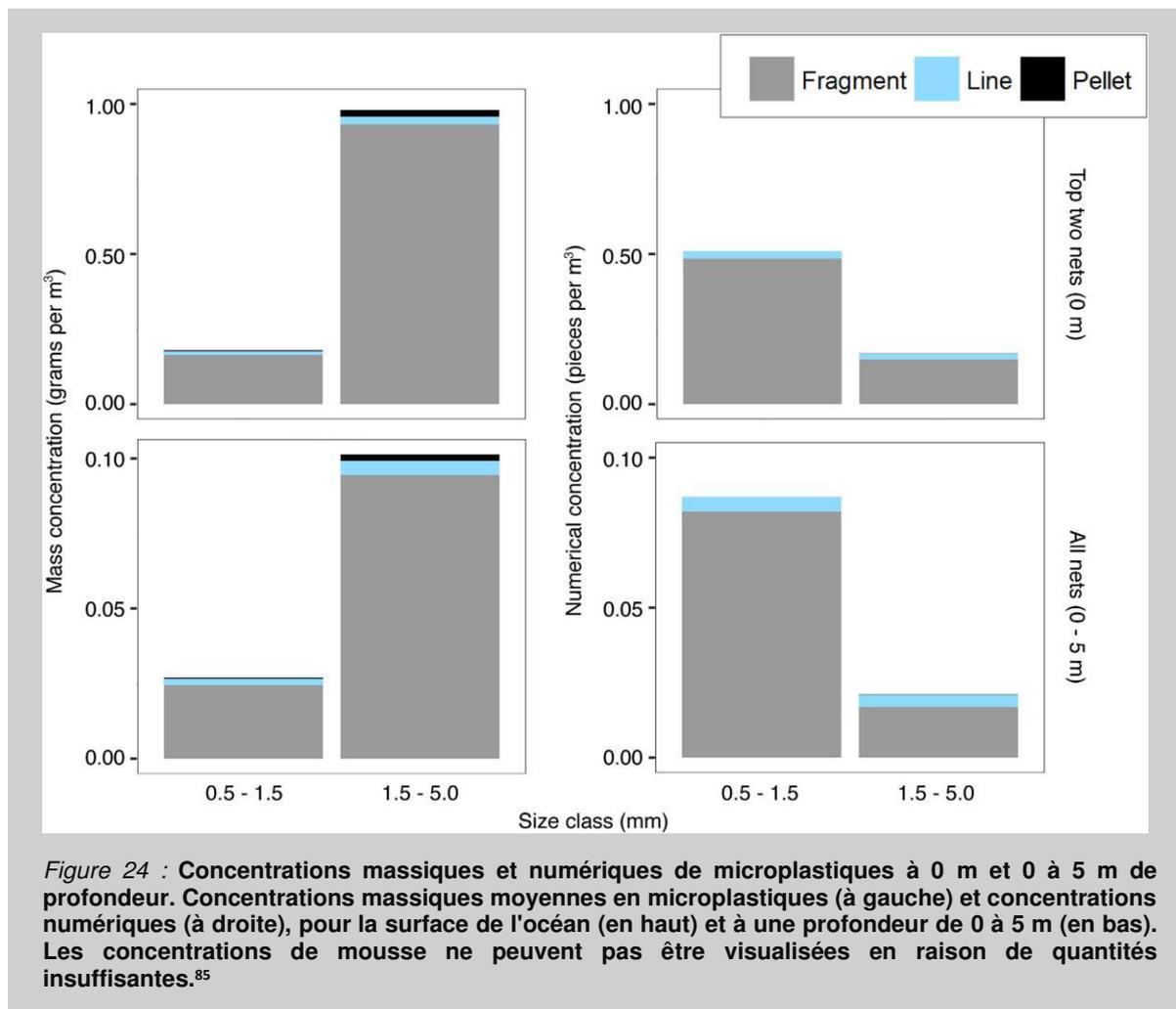


Figure 24 : Concentrations massiques et numériques de microplastiques à 0 m et 0 à 5 m de profondeur. Concentrations massiques moyennes en microplastiques (à gauche) et concentrations numériques (à droite), pour la surface de l’océan (en haut) et à une profondeur de 0 à 5 m (en bas). Les concentrations de mousse ne peuvent pas être visualisées en raison de quantités insuffisantes.⁸⁵

Influence de la vitesse d’ascension

Un des principaux facteurs déterminant la distribution des microplastiques dans la colonne d’eau est la vitesse à laquelle les particules moins denses que l’eau de mer remontent dans une colonne d’eau non perturbée. Cette vitesse d’ascension constante est entraînée par la flottabilité de la particule. Elle dépend donc de la taille, la forme, le type et la densité des particules. Il est important de distinguer la hauteur nécessaire pour que la particule se stabilise et celle pour laquelle elle a atteint sa vitesse d’ascension. Cette différence se fait en regardant l’accélération de la particule. La vitesse d’ascension obtenue, elle peut alors être utilisée dans un modèle de paramétrage hydrodynamique.⁸⁵

Selon Reisser et al.(2014)⁸⁴ la vitesse d’élévation du plastique varie entre 0,001 et 0,048 m.s⁻¹.⁸⁴ Selon Kooi et al.(2016),⁸⁵ les vitesses de montée pour les fragments de taille 1,5-5,0 mm et 0,5-1,5 mm sont de 0,019±0,006 m.s⁻¹ et 0,009±0,004 m.s⁻¹, et pour les particules de formes allongées (comme des fibres) de 0,008±0,002 m.s⁻¹ et 0,006±0,001 m.s⁻¹ (cf. Figure 25). Les particules les plus petites ont donc une vitesse d’élévation plus faibles pour les mêmes types et tailles de plastique.⁸⁵ Les vitesses d’ascension étant en parti proportionnelle à la longueur du plastique l, elles répondent à des régressions linéaires de la forme $w_b = al + b$ en fonction du type de plastique. Par exemple, les plastiques durs et les feuilles ont une pente égale à 0,002, les lignes ont une pente plus plate de 0,0000.⁸⁴

Les vitesses d’ascension peuvent également être étudiées selon la profondeur échantillonnée, les particules en surface ont alors une gamme de valeurs plus larges et une valeur médiane plus élevée que les fragments en profondeur (cf. Figure 26).⁸⁴

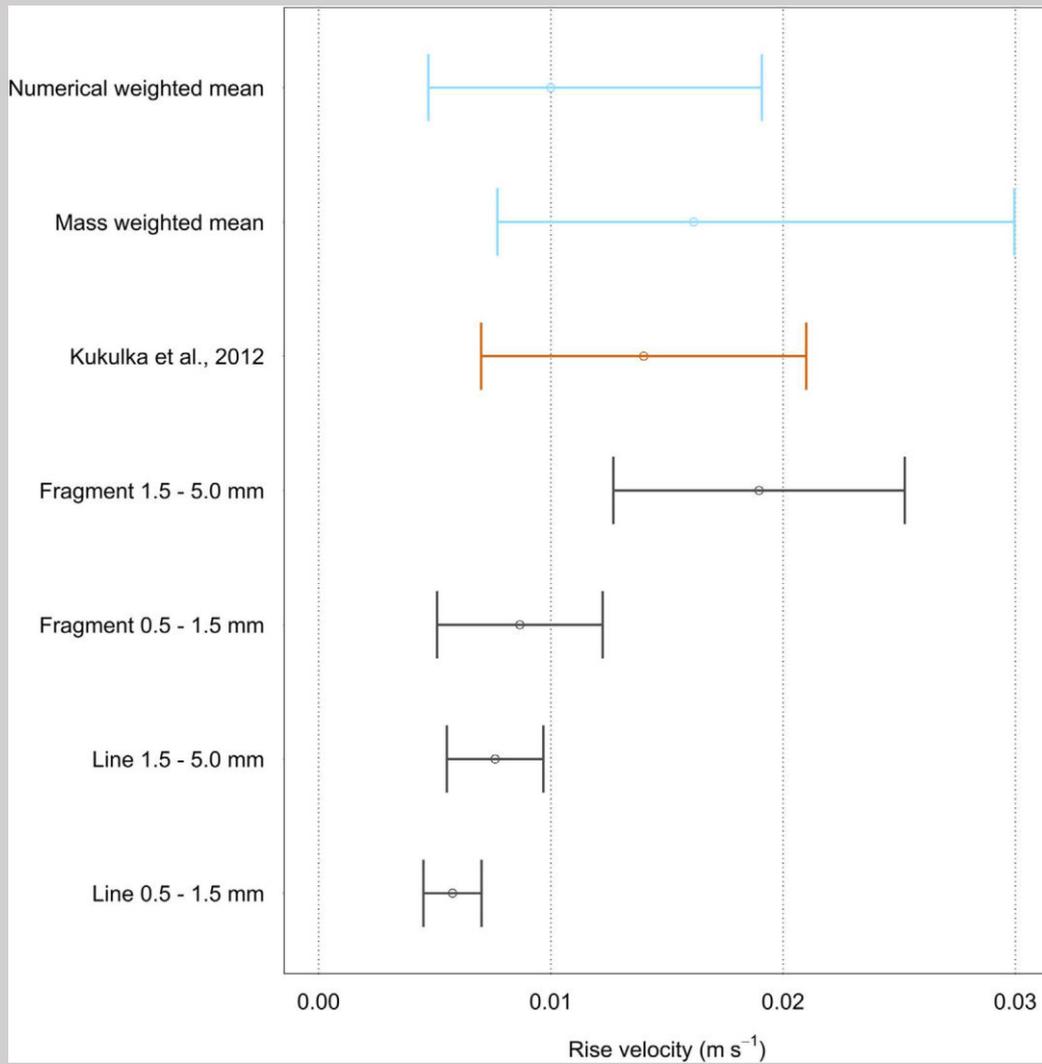


Figure 25 : Vitesses moyennes d'élévation terminales pondérées numériquement et en masse (en bleu), vitesse moyenne d'ascension \pm écart type indiqué par Kukulka et al.(en orange) et vitesses moyenne d'ascension terminales \pm pour les différentes catégories de plastique (gris).⁸⁵

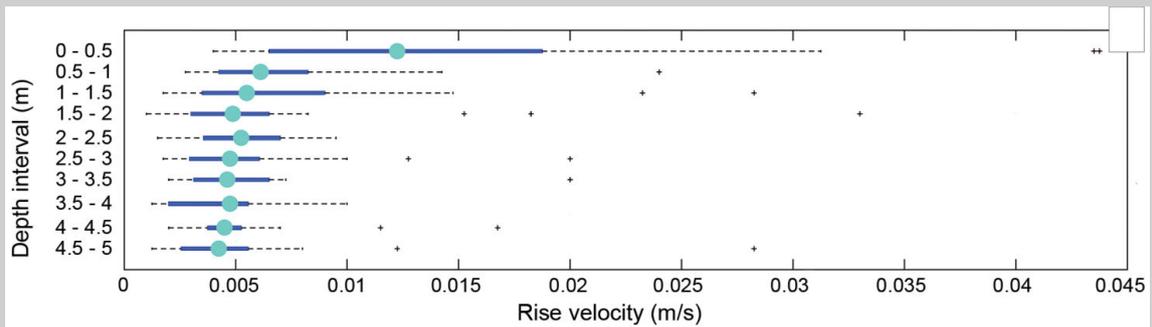


Figure 26 : Zone de vitesse de montée à différents intervalles de profondeur. Le point central est la valeur médiane, les bords de la case sont les 25^e et 75^e centiles, les moustaches s'étendent aux points de données extrêmes non considérés comme des valeurs aberrantes, et les valeurs aberrantes sont reportées individuellement comme des croix.⁸⁴

CONCLUSION

Les concentrations numériques et massiques diminuent de façon exponentielle avec la profondeur, la plus forte baisse se produisant dans les océans plus calmes et pour les particules plus grandes. Le processus de mélange vertical est donc sélectif et affecte la distribution de la taille des débris situés à la surface de la mer.^{84,85}

En bref, sur le terrain, tous les prélèvements effectués ne permettent probablement pas d'obtenir une courbe de distribution des micro- et nanoplastiques représentative de la réalité. Des études en laboratoire sont donc nécessaires pour essayer de comprendre la taille des fragments générés lors de la fragmentation des plastiques dans l'environnement afin de vérifier si toutes les classes de tailles peuvent être produites

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Comme vu en introduction, le polyéthylène (PE) et le polypropylène (PP) font partie des polymères les plus produits et souvent pour des utilisations de courtes durées (emballages par exemple), c'est d'ailleurs la raison pour laquelle ce sont les principales matières plastiques retrouvées dans l'environnement. Ce manuscrit se concentrera donc sur l'étude de leurs vieillissements et de leur fragmentation en conditions contrôlées. Une grande variété d'additifs peut être ajoutée aux matrices polymères afin d'optimiser les propriétés physiques et d'en augmenter la durée de vie. En moyenne, les additifs constituent 7 % en masse des matières plastiques non fibreuses¹. Lorsque les plastiques se fragmentent certains de ces additifs sont relargués. Cette étude étant une étude modèle, les additifs et charges ne seront pas examinés car ils pourraient influencer les résultats obtenus sur le vieillissement et la fragmentation. Pour avoir une connaissance aussi précise que possible de la composition des films, ces derniers ont été usinés par extrusion-soufflage (process industriel), à partir de pellets manufacturés : Alcludia PE-003 et PP Borealis-HC101BF. Ces matériaux offrent une facilité de mise en œuvre et un bon équilibre des propriétés mécaniques et optiques. De façon à suivre les modifications chimiques et physiques des matériaux lors du vieillissement dans des temps raisonnables, les épaisseurs ont été choisies les plus fines possibles (20-30 μm). Les films ont par la suite été placés pendant plusieurs mois dans une chambre de vieillissement accéléré ayant des conditions contrôlées.

En raison de la complexité des processus impliqués dans la dégradation, la prédiction *ab-initio* de la photostabilité doit être analysée. Des méthodes d'essais rapides et une détection précoce sont alors nécessaires pour aider à prédire la durée de vie des polymères. Les angles de contacts (AC), l'infrarouge (FTIR) ; le Raman ; la Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC) sont autant de techniques qui ont le potentiel de caractériser les modifications du matériau au cours des étapes successives de vieillissement par photodégradation. Les changements chimiques peuvent ensuite être corrélés à une étude multi-échelles de la fissuration et de la fragmentation du polymère caractérisée par : microscopie optique (MO) ; microscopie à force atomique (AFM) ; microscopie électronique à balayage (MEB).

Outre l'étude de l'interdépendance entre vieillissement, l'environnement et la morphologie, une part importante de ce manuscrit sera consacrée à l'utilisation de différents logiciels de traitement de données permettant de compter/mesurer le nombre de fragment en milieu aquatique et d'en déduire les distributions en tailles et formes associées. A ce jour, seules quelques études ont fait état de la formation de nanoplastiques à partir de fragments de polyéthylène et de polypropylène altérés dans l'environnement naturel. Une étude *in-situ* sera donc menée afin de comprendre l'importance de la morphologies et du photovieillissement sur la production de nanofragments par diffusion statique de la lumière (SLS).

II.1 - MISE EN PLACE EXPERIMENTALE

II.1.A - CHOIX ET PRÉPARATION DES POLYMÈRES

II.1.A.α - POLYMÈRES UTILISÉS

Polyethylene Basse Densite (LDPE)

Le polyéthylène basse densité (LDPE) ALCUDIA PE-003 est un polyéthylène, produit par autoclave à haute pression, adapté aux applications de film soufflé ou coulé. Ce matériau offre une facilité de mise en œuvre et un bon équilibre des propriétés mécaniques et optiques. Il peut donc être utilisé pour différentes applications : films d'emballage en général et films rétractables minces ; stratification sur différents substrats (papier, papier d'aluminium, etc.) avec ou sans adhésif ; extrusion-soufflage de contenants pour le contact avec les denrées alimentaires. Ce polymère a été choisi car selon la fiche technique il ne contient aucun additif : « It does not contain any additives » (des analyses thermogravimétriques sont disponibles en [Annexe II.1.A](#)). Ses propriétés physico-chimiques sont données dans le *Tableau 1*.

Tableau 1 : Propriétés du LDPE Alcudia-003

PROPRIÉTÉS	VALEUR
Général	
Densité à 23°C	920 Kg/m ³
Film de 30 µm avec un taux de soufflage de 2.25 : 1, hauteur de ligne de cristallisation de 40 cm	
Résistance au déchirement	55/20 kN/m
Résistance à la rupture	30/20 MPa
Rupture en traction	11/11 MPa
Allongement à la rupture	200/650 %
Coefficient de frottement	>1

Un examen a été mené par DSC sur les pellets de LDPE tels que reçus. La *Figure 1* comporte deux pics de fusions, dont celui du premier passage à 115.22°C. Le taux de cristallinité a également pu être calculé et est de 35 %.

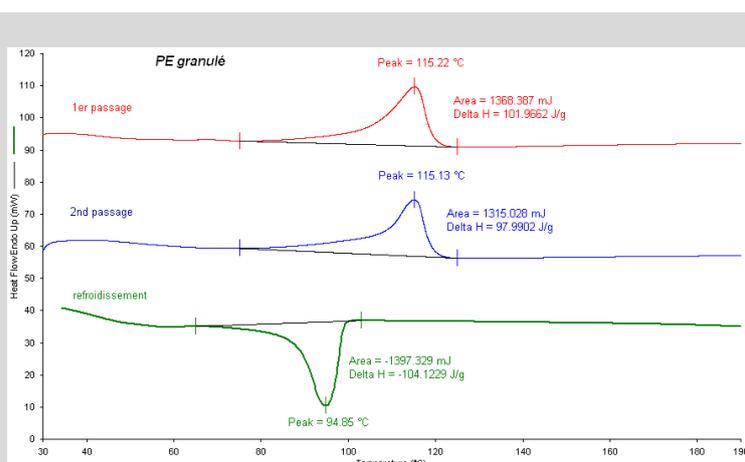


Figure 1 : Thermogramme DSC d'une pellet de LDPE non-vieilli

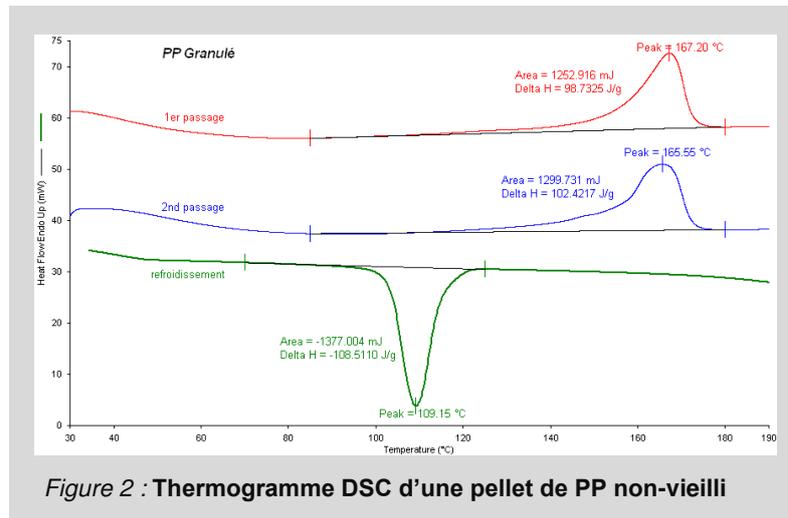
Polypropylène

Le polypropylène (PP) est après le polyéthylène, le polymère le plus produits et donc l'un des plus retrouvés dans l'environnement. Le polypropylène utilisé dans cette étude est le PP BOREALIS-HC101BF et sa fiche technique comporte la mention « contains no slip, antiblock, antistatic additives or nucleating additives » (des analyses thermogravimétriques sont disponibles en [Annexe II.1.A](#)). Ses caractéristiques sont rassemblées dans le *Tableau 2*.

Tableau 2 : Propriétés du PP Borealis-HC101BF

PROPRIÉTÉS	VALEUR	UNITÉ
Général		
Point/intervalle de fusion	130-170 (161C par DSC)	°C
Température d'inflammation	>320	g/cm ³
Densité	0.9-1.0	g/cm ³
Distribution de masse moléculaire	Large	

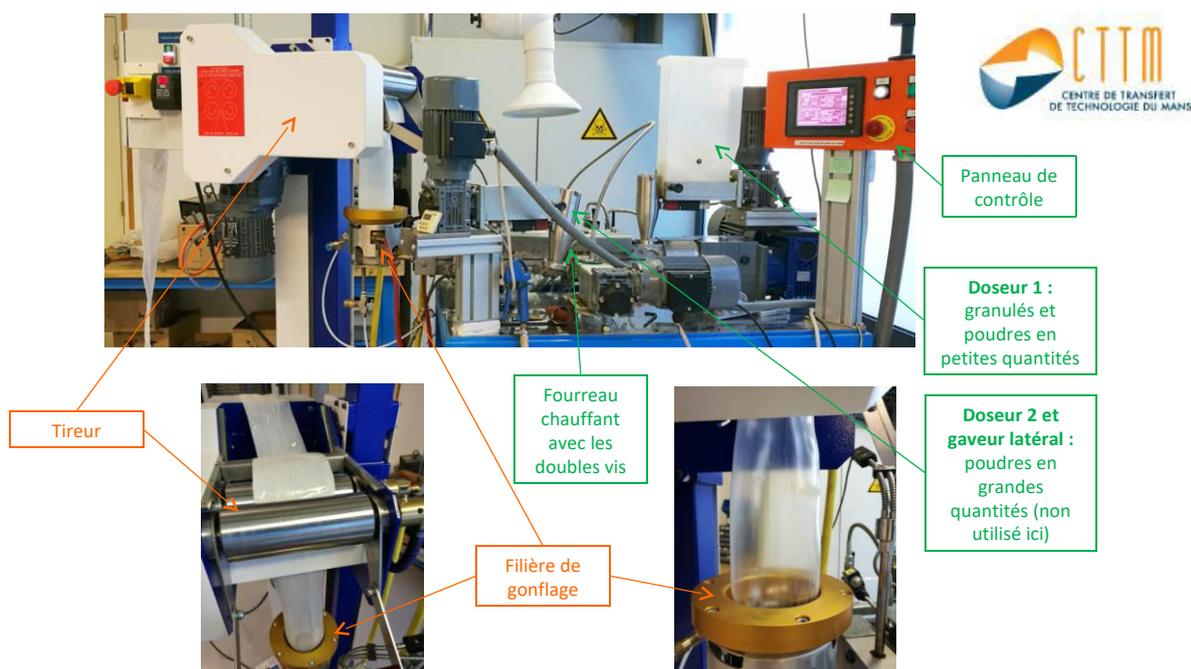
Au même titre que pour le PE, une étude DSC a été menée sur un granulé de PP. La Figure 2 comporte deux pics de fusions, dont un au premier passage à 167.20°C. Le taux de cristallinité a également pu être calculé et est de 48 %.



II.1.A.β - PRÉPARATION DES FILMS

Protocole de préparation des films

Les films élaborés à partir de pellets manufacturés ont été extrudés au CTTM (Centre de Transfert de Technologie du Mans). L'extrudeuse bi-vis corotative TSA Industriale, visible Figure 3, est dotée d'une bi-vis alternant des parties pour broyer la matière et des parties hélicoïdales pour mélanger le polymère avec d'éventuels additifs.



Elle dispose de quatre zones de chauffe qui débouchent sur la filière. Les températures et les vitesses de rotation donnant expérimentalement les meilleures bulles pour les polymères sélectionnés, avec une pression d'air d'entrée d'environ 1,6 bar sont données dans le *Tableau 3*.

Tableau 3 : Températures appliquées aux zones de chauffe durant l'extrusion des LDPE et PP

POLYMÈRE	PE ALCUDIA 003	PP BOREALIS HC101BF
Températures de Chauffe (°C)		
ZONE 1	170	210
ZONE 2	180	210
ZONE 3	190	210
ZONE 4	200	210
BUSE	210	210
TÊTE	210	210
Vitesse		
DOSEUR	20 rpm	40 rpm
BIS-VIS	500 rpm	500 rpm
TIRAGE ROULEAUX	-17	-40

Durant l'élaboration il a été constaté que sous le poids du plastique chaud, la bulle d'extrusion se déformait : le haut de la bulle devenait plus fin que le bas de la bulle. Les films ont donc été préparés sur une même ligne d'extrusion et autant que possible dans les mêmes parties de la bulle, afin que les échantillons aient subi des contraintes comparables. Cinq mesures d'épaisseurs ont été faites à l'aide d'un Palmer Baker Type J 130/7 0,002 – 5 mm. Les épaisseurs moyennes ont été choisies pour être inférieures à quelques centaines de μm , ce qui est proche des épaisseurs des sacs plastiques du commerce.² Durant les expériences faites le long de ce manuscrit, les épaisseurs des polymères testés sont comprises entre 20 et 30 μm (*cf. Tableau 4*). De la même façon que pour les granulés, les taux de cristallinités des films ont été calculés par DSC en évaluant les aires des pics de fusion entre des bornes fixées à 65 et 120°C pour le LDPE et 65 et 103°C pour le PP, puis en les divisant par l'enthalpie de fusion du polyéthylène et du polypropylène 100 % cristallin soit $\Delta H_{f_{PE}}^{\circ} = 290 \text{ J/g}$ et $\Delta H_{f_{PP}}^{\circ} = 207 \text{ J/g}$. Les taux de cristallinité obtenus étaient de 32 % pour le LDPE et de 42 % pour le PP (légèrement plus bas que ceux des granulés). Les films extrudés ont été contrôlés par DSC, avec des pics de fusion à 112.19°C pour le LDPE et à 164.02°C pour le PP (*visible Figures 4-5*). Avant de faire vieillir les films ces derniers ont été nettoyés en les trempant 4 minutes dans l'éthanol. Après nettoyage, les films sont stockés dans le noir à température ambiante. Avant vieillissement, les films sont analysés par FTIR afin de s'assurer de l'absence de toute oxydation.

Tableau 4 : Epaisseurs et tolérances de chaque test

POLYMÈRES	PE		PP	
	Air \pm Err	Eau \pm Err	Air \pm Err	Eau \pm Err
TEST 1	20.16 \pm 0.32	22.68 \pm 0.22	---	---
TEST 2	23.00 \pm 0.00	24.50 \pm 1.67	25.20 \pm 0.00	24.20 \pm 0.58
TEST 3	19.40 \pm 0.58	21.75 \pm 0.83	21.35 \pm 0.79	23.99 \pm 0.93
TEST 4	---	---	26.60 \pm 2.54	25.40 \pm 5.08

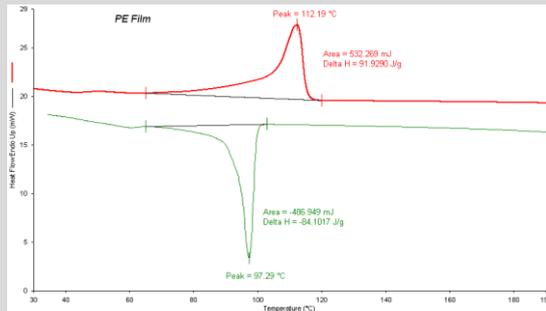


Figure 4 : Thermogramme DSC d'un film de LDPE extrudé et non-vieilli

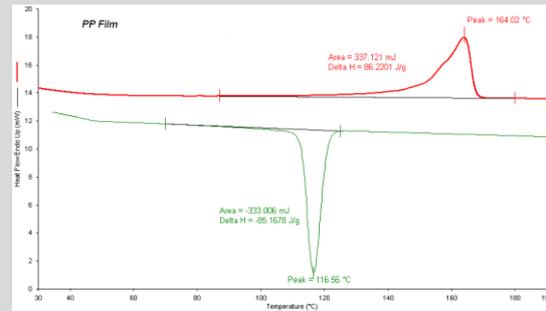


Figure 5 : Thermogramme DSC d'un film de PP extrudé et non-vieilli

II.1.B - CHOIX DE LA SOURCE D'IRRADIATION

II.1.B.α - IMPORTANCE DE L'OBJET D'ÉTUDE

Comme vu dans le chapitre I, les polymères possèdent des zones d'activation qui diffèrent. La dégradation du polymère dépend en partie de la bonne corrélation entre la source d'irradiation et la zone d'activation du polymère. Ainsi une source permettant de dégrader parfaitement un polymère ne dégradera pas forcément de façon optimale un second. Par exemple, le PP possède une bande d'activation autour de 375 nm, que ne possède pas le PE. Avant de choisir le type de source utilisée, il est donc important de connaître les zones d'activations du matériau d'étude. Il existe différentes sources de lumières artificielles : arc xénon ; lampes à halogénures métalliques ; tubes uv ; lampes à vapeur de mercure ; arc carbone ou Sun-shine. Le choix s'est porté sur une enceinte à vieillissement accéléré qui présente un spectre comparable à celui de l'environnement.

II.1.B.β - ENCEINTE À VIEILLISSEMENT ACCÉLÉRÉ

Principe de l'enceinte XLS+



Figure 6 : Enceinte à vieillissement accéléré XLS+

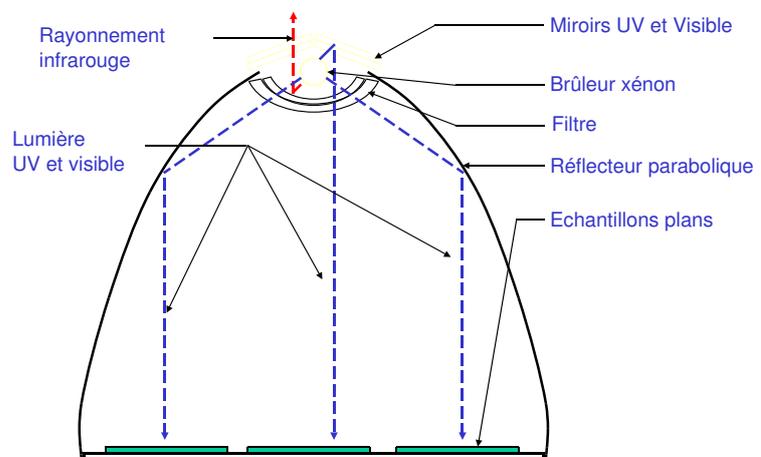


Figure 7 : Principe de l'XLS+, schéma de l'entreprise ATLAS

L'enceinte XLS+ (Figures 6-7) utilise un brûleur xénon, dont la distribution spectrale est très proche de la distribution spectrale du soleil dans la partie UV-Visible. Il est possible d'y adapter des filtres de façon à obtenir un spectre quasi-similaire au rayonnement perçu derrière une vitre ou en extérieur. Un filtre « lumière du jour » a été disposé devant la lampe xénon de l'enceinte XLS+ et un programme de 1000 h a été encodé définissant l'irradiance de contrôle entre 300-400 nm avec un éclairage de 60 W/m². Les conditions de vieillissement ont été fixées pour respecter la norme ISO 4892-3 :2013.

Paramètres à contrôler

Pour assurer une bonne reproductibilité des résultats l'expérience doit répondre à plusieurs facteurs comprenant les paramètres suivants :

- **PREPARATION DES ECHANTILLONS** : la manière de préparer et découper les échantillons peut entraîner des variations de résultats. Par exemple des zones de températures différentes lors de l'extrusion de la pièce peuvent engendrer des vieillissements variables (généralement la chimie est la même mais le temps pour obtenir des dégradations identiques est différent).
- **VERIFICATION DES PARAMETRES** : les différents paramètres d'essais doivent être correctement étalonnés.
- **MISE EN PLACE DES ECHANTILLONS** : des échantillons en 3 dimensions peuvent avoir des réponses imprévues, en effet si la hauteur est très importante les zones d'exposition ne seront pas homogènes, mieux vaut donc préconiser des formes standards le plus plates possible.
- **ETALONNAGE** : fonction de la géométrie de l'appareil, dans le flux d'air.

Température de l'enceinte

La température dans l'enceinte est contrôlée par le capteur BST (capteur de température avec un panneau noir procurant des mesures plus fiables), elle a été choisie la plus basse possible, car le but de notre étude n'est pas d'étudier le thermo-vieillissement. La Figure 8 représente l'évolution des mesures de températures effectuées lors d'un premier test de photodégradation (Test 1). Les fourchettes de températures des différents tests sont reportées Tableau 5. Dans l'article Shimizu et al. (2016)³, des échantillons ont été répartis dans 32 enceintes différentes au Japon. Les températures relevées dans cet article semblent similaires à celles observées dans notre enceinte de vieillissement. Des mesures ont été effectuées avec un thermocouple afin de s'assurer que les températures de l'eau et de l'air dans pots ne soient pas trop différentes. Elles étaient de 59°C pour l'air et de 53°C dans l'eau. Afin de s'assurer qu'il n'y ait pas de thermo-dégradation à des températures proches de celles relevées, des films ont été placés à la même température mais dans le noir, les résultats sont disponibles en [Annexe II.1.B](#)

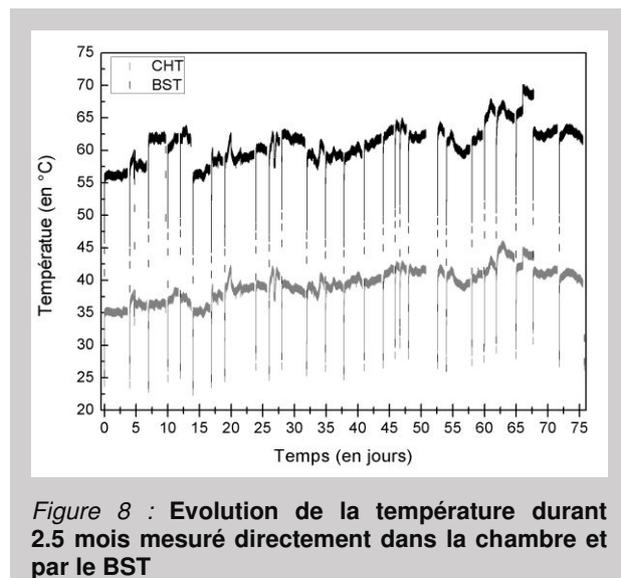


Figure 8 : Evolution de la température durant 2.5 mois mesuré directement dans la chambre et par le BST

Spectre et intensité d'irradiation

Plusieurs spectres de la source ont été mesurés expérimentalement en utilisant un spectromètre à fibre optique « Ocean Optics ». Les différences d'irradiance correspondent à une variation de la position de la fibre qui ne récupère par conséquent pas la même quantité de rayonnement direct et/ou réfléchi (cf. Figure 9). Notons, que l'enceinte XLS+ est vendue comme ayant un spectre proche du maximum d'irradiation à Miami (650 W/m² entre 300 et 800 nm). Des contrôles de l'évolution de l'intensité d'irradiation entre 300 et 400 nm et de celle de la lampe, ont été tracés en utilisant les données enregistrées par l'enceinte durant 2.5 mois (cf. Figure 10). Les doses totales en kJ/m² des différents tests sont reportées Tableau 5.

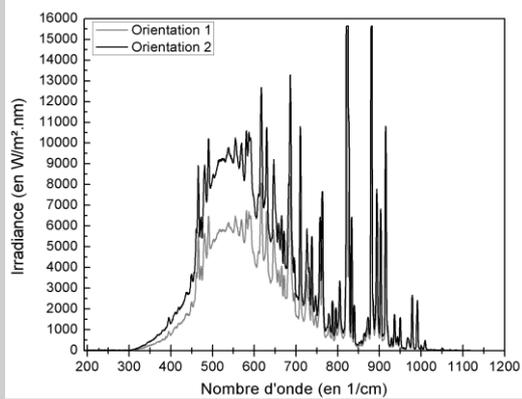


Figure 9 : Mesure de l'irradiance sous différentes directions de la fibre optique

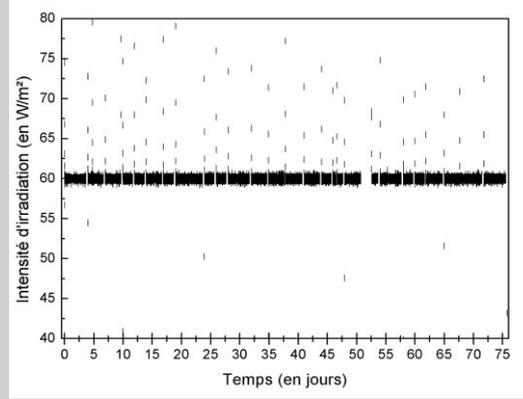


Figure 10 : Evolution de l'intensité d'irradiation entre 300-400nm durant 2.5 mois

Tableau 5 : Températures et doses dans l'enceinte XLS+ en fonction des tests

TEST	FILMS ÉTUDIÉS	DATE	TEMPÉRATURE (EN °C)	DOSE (IN KJ/M²)
TEST 1	PE	Mai 2017 à Juillet 2017	36 à 44°C	≈ 343 000
TEST 2	PE et PP	Novembre 2017 à Mai 2018	30 à 36 °C	≈ 882 000
TEST 3	PE et PP	Octobre 2018 à Decembre2018 & Janvier 2019 au Mars 2019	35 à 41 °C & 30 à 36 °C	≈ 251 000 & ≈ 298 000
TEST 4	PP	Mai 2019	30 à 42 °C	≈ 180 000

Impact de la hauteur d'éclairément sur les échantillons

La distance entre le brûleur et le point du plateau qui y est perpendiculaire est d'environ 40 cm. Il est important que les échantillons soient d'épaisseurs similaires et à la même distance du plateau, d'une part parce que l'XLS+ est calibrée par rapport à la position du plateau et d'autre part car l'éclairément et la température au niveau de l'échantillon varient en fonction de la distance à la lampe xénon. Un échantillon de deux centimètres de haut d'épaisseur recevra un éclairément de 10% supérieur à ce qu'il devrait recevoir s'il était à la même hauteur que le plateau. De plus si l'échantillon est trop haut et qu'il se retrouve en dehors du flux d'air, il ne sera pas suffisamment refroidi.

Position dans l'enceinte

L'XLS+ est un appareil à exposition statique, il n'est donc pas conseillé pour les expositions longues et à haute température. Pour pallier un éventuel déséquilibre d'éclairément, les échantillons ont été permutés chaque semaine, afin d'obtenir un éclairément moyen.

Température des échantillons

Le contrôle de la température des échantillons est très important, car lorsqu'un matériau est exposé à de trop fortes chaleurs, il a tendance à se dilater. Lors de la transposition en laboratoire les températures sont parfois énormément augmentées pour diminuer la durée des tests, mais les résultats ne sont alors plus du tout représentatifs d'un vieillissement en milieu naturel. Plus la température est haute plus les changements de propriétés sont importants. Dans le cas de l'XLS+, la température de surface des échantillons est comprise entre la température de l'air (matériaux réfléchissant) et la température du panneau noir (matériaux absorbant). Elle dépend de son épaisseur mais aussi de sa capacité à absorber la lumière. Pour rappel, un échantillon de couleur claire aura une température plus faible qu'un échantillon de couleur foncée. Des films d'épaisseurs plus importantes ont été placés dans l'enceinte XLS+. Ces résultats sont disponibles en [Annexe II.1.B](#)

II.2. - SUIVI DU VIEILLISSEMENT

II.2.A - CARACTÉRISATION DES MODIFICATIONS CHIMIQUES AU COURS DU VIEILLISSEMENT

II.2.A.α - MESURE DE LA MODIFICATION CHIMIQUE DE LA SURFACE VIA LA MESURE DES ANGLES DE CONTACT (AC)

Principe des AC

La mouillabilité caractérise la facilité avec laquelle une goutte de liquide s'étale sur une surface solide. Elle est caractérisée par l'angle de contact (θ) du liquide sur le solide qui dépend de trois tensions interfaciales : solide-liquide, solide-vapeur et liquide-vapeur représentées respectivement par γ_{sl} , γ_{sv} , γ_{lv} .⁴ Ces tensions de surface s'expliquent par le fait que la cohésion d'un liquide est assurée par un ensemble d'interactions électrostatiques s'exerçant entre les différentes molécules composant ce liquide : liaisons de Van der Waals et liaisons hydrogène. Au sein du liquide, toutes ces interactions se compensent entre elles, la somme des forces s'exerçant sur les molécules est nulle. Cependant, au niveau de la surface libre du liquide en contact avec l'air, ces interactions ne sont plus compensées. L'intensité des interactions liquide / air étant plus faible que celle des interactions liquide / liquide, la somme des forces s'exerçant sur chaque molécule de liquide de l'interface n'est plus nulle. Lorsqu'on étire l'interface telle une membrane élastique, l'énergie dépensée pour créer une augmentation de surface vaut γ , où γ est appelée tension de surface ou tension superficielle. Elle correspond donc à l'énergie nécessaire pour augmenter l'aire de l'interface liquide / air d'un mètre carré.⁵ Au niveau de la ligne de contact des phases solides, liquide et gaz (ligne triple), γ correspond à la force par unité de longueur exercée sur le solide et s'exprime en N/m.^{6,7}

A l'équilibre, la somme des trois forces appliquées à la surface est nulle. Ce qui conduit à la relation de Young : $\gamma_{LV} \cos \theta_E = \gamma_{SV} - \gamma_{SL}$. Cette relation n'est vraie que dans le cas où la goutte est en équilibre avec le support sur lequel elle est posée, celui-ci doit être plan. Elle présente un angle d'équilibre avec ce support noté θ_E .

A l'équilibre, la somme des trois forces appliquées à la surface est nulle. Ce qui conduit à la relation de Young : $\gamma_{LV} \cos \theta_E = \gamma_{SV} - \gamma_{SL}$. Cette relation n'est vraie que dans le cas où la goutte est en équilibre avec le support sur lequel elle est posée, celui-ci doit être plan. Elle présente un angle d'équilibre avec ce support noté θ_E .

Application au suivi de l'oxydation des films polymères

Afin de suivre les modifications chimiques en surface du polymère lors des premiers instants du vieillissement, des mesures d'angles de contact ont été menées. Une distinction claire a été faite entre la face supérieure (côté lampe) et la face inférieure (côté plateau), de manière à observer si des différences existaient entre la face directement en contact avec l'eau et celle restant à l'air. Bien sûr, après la fragmentation des films il n'était plus possible de faire ce type de mesure ni d'identifier les faces supérieures et inférieures. Pour chaque face, au moins quatre gouttes ont été déposées sur au minimum deux échantillons représentatifs. Ces 16 mesures ont été moyennées et représentent un unique point sur les futurs graphiques présentés.

Une évaluation des incertitudes sur les séries de mesures de chaque point a été réalisée, en

utilisant la formule : $X = \bar{x} \mp t \frac{\sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}}{\sqrt{N}} = \bar{x} \mp t \frac{\sigma}{\sqrt{N}}$, avec t le coefficient de Student et \bar{x} la moyenne arithmétique définie par $\bar{x} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i$ (N le nombre de mesure). Chaque mesure X varie autour de la dispersion \bar{x} . La largeur de la distribution des valeurs autour de \bar{x} est estimée par

l'écart-type $s(x_i) = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}$.

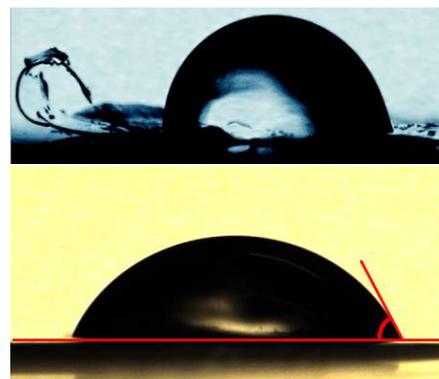


Figure 11 : Exemples de mesure d'AC avec des gouttes d'eau sur des films de LDPE vieillis

II.2.A.β - ANALYSE DE L'OXYDATION PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE (IR)

Principe de la spectrométrie IR

Un spectroscope est un appareil permettant d'effectuer une dispersion des différentes radiations monochromatiques d'un rayonnement lumineux pour obtenir un spectre. En optique, il s'agit d'obtenir les longueurs d'onde spécifiques constituant un faisceau. Il désigne donc une grande quantité d'instruments permettant de balayer des rayons gamma jusqu'à l'infrarouge (IR).

Pour qu'une molécule puisse absorber un rayonnement IR, elle doit subir une modification nette de son moment dipolaire à la suite d'un mouvement de vibration ou de rotation. Les vibrations peuvent être divisées en deux classes, selon la façon dont les longueurs ou l'angle entre les liaisons changent : i) stretching (symétrique ou asymétrique) ou bending (scissoring, rocking, wagging, twisting).

- Stretching (élongation) : variation de la longueur d'une liaison.
- Bending (déformation) : variation dans l'angle formé par deux liaisons.
- Rocking (balancement) : variation dans l'angle entre un groupe d'atomes.
- Wagging (agitation) : variation de l'angle entre le plan d'un groupe d'atomes.
- Twisting (torsion) : variation dans l'angle fait par les plans respectifs de deux groupes d'atomes.
- Hors du plan : l'atome sort et revient dans le plan formé par les trois atomes.

Remarque : Les énergies associées aux transitions rotationnelles sont généralement plus petites que celles des transitions vibrationnelles et les bandes se situent en dessous alors de 300 cm^{-1} .

Une fréquence incidente identique à la fréquence vibratoire d'une liaison entraîne une absorption, créant un spectre agissant comme une "empreinte" moléculaire de l'échantillon. La position, la forme et l'intensité des pics dans ce spectre révèlent donc en détail la structure moléculaire de l'échantillon. La spectrométrie IR permet notamment de suivre l'évolution des liaisons C-O au cours d'un processus de transformation chimique tel que le vieillissement par photodégradation. Les matériaux utilisés ici étant relativement fins, les spectres IR et Raman ont été faits en transmission :

$$T = \frac{I}{I_0} \text{ et } A = -\log(T).$$

Bandes caractéristiques du vieillissement

Lors du vieillissement des polymères, plusieurs zones du spectre sont modifiées : les principales représentent les vibrations des groupements carbonyles ($1560\text{-}1970\text{ cm}^{-1}$) ; vinyliques ($885\text{-}940\text{ cm}^{-1}$) ; hydroxyles ($3200\text{-}3940\text{ cm}^{-1}$) qui apparaissent durant la photodégradation alors qu'elles ne sont pas présentes dans le LDPE et le PP non oxydés (voir Figures 12-13). La liste des bandes caractéristiques de ces 2 polymères est regroupée au Tableau 6. A contrario une diminution peut être observée pour les groupements CH_2 , CH_3 à cause des dégradations de ces liaisons ou groupements.

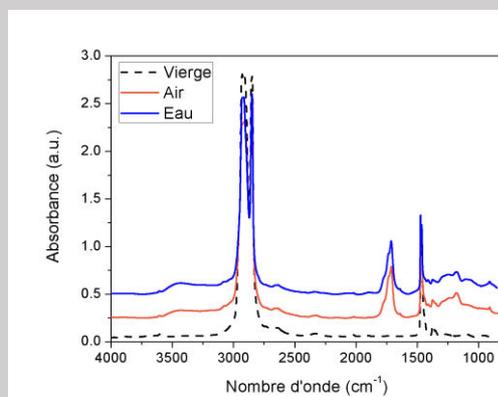


Figure 12 : Spectre IR de LDPE non-vieilli et vieilli dans l'air et l'eau

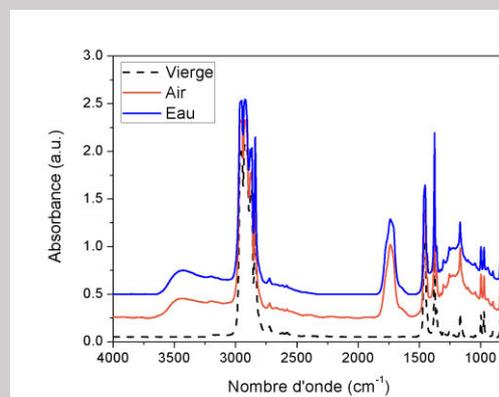


Figure 13 : Spectre IR de PP non-vieilli et vieilli dans l'air et l'eau

Tableau 6 : Attribution des bandes spectrales du LDPE et du PP en FTIR

PE			PP		
FRÉQUENCE EN CM ⁻¹	ASSIGNEMENT	RÉF	FRÉQUENCE EN CM ⁻¹	ASSIGNEMENT	RÉF
720-721	CH ₂ rocking mode	2,8,9	765	CH ₂ Wagging	
730	CH ₂ rocking mode	9	809 Cristallin	CH ₂ rocking, C-C chain stretching, C-CH stretching	10
1352 Amorphe	CH ₂ wagging	9	841 Cristallin	CH ₂ rocking, CH et CH ₃ stretching	10
1367 Amorphe	CH ₂ wagging	9	899 Cristallin	CH ₃ rocking, CH ₂ rocking, C-H bending	10
1463 Amorphe	CH ₂ bending	9	941 Cristallin	CH ₃ rocking, C-C chain stretching	10
1473	CH ₂ bending	9	973 Amorphe	CH ₃ rocking, C-C chain stretching	10
			998 Cristallin	CH ₃ rocking, CH ₂ wagging, CH bending	10
			1045 Cristallin	C-CH ₃ stretching, C-C chain stretching, CH bending	10
			1104 Cristallin	C-C chain stretching, CH ₃ rocking, CH ₂ wagging	10
			1168 Cristallin	C-C chain stretching, CH ₃ rocking, CH bending	10
			1220 Cristallin	CH ₂ twisting, CH bending, C-C chain stretching	10
			1256 Cristallin et amorphe	CH bending, CH ₂ twisting, CH ₃ rocking	10
			1377 Cristallin et amorphe	CH ₃ symmetric bending, CH ₂ wagging	10
BANDES CARACTÉRISTIQUES DE L'OXYDATION					
1686	Cétones, acide αβ insaturée	11			
1690-1700 1702	Cétones conjugués	12-14 11			
1708	γ-Cétoacides, groupe acide	11			
1705-1715 1712-1714	Acide carboxylique	12-14 24		Acide carboxylique sous forme de dimère	15
1718-1720 1720-1725	Cétones	12,16 11,13, 14			
1730-1735	Aldéhydes	11,13, 14			
1735-1739 1740-1750	Esters	11,12 13,14		Esters	17
1750 1765	Peracides	11 12			
1756	Acide carboxylique libre	11			
1767	Acide carboxylique isolé	11			
1777	Peresters	11			
1780-1790	γ-Lactones	11-14		γ-Lactones	18
3420	Liaison hydrogène alcool et hydroperoxydes	12			
3550	Monomères d'hydroxypéroxydes	12			

Suivi de l'oxydation : mesure de l'indice carbonyle**Définition**

Le suivi de la dégradation des polymères peut donc être réalisé et consiste généralement en l'étude des produits de dégradation. D'abord proposé par Mellor en 1973¹⁹, l'indice carbonyle (IC) est probablement l'indicateur le plus couramment utilisé pour mesurer l'oxydation chimique²⁰⁻²² et notamment celui des polyoléfines.¹⁹ C'est un moyen spectroscopique de quantifier l'oxydation qui augmente avec l'altération. Il représente l'effet combiné de la température et des rayons ultraviolets sur la dégradation du plastique.³ L'IC se calcule en faisant le rapport de l'absorbance du groupement carbonyle par rapport à l'absorbance d'un pic de référence.

En réalité, la large bande du domaine carbonyle reflète la formation de plusieurs sous-produits. On sait depuis des années que cette enveloppe résulte de la convolution d'au moins trois bandes principales²³, attribuée à trois principaux groupements photo-produits absorbant dans la même région, à savoir les acides carboxyliques 1712 cm⁻¹,¹⁵ les esters 1735 cm⁻¹,¹⁷ et des g-lactones 1780 cm⁻¹¹⁸ (cf. *Tableau 6 et Chapitre I*).

Limite

La spectroscopie est une mesure quantitative indirecte, l'IC se mesure donc comme le rapport d'une aire autour de la bande carbonyle par rapport à l'aire d'une bande de référence. La bande de référence choisie pour le calcul de l'IC n'est pas la même d'une publication à l'autre, ce qui limite une comparaison des valeurs calculées d'une publication à une autre (cf. *Tableau 7*).

Une partie significative des produits d'oxydation n'est pas toujours détectée par spectroscopie infrarouge. Dans le cas du PP, des molécules d'acide acétique se forment dès les premiers stades d'exposition et une partie reste piégée dans le polymère où elles s'accumulent alors que l'autre partie migre et s'évapore vers la phase gazeuse. En conséquence, une partie des carbonyles formés n'est pas détectée par l'analyse du polymère. La sensibilité de la spectroscopie infrarouge n'est alors pas assez élevée pour détecter les carbonyles restant dans la matrice polymérique solide et aucune augmentation significative de l'absorbance dans les premières heures d'exposition ne peut être observée. De même la mesure de la dégradation des propriétés mécaniques du PP peut révéler une perte de propriété lors de la toute première étape de la dégradation sans qu'aucun carbonyle ne soit détecté par spectroscopie IR.³³ Toutefois c'est une méthode universelle permettant facilement de suivre le vieillissement, et bien que les indices ne puissent être confrontés à ceux de la littérature, ils seront un excellent moyen de comparaison de fragments d'un même type de polymère.

Autres indices

D'autres indices comme l'indice hydroxylique (IH) et l'indice vinylique (IV) permettent également de suivre la photo-dégradation. Mais tout comme l'IC leurs définitions varient d'une publication à l'autre (cf. *Tableau 8*). Mendes et al. (2003),³⁴ ont montré qu'après photodégradation du PEHD, il y avait une forte diminution de la valeur de l'indice de vinyldène pendant les premiers temps de la dégradation.³¹

Tableau 7 : Recherche bibliographique sur la définition de l'IC

PE	$IC = \frac{A_{1740}}{A_{2020}}$	24
	$IC = \frac{A_{1710}}{A_{2020}}$	25
	$IC = \frac{A_{1715}}{A_{2020}}$	3,26
	$IC = \frac{A_{1760-1690}}{A_{1490-1420}}$	27,28
	$IC = \frac{A_{1715}}{A_{1445}}$	29
PP	$IC = \frac{A_{1640-1840}}{A_{1463}}$	30
	$IC = \frac{A_{1700-1800}}{A_{974}}$	31
	$IC = \frac{A_{1700-1800}}{A_{2720}}$	32

Tableau 8 : Recherche bibliographique sur la définition de l'IH et l'IV

IH	IV
$IH = \frac{A_{3200-3600}}{A_{1979-2110}}$ 35 → LDPE	$IV = \frac{I_{1640}}{I_{1465}}$ 36,37 → LDPE et PP
$IH = \frac{A_{3200-3900}}{A_{1378}}$ 38 → LDPE et PP	$IV = \frac{I_{908}}{I_{2020}}$ 11 → LDPE
$IH = \frac{A_{3200-3600}}{A_{1895}}$ 39 → LDPE	$IV = \frac{\Delta A_{909} * 100}{d}$ 35,40 → LDPE (absorption et épaisseur)
	$IV = \frac{I_{908}}{I_{2912}}$ 35,41 → LDPE

Protocole d'analyse par IR

Méthode de mesure

Une fois les spectres obtenus en transmission, le logiciel Spectrum® a permis de faire un traitement des lignes de bases, mais également de définir les bases et les bornes entre lesquelles calculer les aires des différents pics.

Choix du pic de référence

Afin de pouvoir calculer des indices il faut disposer d'une bande de référence qui ne sera pas modifiée pendant le vieillissement du matériau. Le pic choisi comme référence pour le LDPE correspond à la bande entre 1450-1540 cm^{-1} et 2700-2750 cm^{-1} pour le PP. Afin de vérifier le choix des pics de références ainsi que celui de leurs bornes, les aires de ces derniers ont été tracées Figures 14-17. Les courbes suivantes montrent que les aires des bandes de référence choisies sont constantes, ce qui confirme la définition proposée.

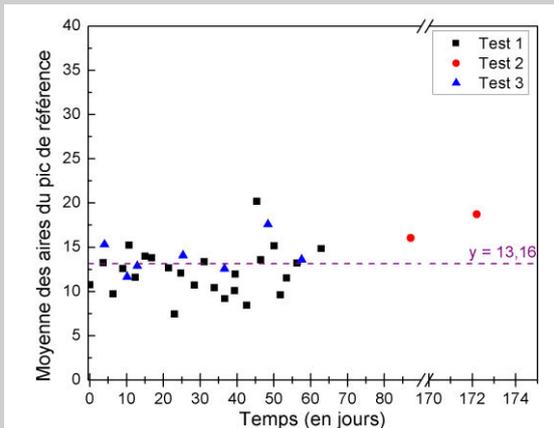


Figure 14 : Contrôle de l'évolution du pic de référence du LDPE au cours du vieillissement dans l'air.

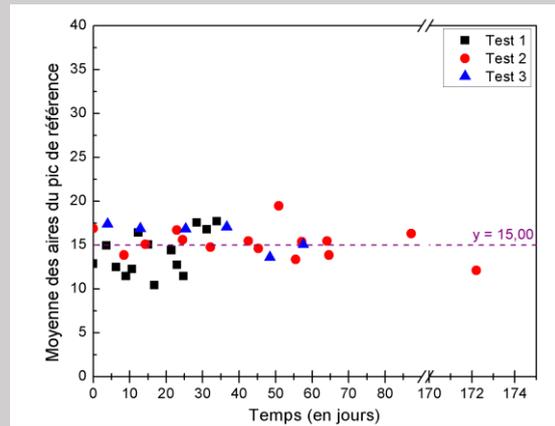


Figure 15 : Contrôle de l'évolution du pic de référence du LDPE au cours du vieillissement dans l'eau.

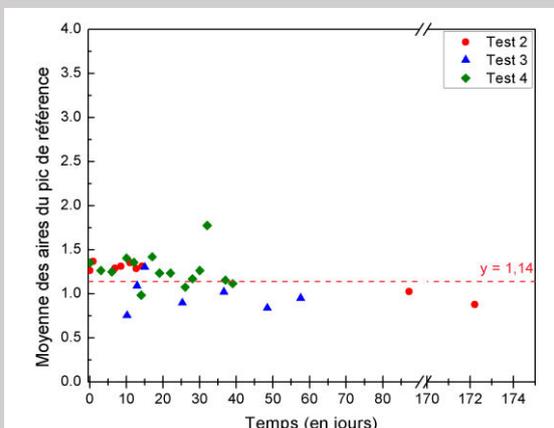


Figure 16 : Contrôle de l'évolution du pic de référence du PP au cours du vieillissement dans l'air.

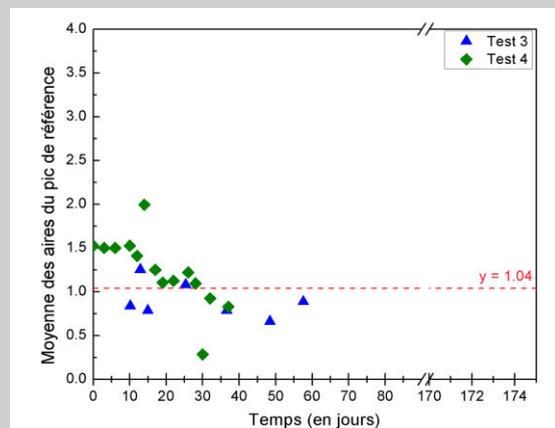


Figure 17 : Contrôle de l'évolution du pic de référence du LDPE au cours du vieillissement dans l'eau.

Choix des bornes

Des spectres IR d'échantillons de LDPE et de PP ayant subi les plus longs temps de vieillissement dans l'enceinte XLS+, ont été pris comme référence afin de définir les bornes des bandes à analyser (cf. Tableau 9). Les spectres ont en premier lieu subi une correction de ligne de base à partir du logiciel spectrum®, avant d'y effectuer les mesures d'aire et/ou de hauteur de pic.

Tableau 9 : Définition des bornes des bandes des indices de vieillissement en FTIR durant cette étude

RÉFÉRENCE PE	PE		RÉFÉRENCE PP	PP	
1450-1540 Base 1 : 1540	$IC = \frac{A_{1560-1970}}{A_{1450-1540}}$	Base 1 : 1560 Base 2 : 1970	2700-2750 Base 1 : 2700 Base 2 : 2750	$IC = \frac{A_{1560-1970}}{A_{2700-2750}}$	Base 1 : 1560 Base 2 : 1970
	$IH = \frac{A_{3200-3900}}{A_{1450-1540}}$	Base 1 : 3940		$IH = \frac{A_{3200-3900}}{A_{2700-2750}}$	Base 1 : 3940
	$IV = \frac{A_{885-940}}{A_{1450-1540}}$	Base 1 : 885 Base 2 : 940		$IV = \frac{A_{880-920}}{A_{2700-2750}}$	Base 1 : 880 Base 2 : 920

Remarque : Les bandes de références du LDPE et du PP étant différentes, les indices de ces deux polymères ne sont pas directement comparables.

Choix des barres d'erreurs

Les lignes de bases, notamment celles des premiers temps de vieillissement, comportent des oscillations plus ou moins importantes. Ces dernières sont dues à la forme plane de nos films et à leurs faces parallèles. En effet, les trains d'onde arrivant de façons discontinues créaient des interférences lumineuses. Le film peut être incliné pour éliminer les interférences constructives. Les bornes étant fixées, les mesures des aires peuvent alors être négatives dans les premiers jours de vieillissement. Les indices de vieillissement ne pouvant pas être négatifs, c'est cette différence entre une valeur négative maximum mesurée et le zéro qui permet définir l'incertitude de la mesure.

II.2.B- MODIFICATIONS STRUCTURALES : EVOLUTION DU TAUX DE CRISTALLINITÉ AU COURS DE LA PHOTODÉGRADATION

II.2.B.α- CALORIMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE À BALAYAGE (DSC)

Processus de relaxation LDPE et PP

Il existe trois processus de relaxation du LDPE : **La relaxation γ** est associée à la température de transition vitreuse T_g , qui caractérise les mouvements moléculaires dans la phase amorphe et varie inversement de la masse moléculaire en nombre. Plus le taux de cristallinité est élevé et plus T_g est importante. De même, le nombre et la disposition des ramifications dans une macromolécule font également varier la T_g . Plus les branchements sont petits et symétriques, plus la T_g est faible. Dans le cas du PE, $T_\gamma = T_g = -110^\circ\text{C}$ et $T_g = -10^\circ\text{C}$ pour le PP. L'énergie d'activation de cette transition est comprise entre 50 et 100 kJ/mol. La deuxième relaxation a lieu autour de $T_\beta = -20^\circ\text{C}$. Les mouvements des segments de la chaîne amorphe^{42,43} ; les mouvements de molécules de la région interfaciale (amorphe / cristalline)⁴⁴ ; les mouvements des boucles de repliement dans les lamelles cristallines participent à cette transition.⁴² L'énergie d'activation de cette transition est comprise entre 120 et 140 kJ/mol. La relaxation α se produit entre $T_\alpha = 50 - 100^\circ\text{C}$, elle s'explique par des mécanismes interlamellaires. Ce sont des mouvements coopératifs impliquant toute la longueur des chaînes cristallines se traduisant par des glissements des chaînes par cisaillement. Plus le taux de cristallinité et l'épaisseur des lamelles augmentent plus T_α est élevée. L'énergie d'activation de cette transition est comprise entre 100 et 400 kJ/mol. Il arrive que le relaxation α s'accompagne d'un second pic α' . Il pourrait provenir : d'une cristallinité hétérogène au sein du

matériau ; d'un phénomène de glissement à la surface des lamelles conduisant à une flexion de celles-ci ; d'un glissement inhomogène des lamelles et dans ce cas, α' résulterait au contraire d'un glissement homogène des lamelles.⁴⁵

L'intérêt principal de la DSC lors de cette étude est de suivre l'évolution du taux de cristallinité au cours de l'exposition aux radiations solaires. Le taux de cristallinité peut être calculé à partir de l'aire située sous le pic de fusion grâce à la relation :

$$\%_{\text{cristallinité}} = \frac{\Delta H_{\text{fusion}}}{\Delta H_{\text{fusion}}^{\infty}} * 100 \text{ avec } \Delta H_{\text{fusion}}^{\infty} = 290 \text{ J/g pour le PE et } \Delta H_{\text{fusion}}^{\infty} = 207 \text{ J/g pour le PP.}$$

II.2.B.β - ANALYSES PAR SPECTROSCOPIES IR ET RAMAN POUR ÉVALUER LE TAUX DE CRISTALLINITÉ

Principe de la spectroscopie Raman

L'effet Raman décrit l'effet par lequel une molécule excitée par un rayonnement monochromatique de fréquence ν , diffuse une lumière dont le spectre comprend outre la fréquence excitatrice (diffusion de Rayleigh), des fréquences supérieures et inférieures. La spectroscopie par diffusion Raman est une méthode d'analyse par diffusion de la lumière, utilisant l'effet Raman et permettant de déterminer les liaisons polarisables et les doubles liaisons d'une molécule ou d'un solide.

La spectroscopie Raman est complémentaire de la spectroscopie infrarouge. Les intervalles $\Delta\nu$ entre les raies Raman correspondent à la quantification de l'énergie de vibration des molécules même dénuées de moment dipolaire permanent.

Attribution des bandes Raman

Le Raman est un très bon moyen de suivre l'évolution des bandes C-C présentes dans le LDPE et le PP. Toutefois, après des mois de vieillissement accéléré aucune bande ne semble apparaître, augmenter ni diminuer de façon significative. Le Raman n'est probablement pas la technique la plus simple permettant de suivre l'évolution d'un indice de vieillissement. Mais grâce à l'attribution des bandes (cf. *Tableau 10*), il est un réel atout pour l'identification de particule de taille micro voir nanométrique.

Tableau 10 : Attribution des bandes spectrales du LDPE et du PP en Raman

PE			PP		
FRÉQUENCE EN CM ⁻¹	ASSIGNEMENT	RÉF	FRÉQUENCE EN CM ⁻¹	ASSIGNEMENT	RÉF
897	C-C stretching	46	808	C-C stretching	47,487
1067	C-C stretching	46	840-841	CH ₃ rocking	47,48
1084	C-C stretching	46	972-974	CH ₃ rocking	47,48
1132	C-C stretching	46	1151-1152	C-C stretching	47,48
1174	CH ₂ rocking	46	1167-1168	C-C stretching	47,48
1299	CH ₂ twisting	46	1329	CH ₂ twisting	47,48
1308	CH ₂ twisting	46	1359	CH ₃ wagging	47,48
1374	CH ₂ wagging	46	1435-1436	CH ₂ bending	47,48
1421	CH ₂ bending	46	1458-1459	CH ₂ bending	47,48
1434	CH ₂ bending	46			

Evaluation du taux de cristallinité

Si l'indice carbonyle est un moyen de suivre le photo-vieillessement, une autre méthode de caractérisation de la dégradation polymérique consiste à suivre l'évolution du taux de cristallinité. En effet, après les ruptures de chaînes, les chaînes plus courtes possèdent une meilleure mobilité facilitant ainsi leur réarrangement et conduisant au phénomène de cristallisation secondaire.⁴⁹ Cette évolution peut être suivie par IR et Raman (cf. *Tableau 11*). Zerbi et al. (1989),⁵⁰ suggèrent l'utilisation de bandes spectrales correspondant à des vibrations de bending à 1474 et 730 cm⁻¹ (phase cristalline) et à 1464 et 720 cm⁻¹ (phase amorphe). Toutefois la mesure de la cristallinité avec les bandes 1474 et 1464 cm⁻¹ attribuées à un mode scissoring conduirait à des résultats peu fiables. Selon Hagemann et al. (1989),⁵¹ la bande à 1420-1475 cm⁻¹ contient la bande amorphe à 1465 cm⁻¹ qui est fortement asymétrique. Cette asymétrie a pour résultat que la bande est plus difficile à mesurer et moins précise. Une étude comparative a été faite entre les différentes formules des deux techniques spectroscopiques. Il s'est avéré que les calculs à partir des spectres Raman correspondaient davantage à l'évolution des taux de cristallinités obtenu par DSC. Même si le résultat obtenu en spectrométrie Raman reste moins précis qu'en DSC, l'évolution de la cristallinité peut être évaluée de façon non destructive sur des quantités très faibles de matière (micro-fragments). Cette technique s'est donc avérée très intéressante dans notre étude.

Tableau 11 : Recherche bibliographique sur le calcul du taux de cristallinité par spectroscopie

	IR	RAMAN
PE	HDPE ⁵² : $X_c = 100 - \frac{1 - I_a/I_b}{1.233} \frac{I_a}{1 + I_b}$ I _a et I _b sont les bandes 1474 et 1464 cm ⁻¹ ou 730 et 720 cm ⁻¹	⁵³ Cristallinité $\alpha_c = \frac{I_{1416}}{0.46I_{1295}}$ ou Amorphe $X_c = (1 - \alpha_a) * 100$ $\alpha_a = \frac{I_{1303}}{I_{1295}}$
	LDPE ^{51,54} : $X_c = \frac{I(722 + 730)}{I(722 + 730) + \alpha I(723)}$ $\alpha = \frac{I^{intr}(722 + 730)}{I^{intr}(723)} \approx 1.2$ I ^{int} pour un échantillon entièrement cristallisé	
PP	$\chi_c(\%) = \left[109 \left(\frac{A_{997} - A_{917}}{A_{972} - A_{917}} \right) - 31.4 \right] 100$ A est la densité optique. ⁵⁵⁻⁵⁷	

Remarque : En IR, la bande à 2018 cm⁻¹ est une bande de conjugaison combinée, qui provient à la fois des phases cristallines et amorphes.⁵⁸

Protocole d'analyse par Raman

L'étude de l'évolution du taux de cristallinité s'est faite sur un X-Plora, selon les paramètres suivants :

- Acquisition Parameter
 - Range : 600-3500 cm^{-1}
 - AE level : 1000
 - Acq time : 30
 - Accumulation : 3
 - RTD time : 1
- Instrument Setup
 - Objectif : x50 LWD → En x100 le champ est plus réduit car le trou confocal est plus fermé, on regarde alors davantage la surface plutôt que le volume. Le problème est qu'on perd de l'intensité, mais cela peut être compensé par la longueur d'onde du laser (par exemple 532nm).
 - Grating (= réseau): 1800 gr/mm → Résolution et position des pics
 - Filter : 100% → Puissance maximum du Laser
 - Laser (= longueur d'onde du laser) : 638 → Intensité Raman $\propto \frac{1}{\lambda^4}$, donc plus la longueur d'onde est faible et plus l'intensité est importante.
 - Slit : 200
 - Hole : 100

Une fois les spectres Raman obtenus, ils ont été traités avec le logiciel Peakfit® afin de déconvoluer les pics à étudier. Les lignes de bases ont été corrigées par « Line D2 » avec une tolérance de 3 %. Les pics ont été déconvolués par un ensemble Gauss+Lor Area en faisant varier la largeur et la forme des pics.

II.3. - SUIVI DE LA FRAGMENTATION

II.3.A - OBSERVATION DE LA FISSURATION

Il existe trois branches connues de la microscopie : optique; électronique et la microscopie à sonde de balayage.⁵⁹ Les microscopies optique et électronique impliquent la diffraction, la réflexion, la réfraction des rayonnements électromagnétiques ou de faisceaux d'électrons en interaction avec l'échantillon, et collecte ces rayonnements afin de créer une image. La microscopie à sonde locale forme des images de surface à l'aide d'une sonde physique qui balaye l'échantillon, un type connu est le microscope à force atomique (AFM).

II.3.A.α - ETAT DE SURFACE DU POLYMÈRE

Microscopie optique (MO)

Le microscope optique est muni d'un objectif et d'un oculaire qui permettent de grossir l'image d'un objet de petites dimensions et de séparer les détails de cette image afin qu'ils soient observables par l'œil humain. Il existe de nombreux types de microscopes ayant des conceptions plus ou moins complexes visant à améliorer la résolution et le contraste de l'échantillon. Sur certains dispositifs l'image peut être capturée par une caméra qui est sensible à la lumière pour produire une micrographie. Des microscopes purement numériques sont maintenant disponibles et utilisent une caméra CCD qui permet d'examiner un échantillon, montrant l'image obtenue directement sur un écran d'ordinateur sans avoir besoin d'oculaires.⁶⁰ Les changements surfaciques, et notamment l'apparition et l'évolution des fissures ont été suivis grâce au MO. Il a toutefois été noté qu'il était parfois difficile d'imager les films polymères du fait de leurs transparences mais surtout de leurs manques de planéités causés par leurs fines épaisseurs.



Figure 18 : Durant ce manuscrit le microscope utilisé est un Olympus 2000

Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Un microscope électronique est un type de microscope qui utilise un faisceau de particules d'électrons pour illuminer un échantillon et en créer une image. Les microscopes électroniques ont un plus grand pouvoir de résolution que les microscopes optiques qui utilisent des rayonnements électromagnétiques et peuvent obtenir des grossissements beaucoup plus élevés allant jusqu'à 2 millions de fois, alors que les meilleurs microscopes optiques sont limités à un grossissement de 2000 fois.⁶¹ Il existe deux types principaux de microscopes électroniques : microscope électronique en transmission (pour lesquels les électrons sont transmis à travers l'échantillon) et les microscopes électroniques à balayage (pour lesquels les électrons « rebondissent » sur la surface

de l'échantillon).⁶² Les analyses MEB sont exécutées dans des conditions de vide poussé, et permettent d'examiner les surfaces d'objets. L'étude d'échantillon par MEB nécessite d'avoir des échantillons complètement secs.

Pour les polymères, il est nécessaire de métalliser les échantillons avant de les observer en MEB. Un dépôt d'or a donc été effectué systématiquement avant imagerie en MEB. Malheureusement cette métallisation est destructive.

II.3.A.β - RUGOSITÉ ET PLACE DES FISSURES : MICROSCOPE À FORCE ATOMIQUE (AFM)

Principe de fonctionnement

Le microscope à force atomique (AFM) est un type de microscope à sonde locale permettant de visualiser la topographie de la surface d'un échantillon. Ce type de microscope est essentiellement basé sur l'analyse d'un objet point par point au moyen d'un balayage via une sonde locale, assimilable à une pointe. Ce mode d'observation permet de réaliser une cartographie locale de grandeurs physiques caractéristiques de l'objet sondé (rigidité, capacité, résistivité, ...).⁶³ C'est donc un moyen, tant de suivre l'évolution des propriétés physico-chimiques des polymères lors du vieillissement, que l'évolution de la morphologie conduisant à la fragmentation. Par rapport au microscope électronique à balayage, l'AFM présente de nombreux avantages. Il offre une véritable vision de surface en trois dimensions et ne nécessite aucun traitement particulier des échantillons. L'AFM peut opérer sous pression atmosphérique et même en environnement liquide, et ce sans compromis sur les résultats.⁶⁴

La microscopie à force atomique est constituée d'une sonde (souvent appelée pointe), qui peut être en différents matériaux en fonction de l'objet d'étude. Cette pointe est rattachée à un cantilever, qui se déforme sous l'effet des forces interatomiques lors de l'interaction entre les atomes de la surface de l'échantillon et l'extrémité de la pointe. Les forces détectées, essentiellement des forces de Van der Waals, ont des ordres de grandeur qui peuvent aller de 10^{-4} N à 10^{-13} N. Le cantilever peut, au choix de l'utilisateur être excité verticalement par un piézoélectrique, l'amenant à se déplacer vers le haut et vers le bas.⁶⁵ Un faisceau laser est réfléchi par le cantilever sur un réseau de photodiodes, générant un signal électronique sinusoïdal. Ce dernier révèle des informations sur la hauteur de la surface de l'échantillon.⁶⁶

La forte résolution de cette technique contraint d'avoir des images de faibles dimensions (quelques dizaines de milliers de μm^2). De plus, effectuer l'acquisition d'une image est assez lent et beaucoup de phénomènes influencent la réponse de la sonde.

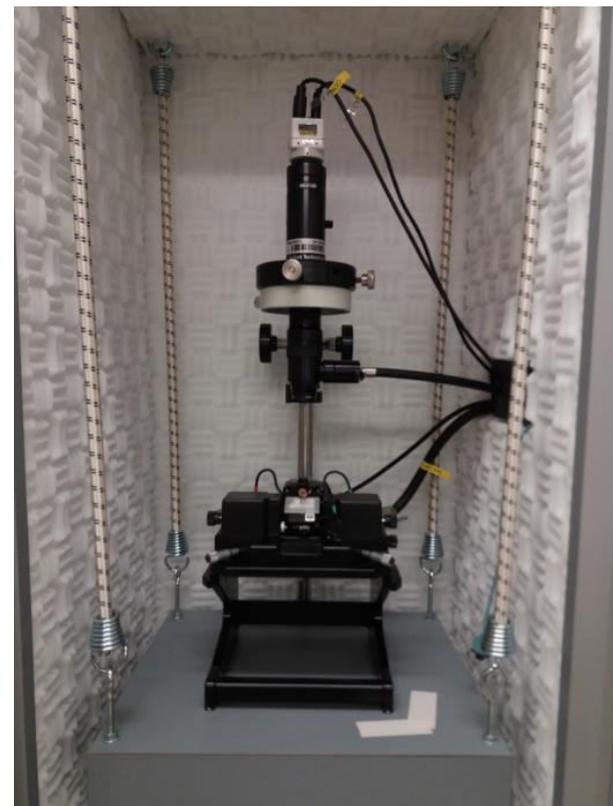


Figure 19 : AFM 5500

Rugosité moyenne de surface

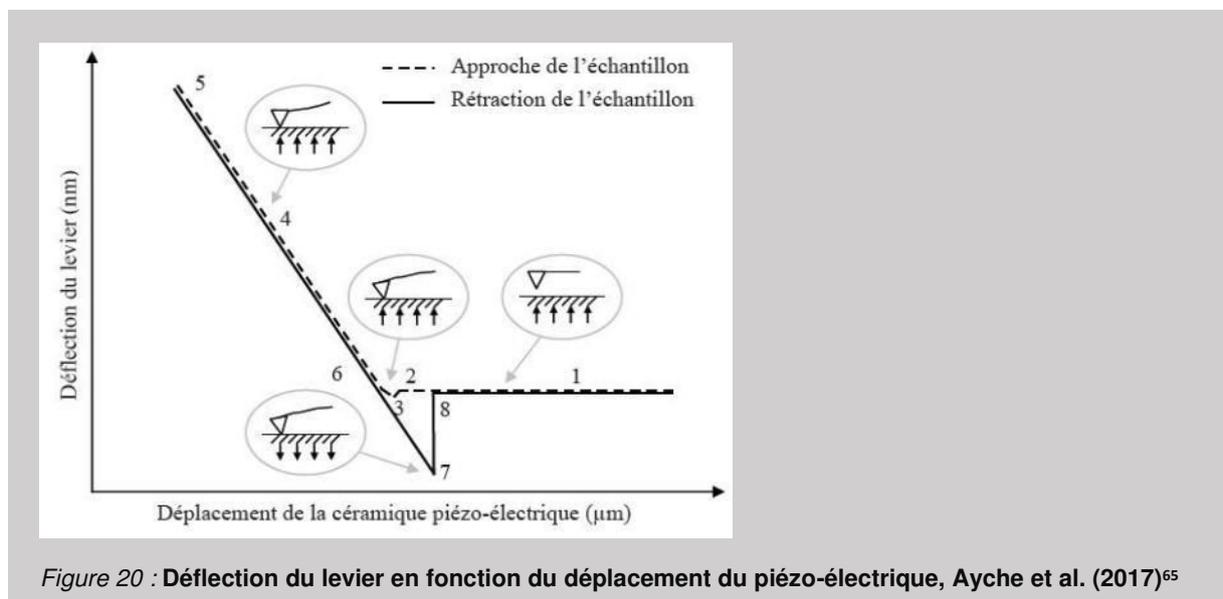
Durant ce manuscrit, la quasi-totalité des images ont été obtenues en mode tapping, à partir de balayages de surfaces $40\ \mu\text{m} \times 40\ \mu\text{m}$, en utilisant une résolution pour une résolution de 512×512 pixels. Ce qui a permis l'évaluation quantitative des changements de topographie, en calculant la rugosité moyenne à partir des données de hauteur de surface z_i comme suit

$R_q = \left[\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |z_i - \bar{z}|^2 \right]^{1/2}$, où \bar{z} est la distance moyenne en hauteur.⁶⁶ Notons que suite au vieillissement les surfaces des fragments sont rugueuses et inégales, le matériau devient alors friable.²⁸ La morphologie, l'épaisseur, la composition chimique et les caractéristiques physiques (l'élasticité, le magnétisme et la présence de forces électriques) d'un film polymère peuvent donc tout à fait être analysées par AFM.

Mesure des propriétés mécaniques

Comme le montre la *Figure 20*, les mesures mécaniques en AFM se font grâce à une succession d'étapes lors de l'approche de la pointe près d'une surface⁶⁵ :

1. En partant d'une position éloignée de l'échantillon, la pointe s'approche progressivement de la surface, aucune déviation du cantilever n'est alors observée.
2. Proche de la surface, la déviation devient négative, due aux forces attractives (Van der Waals).
3. Au moment où la pointe vient en contact de la surface, le sens de la déviation du levier s'inverse.
4. La pointe continue d'appuyer sur le matériau, l'échantillon se déforme plus ou moins légèrement expliquant le fait que la déviation augmente linéairement avec des pentes variables d'un matériau à l'autre.
5. Lors du retrait de la pointe, le mouvement de l'échantillon est inversé.
6. Le système repasse par une distance nulle entre l'échantillon et la pointe pour laquelle le levier n'est pas dévié.
7. La distance entre l'échantillon et la pointe augmente, la pointe peut rester au contact de la surface de l'échantillon grâce aux forces d'adhésion jusqu'au moment où la force élastique du levier l'emporte sur la force d'adhésion.
8. Le levier n'est plus en contact et la déflexion est nulle comme dans l'état initial.



La déflexion z du cantilever est reliée à la force d'adhésion F par l'expression : $F = k z$, où k est la constante de raideur du cantilever. La détermination du module élastique nécessite la connaissance de l'aire de contact et de la raideur de contact. Le modèle d'Oliver et Pharr^{67,68} relie la force à la profondeur de pénétration par une loi de puissance pour déterminer la raideur de contact. $F = \alpha(h - h_f)^m$ F étant la force appliquée sur la pointe, h est son déplacement total, α est une constante qui dépend du matériau et m est aussi une constante qui est fonction de la géométrie de l'indenteur ($m=1$ pour un cylindre plat, $m=1,5$ pour une sphère et $m=2$ pour un cône).

La dérivée de la force F permet d'évaluer la raideur de contact au point de profondeur maximale :

$$S = \left[\frac{dF}{dh} \right]_{h_s} = \alpha m (h_{max} - h_f)^{m-1}$$
 h, hf et hmax sont respectivement la profondeur d'analyse, la profondeur résiduelle, et la profondeur maximale d'indentation.

Dans le cas de l'AFM, la connaissance de la raideur et de l'aire de contact permet d'estimer le module élastique par la formule : $S = \frac{2}{\sqrt{\pi}} E_r \sqrt{A_c}$ où est le module réduit exprimé par :

$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu_{ind}^2}{E_{ind}} + \frac{1-\nu^2}{E}$ avec E_{ind} le module de l'indenteur, E le module élastique de film étudié, ν coefficient de poisson, A_c l'aire de contact

Traitement d'images

Principe

Le traitement d'images correspond à un ensemble d'opérations mathématiques permettant d'améliorer l'apparence de l'image et/ou d'en extraire des informations. Il nécessite d'avoir une image de départ bien réalisée sans quoi le traitement est difficile. Un trop grand nombre de traitements sur une même image peut mettre en danger l'interprétation des résultats. Il est donc préférable de faire le moins de corrections possibles et si possible d'utiliser toujours les mêmes traitements pour des échantillons issus des mêmes conditions expérimentales.

Gwyddion® est un logiciel gratuit et open source développé en 2003 par l'institut tchèque de métrologie. Lors des mesures AFM ou en microscopie confocale, les problèmes de planéité sont révélés dus à une inclinaison de l'échantillon et/ou à une courbure du balayage du scanner. La première étape dans l'utilisation de Gwyddion® est donc de rendre la surface d'étude homogène en faisant un nivellement par un plan, une ligne ou même un polynôme (rarement au-dessus du 3^{ème} ordre). Pour les surfaces comportant une marche il est nécessaire de faire un nivellement de facettes ou d'utiliser la méthode à trois points (c'est-à-dire de définir un plan). Lors de l'imagerie il arrive qu'il y ait des défauts qu'il est toujours possible d'exclure en établissant un masque puis en aplanissant. La présentation des résultats AFM doit toujours se faire en mettant les échelles x-y et z à zéro, pour faciliter la lecture de l'image. Une fois les images traitées des mesures de distances, hauteurs, rugosité (S_a ou S_q donnent des informations sur des variations de hauteurs mais pas des variations de pentes, formes, taille des aspérités ou fréquences) sont accessibles. Malheureusement ce logiciel ne permet pas de faire l'analyse des courbes de forces.

SPIP®

La constante de force de la pointe AFM a été déterminée en utilisant la méthode développée par Sader et al. (1999).⁶⁹ L'analyse des courbes de forces a été réalisée en utilisant le logiciel SPIP®. Les modules d'Young ont été calculés en utilisant la méthode développée par Oliver and Pharr.⁷⁰

II.3.B - TECHNIQUE DE DÉCOMPTE ET DE MESURE DES TAILLES DE FRAGMENTS

II.3.B.α - DÉCOMPTE DES MACROFRAGMENTS

Principe de la lumière polarisée

La lumière naturelle se propage sous la forme d'onde sinusoïdale, elle résulte de la vibration d'un champ électrique vibrant perpendiculairement à la direction de propagation. Elle se propage selon une direction aléatoire qui respecte statistiquement une symétrie de révolution autour de la direction de propagation (les trains d'onde de lumière polarisée se succèdent avec des polarisations aléatoires). La lumière naturelle n'est donc pas polarisée.

Etats de polarisation

Il existe plusieurs façons de polariser la lumière : par réflexion vitreuse (Malus, Fresnel, Brewster), par biréfringence (polarisation chromatique des cristaux comme le prisme de Nicol), par diffusion ou lors d'un effet électro-optique (effet Kerr) ou magnéto-optique (effet Faraday). Les trois états de polarisation peuvent être :

- **RECTILIGNE** ou linéaire dans le cas où le champ électrique vibre dans une seule direction de vibration. La direction du champ reste toujours parallèle à une direction fixe. L'évolution du champ dans le temps et dans l'espace peut être décrite par une relation du type :

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos \left[2\pi \left(\frac{t}{T} - \frac{z}{\lambda} \right) \right] = \vec{E}_0 \cos \left[2\pi \left(\omega t - 2\pi \frac{nz}{\lambda_0} \right) \right] = \vec{E}_0 \cos(\omega t - kz)$$

n indice du milieu ; propagation suivant Oz ; T période et λ longueur d'onde dans le milieu λ_0 longueur d'onde dans le vide

- **ELLIPTIQUE** lorsqu'au cours de la propagation l'extrémité du vecteur représentant le champ électrique décrit une ellipse autour de l'axe de propagation. Une onde polarisée elliptiquement est donc la superposition de deux ondes polarisées rectilignement cohérentes mais déphasées :

$$E_x = E_{0x} \cos(\omega t - kz) \text{ et } E_y = E_{0y} \cos(\omega t - kz - \varphi). \text{ On vérifie que } \varphi = \frac{\pi}{2}, \text{ alors } \left(\frac{E_x}{E_{0x}} \right)^2 + \left(\frac{E_y}{E_{0y}} \right)^2 = 1$$

qui représente l'équation d'une ellipse.

- **CIRCULAIRE** dans le cas particulier où le champ électrique décrit un cercle, dans ce cas

$$E_{0x} = E_{0y}.$$

Tout matériau transparent soumis à des contraintes ou des déformations voit ses propriétés optiques modifiées : ce phénomène est appelé photoélasticité. Des études optiques permettent donc de déterminer simplement, et avec beaucoup de précision les champs de contraintes et de déformations.

Biréfringence « naturelle »

Dans les milieux transparents « ordinaires » (liquides, verres, polymères), la vitesse de propagation de la lumière ne dépend ni de la direction de propagation ni de l'état de polarisation : ces milieux sont optiquement isotropes. Au contraire, dans la plupart des cristaux cette vitesse varie avec la direction de propagation et celle de polarisation (milieux optiquement anisotropes). Pour une direction de propagation donnée, seules deux ondes polarisées rectilignes peuvent se propager sans déformation : ces directions de polarisations sont orthogonales et les vitesses de propagations sont différentes. Toutes ondes présentant une polarisation différente se décomposera en deux ondes polarisées suivant ces directions : après traversée une épaisseur e d'un tel milieu, ces deux composantes se retrouvent déphasées de $\varphi = \frac{2\pi(n_2 - n_1)e}{\lambda_0} = \frac{2\pi\delta}{\lambda_0}$, où λ_0 représente la longueur d'onde dans le vide de la radiation utilisée et δ la différence de marche. Dans le cas général l'onde transmise est polarisée elliptiquement. Les milieux anisotropes sont aussi dits biréfringents puisque deux indices de réfraction doivent être considérés pour chaque direction de propagation. Les axes suivants lesquels se propagent les composantes électriques sont appelés axes de biréfringence ou lignes neutres dans le cas d'une lame.

Polariseur rectiligne et lame quart d'onde

Un filtre de polarisation (rectiligne) ou polaroïd (improprement appelé polariseur) a la propriété de ne laisser passer qu'une composante du champ parallèle à une direction fixe appelée axe de polarisation, fournissant ainsi une onde polarisée rectiligne. Une lame quart d'onde est une lame biréfringente telle que le déphasage entre les deux composantes transmises soient égales à $\frac{\pi}{2}$. Une onde de longueur d'onde λ_0 polarisée rectiligne et dont la direction de polarisation fait un angle de 45° par rapport aux lignes neutres devient polarisée circulaire après avoir traversé une telle lame.

Dispositif et résolution

Le dispositif utilisé lors de ce manuscrit est constitué d'une lumière monochromatique, un polariseur suivi par les pots en quartz contenant les polymères dans l'eau ou non et l'analyseur (cf. Figures 21-22). L'avantage d'un tel montage est principalement de rendre les fragments transparents d'une couleur opaque ce qui facilite leur décompte et mesure.

Afin de connaître la résolution du montage effectué, une mire a été placée entre le polariseur et l'analyseur, et ces mires optiques sont imprimées calibrées. Le dispositif permet d'observer clairement des fragments de $50 \mu\text{m}$, en dessous les contours deviennent flous. Néanmoins, le traitement d'images ne permet de mesurer que des tailles supérieures à $200 \mu\text{m}$.

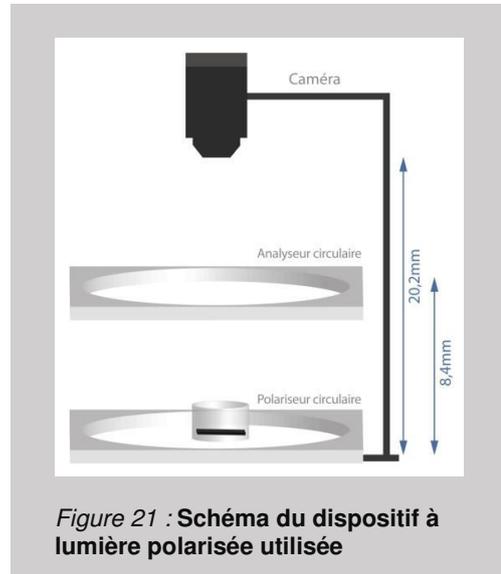


Figure 21 : Schéma du dispositif à lumière polarisée utilisée

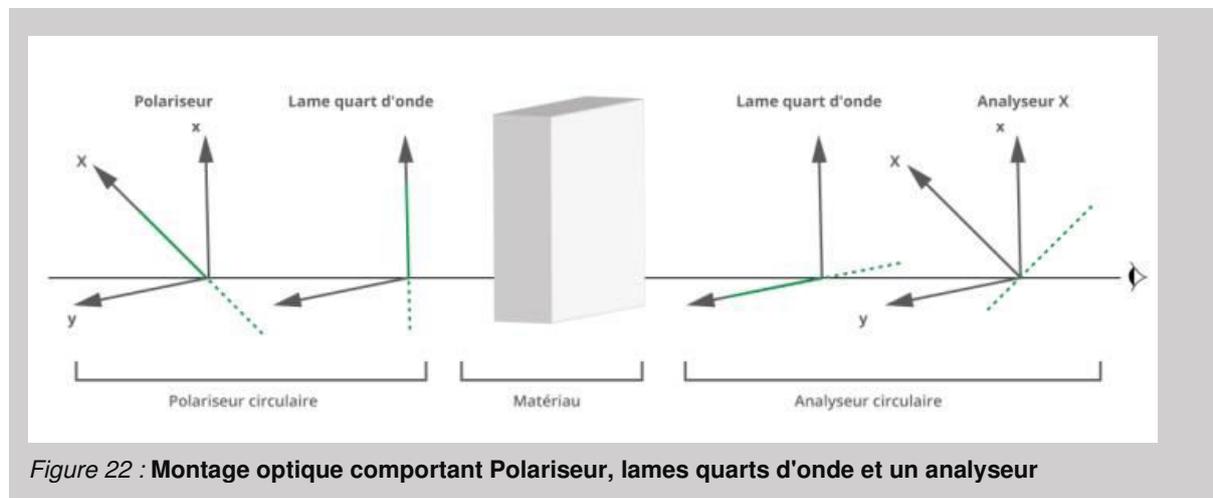


Figure 22 : Montage optique comportant Polariseur, lames quarts d'onde et un analyseur

Traitement d'images : Gwyddion®

Si Gwyddion® est un logiciel permettant de traiter les images de microscopie, il a également la capacité d'exclure ou d'inclure un traitement sur des structures définies grâce à un masque. Il est alors possible d'avoir le nombre, la taille, la position de ces objets. Cependant, l'opération est plus délicate lorsque les fragments sont très nombreux, car ils ont tendance à se superposer rendant leur délimitation impossible de façon automatique. Afin d'améliorer le protocole, Gwyddion® a été comparé à d'autre logiciel tel qu'Image J, Affelion, Mountains, mais la problématique était semblable d'un logiciel à l'autre. Il a donc été choisi dans les cas d'une fragmentation très fine d'utiliser Gwyddion® est de faire les mesures « manuellement ».

II.3.B.β - DÉTECTION ET CARACTÉRISATION DES NANOPARTICULES : SLS

Principe

Technique spectroscopique

La diffusion de la lumière est une technique bien établie pour étudier les propriétés des particules en solution. Des informations telles que la taille, la masse moléculaire, la diffusion et la force d'interaction sont obtenues. La DLS est une technique d'analyse spectroscopique non destructive, dont l'analyse permet l'étude dans des gammes de tailles de 0.6 nm (polypeptides) à 6 μm (colloïdes). Le principe de la DLS est basé sur l'interaction entre le champ électromagnétique associé à l'onde lumineuse incidente et une particule. La particule illuminée forme ainsi un dipôle placé dans un champ électrique. Ce dipôle réémet une onde lumineuse avec la même longueur d'onde, mais son énergie est divisée dans toutes les directions autour des particules. L'intensité diffusée peut donc être sondée à différents angles θ par un détecteur. Le vecteur de diffusion Q est défini comme étant la différence entre le vecteur d'onde sortant et entrant et sa magnitude est :

$$Q = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}$$

Mouvement Brownien

La DLS utilise la mesure du mouvement brownien des particules étudiées. En effet, les particules ou molécules en suspension sont soumises à un mouvement aléatoire dans l'espace, dû à l'impact entre les molécules de solvant et les particules. Une particule se déplace sur une distance moyenne X qui peut être exprimée par le coefficient de diffusion en translation D : $X^2=2Dt$, la vitesse de la particule est par conséquent : $v=X/t$. La fréquence et l'amplitude du mouvement Brownien dépendent de la taille des particules, et de la viscosité du solvant. Pour une viscosité donnée, plus la particule est petite plus la fréquence et l'amplitude du mouvement brownien sont élevées. Pour une taille de particule donnée, plus la viscosité est basse (haute température), plus le mouvement brownien est rapide et large. Dans un système de particules soumises au mouvement brownien, on peut observer des "speckles patterns", où la position de chaque speckle semble être soumise à un mouvement permanent. En résumé, la lumière diffusée par les particules génère des interférences, et l'image reçue par le détecteur est en évolution permanente, due au mouvement brownien. Lorsqu'il y a plusieurs particules, plusieurs faisceaux interfèrent. Pour avoir des informations sur la dynamique au sein de la solution, il suffit de regarder les fluctuations d'intensité dans le temps. L'évaluation de ces fluctuations est communément appelée diffusion dynamique de la lumière (DLS), tandis que l'analyse de l'intensité moyenne absolue est appelée diffusion statique de la lumière (SLS).

Interactions particule-lumière

Les fluctuations d'intensité lumineuse au cours du temps dépendent de la taille des particules. Pour de larges particules, l'intensité dispersée n'est pas la même dans toutes les directions, elle est donc anisotrope. Dans ce cas, l'intensité dispersée est maximale à faible angle, mais très faible en diffusion latérale ou en rétrodiffusion. Il est donc préférable dans le cas où le diamètre de la particule est supérieur à $\frac{\lambda}{10}$, lumière diffusée anisotrope, d'effectuer des mesures de taille par granulométrie de diffraction basée sur l'interprétation de $I=f(\text{angle})$. A contrario, pour les petites particules, l'intensité dispersée est la même dans toutes les directions, elle est isotrope. La DLS est alors une technique parfaitement appropriée pour caractériser ces particules puisque la lumière diffusée ne dépend pas de l'angle. Notons que l'intensité dispersée d'une particule de 30 μm est un million de fois supérieure à celle d'une particule de 3 μm.

Remarque : L'intensité est très sensible aux variations de taille des solutés, de sorte qu'il est avantageux d'étudier l'agrégation en solution.

Principe de la SLS

Les principales grandeurs influant sur l'intensité de diffusion statique de la lumière sont la masse molaire M , la concentration et la taille des particules en solution. En raison de la longueur d'onde importante, les particules de tailles nanométriques (typiques des protéines) peuvent être interprétées comme des centres de diffusion (indépendants) dont l'intensité interfère de manière constructive. Si les particules sont suffisamment grosses ($> \lambda / 20$), un changement d'intensité dépendant de l'angle peut être observé. Pour obtenir une estimation directe des résultats, l'intensité de diffusion est normalisée par la concentration de soluté c et est réduite à une concentration faible.

$\frac{KC}{R_\theta} = \frac{1}{M_2} + 2A_2C + \dots$ avec $K = \frac{4\pi^2 n^2}{\lambda^4 N_A} \left(\frac{\partial n}{\partial c}\right)^2$ K constante optique, M masse molaire, A_2 2nd coefficient de viriel décrivant les interactions entre les particules, R_g le rayon de giration, C concentration, facteur de Rayleigh R_θ , facteur de structure $P(\theta)$

Protocole de mesures

Afin d'obtenir les meilleurs résultats possibles, les particules doivent rester en suspension pendant la mesure. Si elles ont tendance à sédimenter ou à crêmer, le déplacement vertical se superposera au mouvement brownien et la mesure sera inexploitable. La valeur maximale de la taille mesurable par DLS dépend donc plus de la densité de l'échantillon que de la technique elle-même. De plus, il faut prendre en compte une possible dissolution ou floculation (agglomération de la matière en suspension dans le liquide) des particules. La théorie de Mie prédit que l'intensité de diffusion est proportionnelle à d^6 , une particule de 10 nm diffuse 1 million de fois plus d'intensité qu'une particule de 1 nm. Il est donc essentiel de travailler dans des suspensions sans pollutions et éventuellement de filtrer ou de centrifuger le diluant. Pour la phase liquide, il est nécessaire de connaître sa viscosité à la température de travail et d'éviter les liquides trop visqueux. Il est également nécessaire d'indiquer l'indice de réfraction du solvant. L'indice de réfraction des particules est utile pour convertir la distribution d'intensité en volume.

Pour préparer la dispersion selon la norme ISO13321, l'échantillon doit consister en un ensemble de particules bien dispersées dans un milieu liquide. Le milieu liquide ne doit donc pas agir comme solvant pour les particules ou induire le gonflement ou la coagulation des particules ou même des fluctuations d'intensité. Il est préférable que le milieu soit transparent à la longueur d'onde ; qu'il soit filtré entre 0,2 μm et 20 nm ; être chimiquement compatible avec la cellule de mesure ; avoir un indice de réfraction différent de celui des particules ; avoir un indice de réfraction et une viscosité connus avec précision. La concentration de l'échantillon doit quant à elle être inférieure à la limite maximale au-dessus de laquelle se produit une diffusion multiple : l'échantillon doit être légèrement trouble mais pas opaque. Toutefois, la concentration ne doit pas non plus être inférieure à un certain minimum : le signal doit être 10 fois supérieur au signal généré par le milieu de suspension.

Dans ce manuscrit, les diffusions statiques et dynamiques de la lumière ont été réalisées avec un dispositif ALV/CGS3 (ALV-Langen, Germany).

Suivi in-situ de la production de nanoparticules

Afin de surveiller la production de particules colloïdales de façon in-situ, des films polymères ont été irradiés à travers des tubes en quartz scellés contenant de l'eau. Des mesures SLS ont pu être effectuées avant et après l'irradiation. Une fois l'étude in-situ arrêtée, les tubes ont été ouverts pour filtrer les phases liquides à travers des membranes de 0,45 μm (« Cellule Phase liquide » sur la *Figure 23*). Dans les tubes ne contenant plus que les fragments, de l'eau Milli-Q a été ajoutée afin d'observer des particules qui se seraient adsorbées sur les fragments (« Cellule Fragments » sur la *Figure 23*). Tween 80 a ensuite été ajouté aux filtrats des phases liquides et aux tubes contenant les fragments vieillis avec de l'eau Milli-Q non-vieillie pour limiter l'agrégation ou l'adsorption de nanoparticules sur verre ou macro/microfragments de surface. Des mesures SLS ont pu alors être à nouveau effectuées.

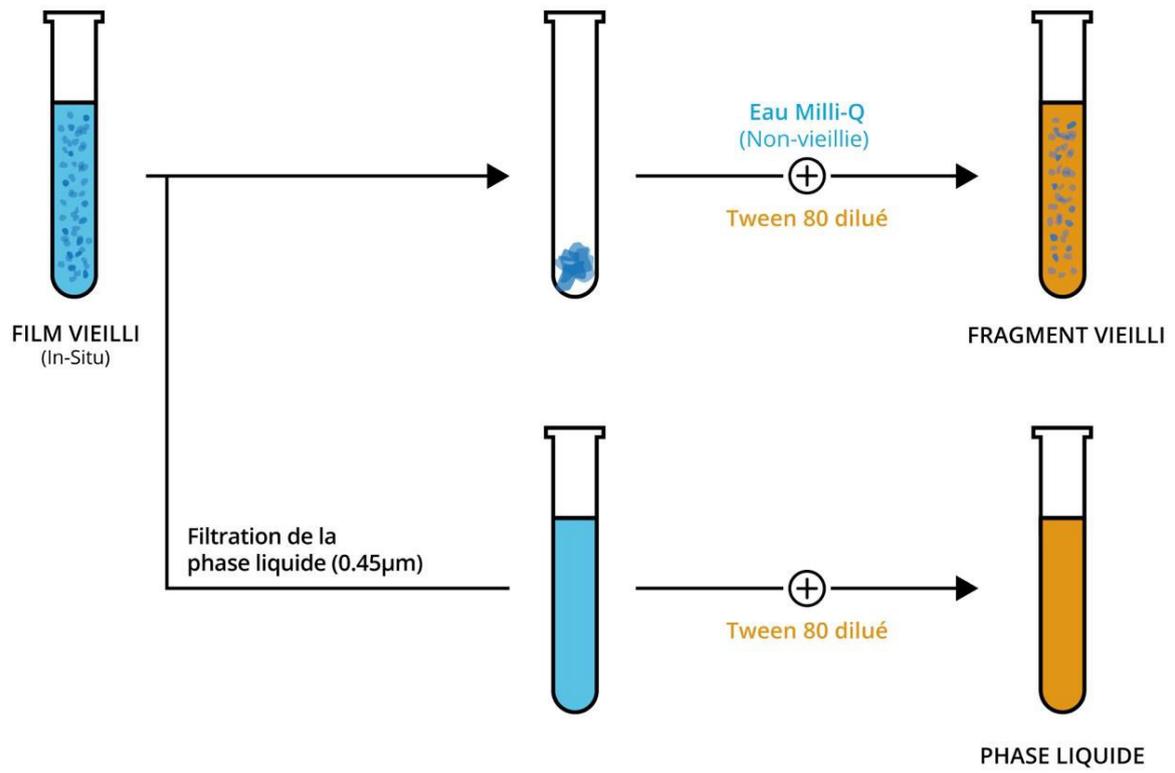


Figure 23 : Schéma du protocole de détection de nanoparticules par SLS

FACTEURS INFLUENÇANT L'INITIATION DE LA FRAGMENTATION

Comme il a été vu dans le premier chapitre, la dégradation des polymères non-biodégradables dans l'environnement est une somme de phénomènes complexes tels que la photodégradation, l'oxydation thermique, l'hydrolyse...¹ L'importance d'un facteur spécifique comme la température, l'encrassement biologique, la lumière UV, la chimie des polymères sur les cinétiques de dégradation sont relativement inconnus. Pour permettre une meilleure compréhension de ces processus et prédire l'évolution des concentrations de microplastiques dans l'environnement, des expérimentations en laboratoire sont nécessaires. L'eau de mer contient de nombreux sels, molécules et microorganismes pouvant affecter le vieillissement, or l'étude de la fragmentation nécessite une bonne maîtrise des conditions de vieillissement, c'est pourquoi les études présentées dans ce chapitre se sont donc concentrées sur deux environnements abiotiques : air et eau Milli-Q. De plus, il s'agissait d'une première étude visant à mieux comprendre les voies et la cinétique de la fragmentation, d'où l'importance de choisir des modèles aussi simples que possible pour déterminer dans quelle mesure chaque paramètre (eau contre air) a une incidence distincte. La présente étude vise donc à déterminer la cinétique de dégradation abiotique des polymères en fonction des conditions environnementales, mais également à comprendre pour un milieu fixé qui est l'eau, l'impact du type de polymère et plus particulièrement de sa cristallinité sur la direction des fissures.

Afin d'avoir une parfaite connaissance de la composition des films de LDPE et de PP étudiés, ces derniers ont été usinés par extrusion-soufflage. Ils ont ensuite été classés par épaisseur puis placés plusieurs mois dans une chambre de vieillissement accélérée avec des conditions contrôlées. Pour étudier les cinétiques des dégradations, les films ont été régulièrement analysés par spectroscopie (IR, Raman, UV-Visible) ; microscopie (AFM, Microscopie Optique) ; calorimétrie différentielle à balayage et par mesures d'angle de contact. Dans le but d'assurer la répétabilité du protocole ainsi que des résultats, et malgré le temps imparti pour chaque test, les expériences ont été répétées plusieurs fois, et sont reportées dans le *Tableau 1*. De plus la plupart des mesures sont en réalité des moyennes de plusieurs mesures effectuées sur plusieurs films.

Tableau 1 : Températures et doses dans l'enceinte XLS+ en fonction des tests.

TEST	FILMS ÉTUDIÉS	DATE	TEMPÉRATURE (EN °C)	DOSE (IN KJ/M ²)
TEST 1	PE	Mai 2017 à Juillet 2017	36 à 44°C	≈ 343 000
TEST 2	PE et PP	Novembre 2017 à Mai 2018	30 à 36 °C	≈ 882 000
TEST 3	PE et PP	Octobre 2018 à Decembre2018 & Janvier 2019 au Mars 2019	35 à 41 °C & 30 à 36 °C	≈ 251 000 & ≈ 298 000
TEST 4	PP	Mai 2019	30 à 42 °C	≈ 180 000

En vue de comprendre l'influence de la photodégradation sur la fragmentation, ce travail fournit des informations sur l'évolution des paramètres physico-chimiques lors des premières étapes du vieillissement du LDPE. Une fois ces évolutions appréhendées, un lien entre l'oxydation et la formation de fissures pour des films dans l'air et dans l'eau ultra-pure a été étudié. La conclusion d'un rôle prépondérant de l'eau dans le processus de fragmentation ayant été mis en évidence, l'étude s'est poursuivie sur l'influence de la structure cristalline des films de LDPE et PP lors de sa fissuration. Ce phénomène conduit à des tailles, formes et nombres de fragments préférentiels.

III.1 - ETUDE DES PREMIÈRES ÉTAPES DU VIEILLISSEMENT DU LDPE

Les évolutions de la composition chimique, de la cristallinité et de la morphologie des films de LDPE ont été suivies lors des premières étapes du photovieillissement dans deux environnements : l'air (sans contrainte mécanique externe) et l'eau Milli-Q (sans agitation). Cette analyse a permis de comprendre leurs influences sur le mécanisme de fragmentation du LDPE et a donné lieu à une publication des résultats obtenus.

III.1.A - MODIFICATION CHIMIQUE DU LDPE

III.1.A.α - SUIVI DE L'OXYDATION PAR FTIR

Des mesures FTIR ont été effectuées en mode par transmission, afin de suivre l'oxydation des films au cours du temps. Les spectres et les indices tiennent par conséquent compte des deux côtés des films et de leurs volumes. La bande de vibration autour de 1715 cm^{-1} est caractéristique de l'oxydation du LDPE et l'augmentation de l'aire de cette bande est couramment observée durant la photodégradation.²⁻⁵ En réalité cette bande est constituée de plusieurs contributions correspondant à des liaisons cétones, acides carboxyliques, esters... La *Figure 1* montre que la bande dont le maximum est à 1715 cm^{-1} peut être déconvoluée en trois contributions : 1715 cm^{-1} (cétones et acides carboxyliques) ; 1739 cm^{-1} (aldéhydes et esters) ; 1775 cm^{-1} (acides carboxyliques, peresters et lactones). Il est ainsi possible de suivre l'évolution relative de ces 3 contributions au cours du vieillissement. L'évolution des aires des trois contributions normalisées par celle de la bande de référence ($1415\text{-}1555\text{ cm}^{-1}$) est représentée *Figure 2*. Dans les premiers jours du vieillissement, l'apparition des acides carboxyliques et cétones est plus rapide que celle des aldéhydes et esters, elles-mêmes plus rapides que les acides carboxyliques, peresters et lactones. (cf. *Tableau 6 ; Chapitre II.2.a*).

Les évolutions de chaque contribution ne seront pas étudiées dans la suite de ce manuscrit. D'une part parce que la déconvolution est un processus complexe à mettre en place, ici elle a été faite en choisissant trois contributions, mais d'autres publications comme celle de Yagoubi et al.(2015)⁶ proposent de déconvoluer la bande carbonyles en ajustant 10 à 15 bandes. D'autre part, la communauté scientifique a pris pour habitude d'utiliser les notions d'indice carbonyle (correspondant à l'ensemble des contributions) pour quantifier le vieillissement des polymères.

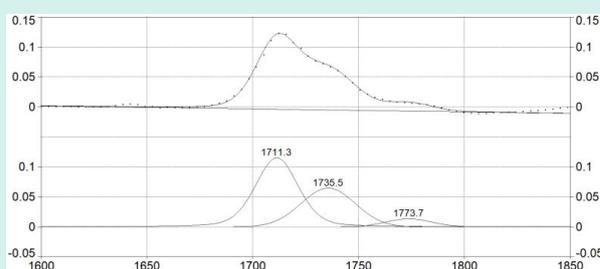


Figure 1 : Exemple de modélisation du pic d'oxydation d'un film de LDPE, par trois Gaussienne/Laurentienne avec le logiciel PeakFit®.

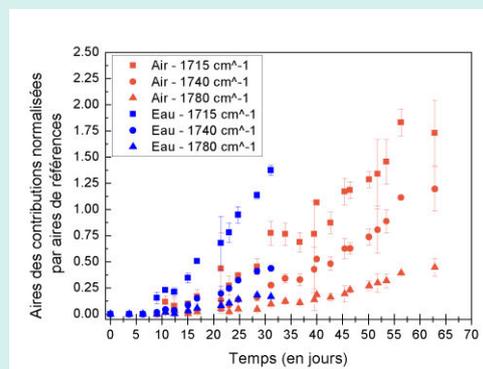


Figure 2 : Evolution des aires moyennes des différentes contributions des carbonyles après une déconvolution avec PeakFit®, pour les films de LDPE du Test 1.

Facteurs influençant l'initiation de la fragmentation

Après un traitement de la ligne de base, la mesure de l'IC a consisté à déterminer l'aire totale de la bande carbonyle entre 1560 et 1970 cm^{-1} à l'aide du logiciel Spectrum®. Cette aire a ensuite été rapportée à celle de la bande de référence mesurée entre 1450-1540 cm^{-1} . L'évolution des IC ainsi calculés sur trois campagnes de mesures est présentée sur les *Figures 3-4*. Les valeurs de chaque test sont en réalité des moyennes d'IC de plusieurs mesures effectuées sur plusieurs échantillons. Les valeurs de chaque duplicata ont été moyennées pour chaque condition. Les *Figures 3-4* montrent une légère dispersion des données d'une expérience à l'autre notamment lors du vieillissement dans l'eau alors que la dispersion pour un même test est beaucoup plus faible. Ce phénomène peut être dû à de légers écarts de température dans l'enceinte, mais surtout à la définition de l'IC qui est basée sur des rapports d'aires dont les délimitations des bornes sont sensibles aux conditions dans lesquelles les spectres ont été réalisés. En effet des oscillations de la ligne de base de l'intensité des spectres, causées par le parallélisme des faces des films, peuvent être présentes. Ceci influence le calcul des aires des bandes et donc la valeur de l'IC. Malgré ces limitations, l'évolution des IC est comparable d'une expérience à l'autre. Que ce soit dans le cas de l'air ou de l'eau, les mesures indiquent que les indices carbonyles sont proches de zéro lors des 12 premiers jours (soit une irradiation de $\approx 65000 \text{ KJ/m}^2$). Cela ne signifie pas pour autant que le LDPE ne s'oxyde pas mais qu'avant ces 12 jours le seuil de détection de la technique FTIR n'a pas été atteint. Au-delà de ces 12 jours, les IC (eau et air) augmentent quasi-linéairement en fonction du temps de vieillissement et donc en fonction de la dose d'énergie reçue. Les courbes d'IC sont relativement proches dans le cas de l'air et de l'eau, bien que la cinétique semble être légèrement plus rapide dans le cas des films placés dans l'eau. Les coefficients directeurs des droites sont très proches pour les deux environnements leurs valeurs moyennes par Test sont reportées dans le *Tableau 2*.

Tableau 2 : Valeurs moyennes des coefficients directeurs des IC, pour les échantillons dans l'eau et dans l'air en fonction des différents Tests.

	TEST 1	TEST 2	TEST 3
AIR	0,05	X	0,04
EAU	0,06	0,03	0,05

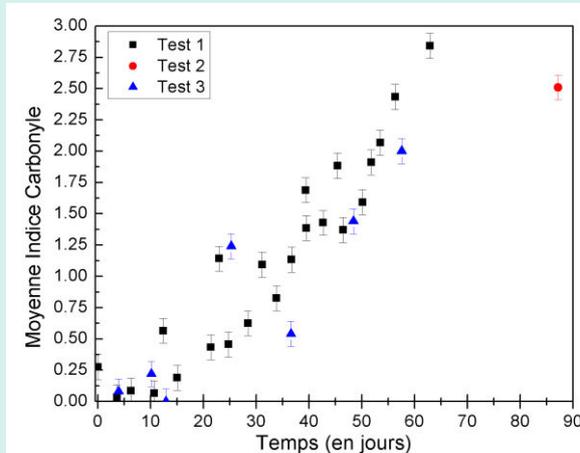


Figure 3 : Evolution des IC moyens des films de LDPE dans l'air.

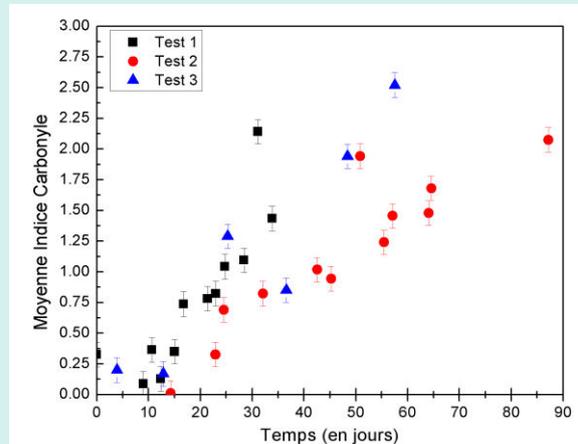


Figure 4 : Evolution des IC moyens des films de LDPE dans l'eau.

Remarque : Les indices hydroxyles et indices vinyliques ont également été calculés mais ils n'apportent pas d'indications supplémentaires dans ce travail. Ils sont disponibles en [Annexe III.1.A](#)

III.1.A.β - SUIVI DE L'OXYDATION PAR MESURE D'ANGLE DE CONTACT (AC)

Afin de suivre les modifications chimiques en surface du polymère lors des premiers instants du vieillissement ($t < 12$ jours soit ≈ 65000 KJ/m²), des mesures d'angles de contact ont été menées. Une distinction claire a été faite entre la face supérieure (côté lampe) et la face inférieure (côté plateau), de manière à observer si des différences existaient entre la face directement en contact avec l'eau et celle restant à l'air. Bien sûr, après la fragmentation des films il n'était plus possible de faire ce type de mesure ni d'identifier les faces supérieures et inférieures. Conformément à la littérature, les angles de contact initiaux mesurés entre la surface des films de LDPE vierge et l'eau ont une valeur moyenne avoisinant les 90-95°. ⁷ En effet, sur les polymères non-vieillis les surfaces sont principalement constituées de CH₃ et de CH₂, qui ont un caractère hydrophobe.

Vieillessement à l'air :

Les *Figures 5-6* ne montrent aucune différence notable entre les deux faces des films de LDPE vieillis dans l'air. Cela signifie que d'une part la transparence et l'épaisseur des films permettent une irradiation similaire des deux faces et d'autre part que le contact de la face inférieure avec le pot en quartz ne semble pas affecter le vieillissement. Dans les 9 premiers jours de l'irradiation (soit une irradiation de ≈ 46700 KJ/m²) l'angle diminue progressivement jusqu'à une valeur plateau entre 80 et 85°. Cette diminution peut s'expliquer par la photooxydation de la surface du matériau et l'introduction de groupements polaires tels que ceux comportant des atomes d'oxygène. Après 58 jours (soit une irradiation de ≈ 300000 KJ/m²) l'angle de contact reste proche de cette valeur plateau. Le fait d'atteindre une valeur minimale relativement haute (70° pour le Test 3) et de ne pas obtenir une surface complètement polaire peut avoir plusieurs explications comme le fait que le film se détériore au fur et à mesure mettant à jour des parties non oxydées. Cependant comme il sera présenté plus tard les observations par AFM n'ont pas mis en évidence cette dégradation. Une autre explication serait la réorientation des groupements polaires vers l'intérieur du film du fait du caractère très apolaire de l'air. Ce phénomène est très souvent observé pour les polymères oxydés par traitement plasma. ⁸

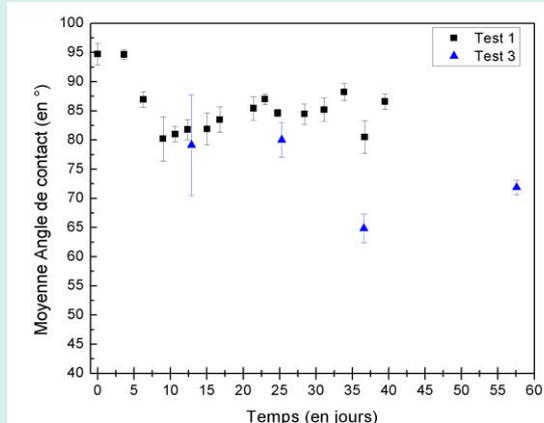


Figure 5 : Evolution de la moyenne des AC par test pour les faces supérieures (coté lampe) des films de LDPE irradiés dans l'air.

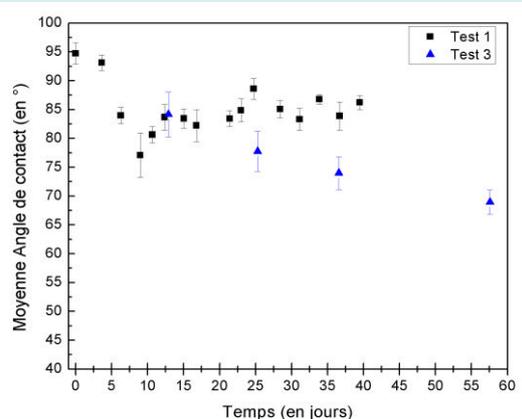


Figure 6 : Evolution de la moyenne des AC par test pour les faces inférieures (coté plateau) des films de LDPE irradiés dans l'air.

Vieillessement dans l'eau :

Les films de LDPE placés dans l'eau flottent en surface et ont par conséquent une face directement en contact avec l'eau (face inférieure) et une seconde face dans l'air (face supérieure). Les *Figures 7-8* montrent que contrairement aux échantillons dans l'air, les mesures effectuées sur les deux faces des films irradiés dans l'eau affichent des différences. Pour commencer, les AC moyens des faces supérieures évoluent quasiment de la même façon que ceux des films placés dans l'air ce qui montre la faible influence de l'eau pour la face supérieure. Au-delà de 22 jours (117000 KJ/m²) au lieu d'observer une stabilisation continue des angles de contact, pour la face en contact avec l'eau les angles continuent de diminuer jusqu'à des valeurs proches de 50° (autour de 50 jours soit 260000 KJ/m²). Cette valeur est beaucoup plus faible que la valeur minimum atteinte dans l'air de 70°.

Le coefficient directeur de la droite des AC de la face dans l'eau (face plateau) est plus petit que celle dans l'air (face lampe), leurs valeurs moyennes par Test sont reportées dans le *Tableau 3*. Cette différence notable illustre l'influence de l'eau sur la chimie de surface du film vieilli. Plusieurs explications peuvent être avancées :

1. l'eau accélère l'oxydation de la surface (peu probable car l'IR ne montre pas de différence ensuite) ;
2. difficulté de sécher l'échantillon (peu probable car les angles ne diminueraient pas ils seraient constants et faibles) ;
3. évolution de la rugosité dans l'eau et pas dans l'air (ce qui n'est pas le cas selon l'étude de la morphologie) ;
4. apparition de fissures (pas de fissures en MO) ;
5. l'oxydation est la même mais l'eau empêche simplement le phénomène de réorientation des groupements polaires observé pour l'air et la face supérieure, ce qui expliquerait les différences d'AC observées et l'absence de différence en IR.

Tableau 3 : Valeurs moyennes des coefficients directeurs de l'évolution des AC en fonction de l'irradiation reçue par les films, pour les échantillons dans l'eau en fonction de la face irradiée.

	TEST 1	TEST 2	TEST 3
FACE CÔTÉ LAMPE	-0,50	-0,31	-0,21
FACE CÔTÉ PLATEAU	-0,53	-0,66	-1,00

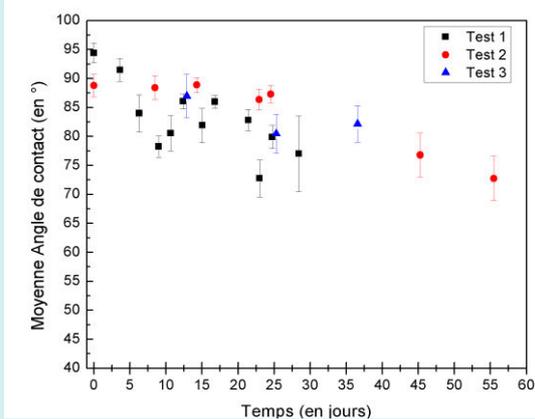


Figure 7 : Evolution de la moyenne des AC par test pour les faces supérieures (coté lampe) des films de LDPE irradiés dans l'eau.

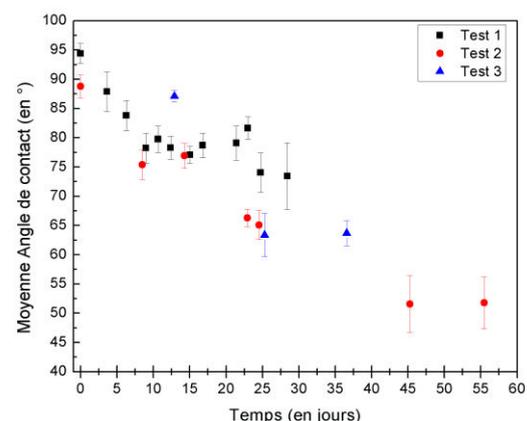


Figure 8 : Evolution de la moyenne des AC par test pour les faces inférieures (coté plateau) des films de LDPE irradiés dans l'eau.

Les angles de contacts sont donc une technique idéale pour suivre l'apparition de l'oxydation, ainsi que la saturation en oxygène de la surface et compléter ainsi les résultats obtenus en FTIR.

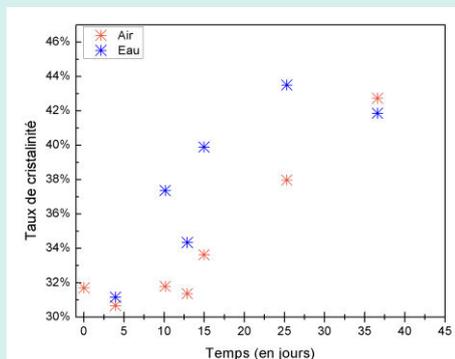
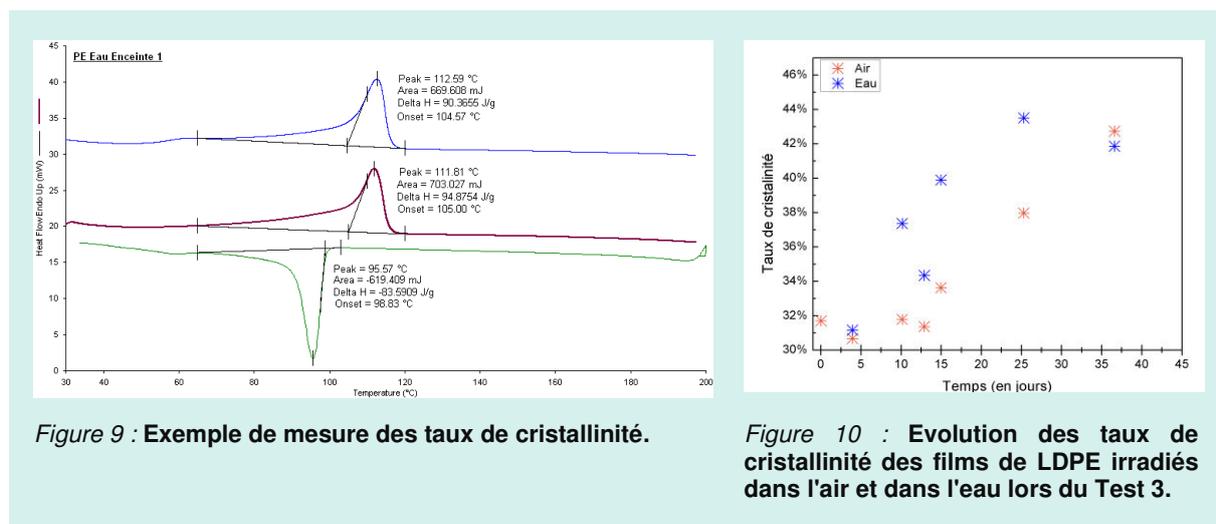
CONCLUSION

Dans cette partie, il a été démontré que les modifications chimiques des films n'étaient pas influencées par le milieu durant les premiers stades de vieillissement. Néanmoins la surface des films en contact avec l'eau semble être plus impactée, conséquence qui peut être importante dans le milieu environnemental puisque le caractère hydrophile de la surface en contact avec l'eau peut modifier la nature des composés qui pourraient s'adsorber sur sa surface.

Remarque : Des suivis de modifications chimiques sur les films extrudés contenant des additifs ont été réalisés, mais ils n'apportent pas d'indications supplémentaires dans ce travail. Ils sont disponibles en [Annexe III.1.A](#)

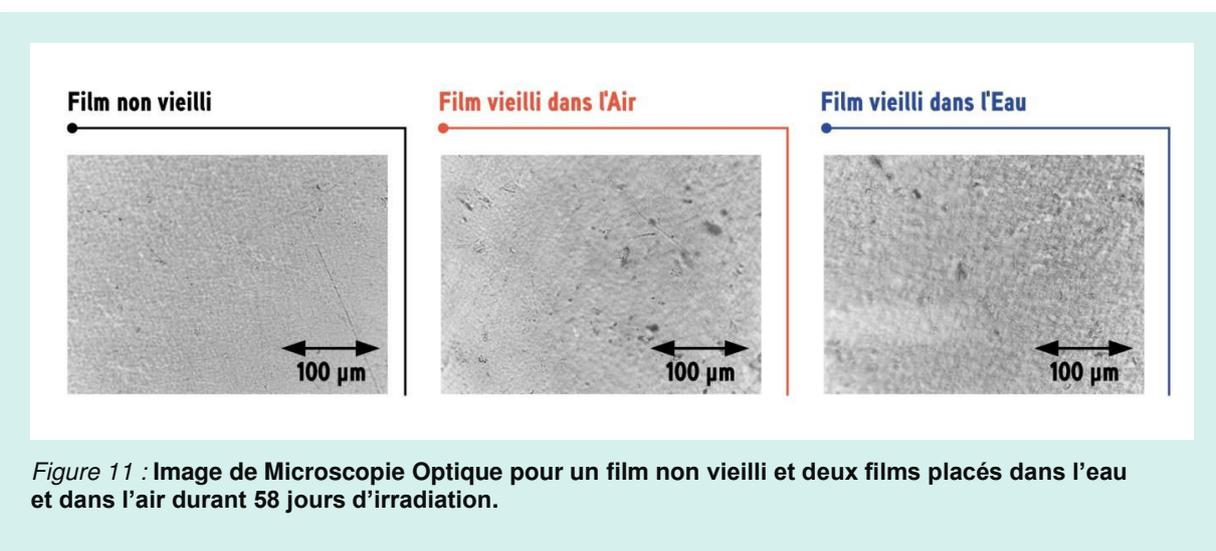
III.1.B - EVOLUTION DE LA STRUCTURE DES FILMS

Comme il a été décrit dans le premier chapitre, la photodégradation des polymères s'accompagne de ruptures des chaînes ainsi que de leurs réarrangements, et ce préférentiellement dans les zones amorphes des polymères semi-cristallins. Ces réarrangements peuvent conduire à des phénomènes de recristallisation et donc à une augmentation du taux de cristallinité.^{9,10} La *Figure 10* représente les évolutions des taux de cristallinité des films de LDPE placés dans l'eau et dans l'air lors du Test 3. Le taux de cristallinité du LDPE avant irradiation est proche de 30 %. Pour les deux environnements de vieillissement, ce taux commence à augmenter après 10 jours (soit une irradiation de ≈ 52500 KJ/m²) d'irradiation pour atteindre après 35 jours une valeur supérieure à 40%. Comme pour le FTIR, avant 10 jours la sensibilité de la technique n'est peut-être pas suffisante pour détecter le début de la cristallisation. Même si la valeur après 35 jours est la même, il existe une différence entre les deux milieux de vieillissement. En effet dans l'eau, le taux de cristallinité semble augmenter plus rapidement que dans l'air, ce qui indique que l'eau semble favoriser les ruptures et les réarrangements des chaînes.



III.1.C - EVOLUTION DE LA MORPHOLOGIE DE SURFACE

La microscopie optique permet de suivre l'évolution de la morphologie et notamment l'apparition de macro-fissures. La *Figure 11* met en évidence que les films de LDPE présents dans l'eau et dans l'air ne se fissurent pas durant les 60 premiers jours.



Facteurs influençant l'initiation de la fragmentation

Afin de détecter d'éventuelles modifications de morphologie à plus petites échelles, des images AFM de la topographie de la surface des films ont été réalisées. La structure des fibres ultra-étirées qui constituent le polyéthylène étudié correspond à des chaînes qui ont quasiment toutes la même orientation. Il y a peu de repliements de chaînes dans les cristallites de la morphologie fibrillaire. Cependant il existe des zones amorphes inter et intra fibrillaires peu orientées.¹¹ La *Figure 12* présente la morphologie de surface d'un film de LDPE avant vieillissement, il est possible d'y reconnaître la structure cristalline le long de la direction d'extrusion du film.

Le suivi de l'évolution de la rugosité au cours du vieillissement par AFM n'a montré aucune évolution significative quel que soit le milieu d'étude lors des 25 premiers jours de vieillissement (rugosité RMS=40 nm). Rouillon et al (2016),¹² n'ont pas observé d'augmentation de la rugosité des surfaces de PP.

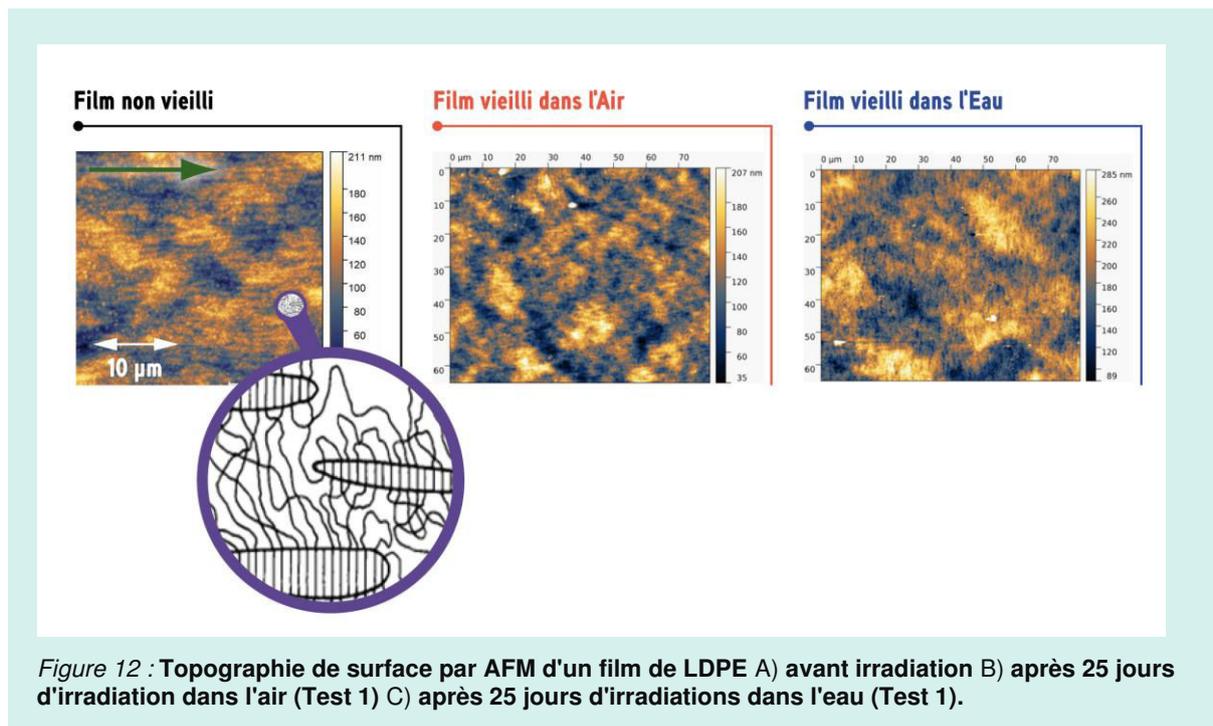


Figure 12 : Topographie de surface par AFM d'un film de LDPE A) avant irradiation B) après 25 jours d'irradiation dans l'air (Test 1) C) après 25 jours d'irradiations dans l'eau (Test 1).

CONCLUSION

Pour les premières étapes du vieillissement du LDPE ($t < 50$ jours ≈ 260000 KJ/m²), il n'y a pas de différence significative entre les deux milieux en termes d'oxydation volumique (mesures de l'IC) ni en termes de structure et morphologie (DSC et AFM). Néanmoins les surfaces des films en contact avec l'eau semblent être plus impactées par l'oxydation (mesures d'AC).

III.2 - INFLUENCE DE L'ENVIRONNEMENT SUR LES MÉCANISMES DE FRAGMENTATION

Le vieillissement durant les premiers stades de la photodégradation a été décrit pour le LDPE dans la partie précédente. De nombreuses similitudes ont été notées dans l'évolution des différents paramètres physico-chimiques des environnements étudiés. Néanmoins, les mesures d'angles de contact réalisées dans les premiers temps du vieillissement ($t < 50$ jours ≈ 260000 KJ/m²) ont clairement mis en évidence l'influence de l'eau sur le vieillissement surfacique du polyéthylène, notamment grâce aux mesures effectuées par angles de contact.

Dans cette partie qui a été publiée dans le journal Chemosphere (<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124409>), l'intérêt s'est porté sur l'importance de l'environnement dans le déclenchement du mécanisme de fragmentation. Cette partie se situe donc ici à des temps de vieillissement plus longs que dans la partie précédente puisque les échantillons étudiés ici ont vieilli 178 jours (soit une irradiation de ≈ 923000 KJ/m²).

FROM MACROPLASTICS TO MICROPLASTICS: ROLE OF WATER IN THE FRAGMENTATION OF POLYETHYLENE

Fanon Julienne¹, Nicolas Delorme¹, Fabienne Lagarde^{1*}

¹Le Mans Université, Institute of Molecules and Materials of Le Mans – IMMM-UMR-CNRS 6283, 72085 Le Mans Cedex 9, France

*corresponding author: Dr Fabienne LAGARDE, Le Mans Université, Institute of Molecules and Materials of Le Mans – IMMM-UMR-CNRS 6283, 72085 Le Mans Cedex 9, France. Tel: +33 263833267 - fabienne.lagarde@univ-lemans.fr

Abstract

In this work, the artificial photodegradation of polyethylene films was studied in laboratory to compare the fragmentation pathways of this polymer at air and in water. Oxidation, surface mechanical properties, crystallinity and crack propagation were monitored to investigate their influence on fragmentation. Without any external stress, fragmentation only occurred in water despite a higher level of oxidation for films weathered at air. The cracking of the films did not appear correlated with the oxidation level and the presence of water appeared as a promoter of cracking propagation. The results also showed that the mechanical properties at the surface play a major role in the fragmentation pathway whereas the fabrication process may influence the propagation direction of the cracks. Consequently, the distribution in size of plastic fragments in the aquatic environment may be linked to the nature of the polymer but also to its manufacturing process. In this study, after 25 weeks of weathering in water, 90 % of the fragments were > 1 mm with very similar shapes showing that micrometric fragments were not yet abundant. These results suggest that long times of weathering in water and many steps of fragmentation appear necessary from macroplastics to reach sizes < 1 mm in the aquatic environment. These results constitute a first attempt to understand the pathways leading from macroplastics to microplastics in water. They have to be confirmed for other polymers and the long-term behavior of the fragments needs to be studied to predict their decrease in size among time.

Keywords: microplastics; macroplastics; fragmentation; polyethylene; weathering; photodegradation.

Introduction

After 60 years of industrial life, plastics have become omnipresent in our lives but their end of use raises concern. It was approximated that in the last 50 years, 12,000 Mt of plastics escaped from the waste management cycle and entered in landfills or directly in the environment (Geyer, Jambeck, and Law 2017). Once in the aquatic environment, macro debris of plastic undergo mechanical (erosion, abrasion), chemical (photo-oxidation, hydrolysis) and biological (degradation by microorganisms) modifications (Andrady 2017). All these actions lead to the weathering and the fragmentation of plastic macro debris in smaller and more abundant pieces called microplastics when their size is under 5 mm (Arthur, Baker, and Bamford 2009). Theoretically, the final degradation of a polymer would be reached when it is mineralized. The amount of time for a complete degradation of inert plastic polymers such as PE or PP in the marine environment is roughly estimated to several hundreds of years and this degradation is probably the results of several complex processes with various kinetics (Barnes et al. 2009; Gewert, Plassmann, and MacLeod 2015). It is particularly difficult to monitor all these processes in the real environment and laboratory studies are still necessary to obtain more accurate data and to identify the pathways leading to an eventual bio-assimilation of plastic debris in the aquatic environment. Among all processes, the abiotic degradation of polymers in the environment leading to their fragmentation is of particular interest. Indeed, a lot of studies aimed to study the loss of mechanical properties in polymer during their ageing but experimental studies on their fragmentation at air or in water are scarce (Jahnke et al. 2017; Kalogerakis et al. 2017) and the ultimate size distribution of polymer fragments that can be generated during environmental fragmentation is not really known raising the question of the possible presence of great quantities of nanoplastics in the future (Koelmans et al. 2017).

The parameters that can modify the fragmentation pathways (polymer nature or structure, environmental conditions) are not totally identified and it is important to verify if some of these parameters can impact the ultimate size of generated fragments. However, monitoring fragmentation in real environment is quite impossible due to the potential loss of generated fragments. In this study, the long-term artificial weathering of polyethylene films was studied in laboratory in order to monitor the first stages of the fragmentation under two different environments: in air or in Milli-Q water. Since this work is a first study to provide understanding of the fragmentation pathways and kinetics, we were looking for models as simple as possible to identify to what extent each parameter (water vs air) impact separately. Polyethylene was chosen as it is the polymer the most commonly found in the environment (Phuong et al. 2016). Fragments are supposed to be generated when cracking lines converge. The key to predict the fragment number and size is then to study the appearance and behavior of cracks in the material. Crack propagation inside a material follows two principal modes differing by their speed of propagation, either named rapid crack propagation (RCP) or slow crack growth (SCG) (Alkhadra et al. 2017; Šindelář et al. 2005). SCG mechanism has been widely studied in polymers, these fractures are characterized by the stable growth of a crack with little deformation in the plastic material. RCP has been mainly studied in mineral material but it has been also observed for HDPE pipes in contact with pressurized gas or chlorine solution (Choi et al. 2009; Frank, Pinter, and Lang 2009). The fragmentation mechanism is not completely elucidated for semi-crystalline polymers, especially in water, but observation seems to indicate that cracks are initiated on an impact event and can travel long distances rather quick. The aim of this work is to provide information on the link between oxidation, cracks formation and size of fragments in polyethylene films under weathering and to investigate the role of water in these processes.

Experimental part

2.1. LDPE films

Low density Polyethylene (LDPE) films (2x2cm) with the same thickness (i.e. 24(3) μm as measured by micrometer) and the same roughness (i.e. 25(5) nm as measured by AFM on 30x30 μm^2 image) were selected from a film obtained by a blown-extrusion process. To avoid external mechanical stress which can promote fragmentation we limited sample manipulation. The films were cut to make a distinction between the top face (toward the lamp) and the bottom face (toward the beaker). The manufactured pellets (Alcudia PE-003) were provided with the mention: «does not contain any additives» and no additives could be detected by Infrared and Raman spectroscopies. As determined by Differential Scanning Calorimetry, LDPE films have a melting point of 112°C and a degree of crystallinity of 32%. This partial level of crystallization corresponds to a semi-crystalline polymer.

2.2. Accelerated weathering conditions

Two environments conditions were modeled. Films were placed either in empty quartz beakers for air condition (directly in contact with the bottom of the beaker.) or beakers filled with MilliQ water without stirring (water condition). It has to be noted that since LDPE is less dense than water, films are floating on the surface of the water. For each condition, two replicates that were never manipulated until the fragmentation were characterized (and conclusions rely also on previous experiments that gave similar results). To reproduce the sunlight exposure, each sample was placed in a XLS+ chamber equipped with a xenon lamp. The ageing conditions were fixed to correspond to the ISO 4892-3:2013 standard. The irradiation intensity was around 60 W/m² which correspond to a total amount of solar radiation 9x10⁹ J/m², and a temperature between 32-44°C.

2.3. Characterization of fragments

FTIR spectra were acquired using a Fourier transform infrared microscopy system ($\mu\text{FT-IR}$; Spotlight 200i FT-IR microscopy system, PerkinElmer) in transmission mode as the thickness of the samples was small enough to avoid saturation, therefore spectra and indices take into account both sides of the film and its volume. For each film, three measurements were done randomly on the film using the microscope with an aperture of 100 x 100 μm . Measurements were realized with 32 accumulations ranging

from 4000 to 600 cm^{-1} . The spectra were then baseline corrected with the software "Spectrum".

To evaluate the oxidation of PE, three oxidative indexes were calculated as the ratios of integrated intensities for different wavelength as follows $\text{CI} = \frac{I_{1970-1560}}{I_{1450-1540}}$, $\text{HI} = \frac{I_{3900-3200}}{I_{1450-1540}}$ and $\text{VI} = \frac{I_{940-885}}{I_{1450-1540}}$.

Raman spectroscopic measurements were conducted using a confocal laser Raman spectrometer (Xplora, Horiba). The Raman signals were recorded in a spectral range 600 to 3500 cm^{-1} with an integration time of 30 s using a 638 nm laser excitation wavelength in combination with a $\times 50$ objective of an Olympus BX41 microscope. Raman analysis, were only performed of once the film was fragmented in small pieces. It was then not possible to guarantee which face was under investigation. However since the measurements were performed on several fragments and then averaged we believe that the potential influence of the face is taken into account in our results. All the raw data were then treated with Lab Spec 5 software for linear baseline correction, and Peakfit software for the smoothing and the peaks deconvolution. The crystallinity was calculated as $1 - \frac{I_{1303}}{I_{1292}}$.

Atomic Force Microscopy (Agilent 5500AFM) was used. Surface topography was measured in ambient condition using tapping mode with tip (calculated tip stiffness=5N/m). Force-volume measurements (100 curves/sample) were performed in contact mode (calculated tip stiffness=43N/m). Measurements of the elastic properties of the weathered films were conducted following the procedure developed by Oliver and Pharr (Schiffmann 2011).

2.4. Fragment Size Distribution

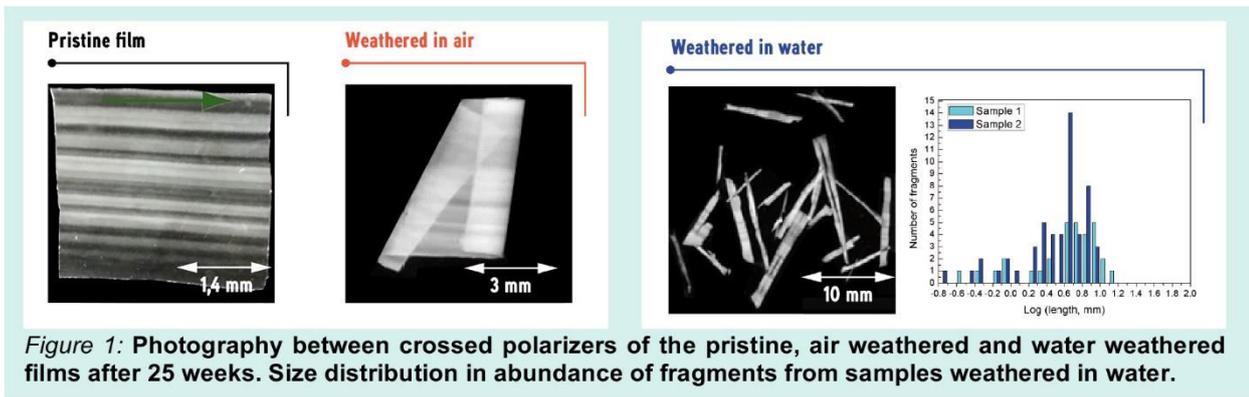
After 25 week of aging the PE film became fragmented in water. The vial containing the PE fragments was placed between a polarizer and a circular analyzer to take a photograph in polarized light. The device can image objects down to a size of 50 μm , below which the contours become blurred, so no conclusion could therefore be drawn on the part of the distribution that around this size. The images were processed using the Gwyddion software, giving access to the numbers, sizes and positions of the objects. The longest length of each fragment was measured, ranked and the distribution could be traced.

3. Results

3.1. Fragmentation

As shown by *Figure 1*, between crossed polarizer, lines parallel to the film extrusion direction can be observed on the as prepared (pristine) LDPE film. These lines originate from the induced stress brought by the process of film formation (passage through the extrusion die and fast coldening) (Zhang et al. 2004). After 25 weeks of accelerated weathering with no manipulation, the replicates in water have fragmented in anisotropic bended fragments with the longer length in a normal direction toward the

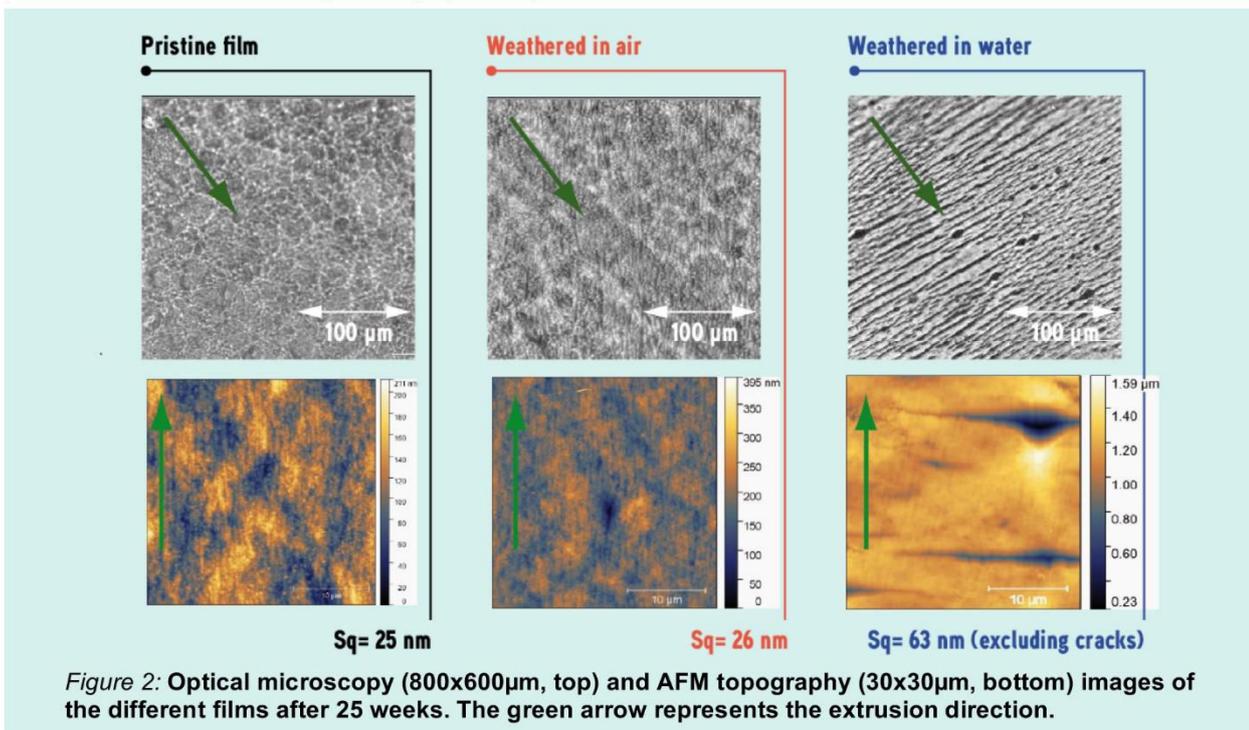
extrusion direction. The size of the fragments appeared as a large distribution from 0.4 to 7 mm in length with 62 % on average of the fragments which correspond to the definition of microplastics (< 5 mm). After the same weathering time in air, the films were not fragmented but appeared coiled upon themselves along the extrusion direction. These first observations indicate clearly that the environment influences the fragmentation pathways of LDPE films.



3.2. Surface analysis

In order to detect the presence of cracks on the film surfaces, their surface microstructures were studied by optical microscopy and Atomic Force Microscopy (*Figure 2*). Optical microscopy images indicate that macrocracks (defined here as cracks with length > 100 μ m) are only visible

on the films weathered in water and that these cracks are oriented perpendicular to the extrusion direction. For air condition, the macroscopic structure of the film surfaces appear unchanged compared to pristine films.



At a lower range, AFM topography images show that for all the films, micrometric lines in parallel to the extrusion direction lines are visible. They represent the crystalline lamellae alignment due to stress caused by the film formation process and are similar for all films (Zhang et al. 2004). On the water-weathered films, microcracks (length < 10 μ m) are visible between the macrocracks, normally to the extrusion direction (Deblieck et al. 2011) whereas no such defaults appear for the air condition. As already described in literature, the main mechanism for the fracture development in a semi-crystalline polymer is initiated through the formation of nano-cavities (voids) in the amorphous phase. It appears here that such voids in the amorphous region led to microcracks only in the water condition together with an increase of the surface roughness between the microcracks as indicated by the topography

analysis (63 nm vs 26 nm). During weathering these voids can coalesce, leading eventually to the formation of micro and macrocracks preferentially in the direction of the tie chains (Zhang and Jar 2016). The propagation of the macrocracks along the direction normal to the extrusion direction lead to the fragmentation of the film in fragments with longitudinal shapes (*Figure 1*). These observations are schematized on *Figure 3* which represents the structure of a blown-extruded film with the aligned crystalline phases (bold and black vertical lines) parallel to the extrusion direction. Polymer chains in the crystalline region extend into the amorphous regions as tie chains (green longitudinal lines). In the amorphous phase, voids are created and when weathering in water, they coalesce until the formation of macrocracks which will drive the shape of generated fragments.

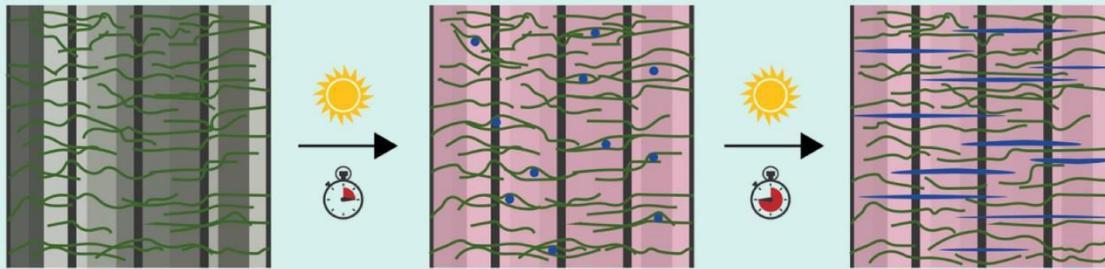


Figure 3: (a) Schematic structure of the blown-extruded LDPE films. The crystalline lamellae (bold straight lines) are aligned in parallel to the extrusion direction and perpendicularly to the amorphous phase (i.e. tie chains, light longitudinal lines). (b) Due to the weathering, crack initiation begin with the formation of void (blue circles), (c) in water, the coalescence of voids leads to the formation of micro- and macro-cracks (blue horizontal lines).

3.3. Oxidation monitoring

Photodegradation leads to modification of the polymer chemistry through the introduction of various oxygenated moieties. These molecular changes conduct to competitive reactions of chain scission and crosslinking (Xiong et al. 2016). Chemical modification of the weathered films were characterized by FTIR spectroscopy through the study of the variation of different indexes namely carbonyl index (CI) for the apparition of C=O bonds; hydroxyl index (HI) for O-H

bonds and vinyl index (VI) for C=C bonds. Although, the definition of the frequency range and the choice of the reference band can vary from one study to another, the evolution of these indexes are good indicators of the evolution of the oxidative reactions (Andrady 2017; ter Halle et al. 2017).

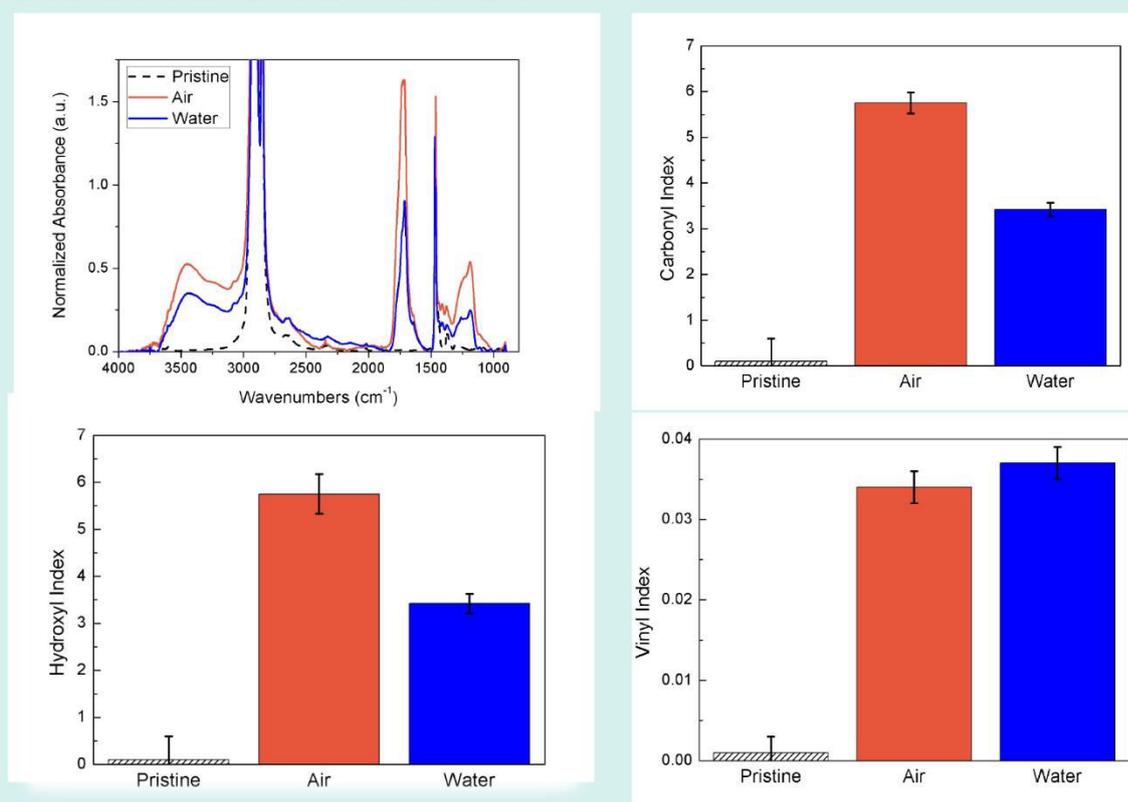


Figure 4: FTIR normalized spectra and corresponding evolution of CI, HI and VI for the different weathering conditions after 25 week of weathering.

Figure 4 shows the normalized FTIR spectra of the different films and the evolution of the different indexes after 25 week of weathering in air and water. It can be seen that independently of the condition all indexes increased after weathering indicating a strong chemical modification of the LDPE films. Whereas no clear difference is observed between air and water for the evolution of VI, weathering in

air leads to higher CI and HI than weathering in water. Despite the presence of cracks in water-weathering films which is supposed to increase the exposed surface to light modification, these results indicate that a higher quantity of C=O and O-H bonds were produced on the LDPE surfaces during the weathering in air.

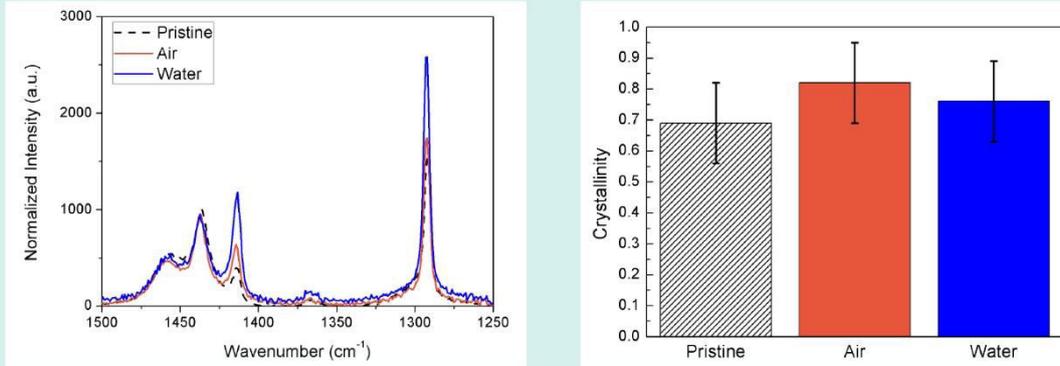


Figure 5: Normalized (with 2720 cm^{-1} band) confocal Raman spectra and corresponding evolution of crystallinity after 25 week of weathering.

Crystallinity

In semi-crystalline polymers such as LDPE, oxidation mainly occurs in amorphous regions in which oxygen can readily diffuse. This oxidation process induces chain splits and accordingly low molecular weight free segments are formed. Due to their smaller size, they can rearrange into a crystalline phase leading to the process of chemi-crystallization which can be illustrated by an increase of the crystallization degree after weathering (Ojeda et al. 2011). In this study since some samples were fragmented, determination of the crystallinity using Differential Scanning Calorimetry (DSC) was not possible. Moreover since chemi-crystallization is a surface phenomenon (Yakimets, Lai, and Guigon 2004), confocal Raman spectroscopy which is sensitive to the first micrometers of the film surfaces can be used (Delorme et al. 2003). To our knowledge no simple method based on Raman spectrometry is able to give quantitative crystallinity degree values. However, since crystalline and amorphous domains exhibit unique conformational characteristics, the frequency and bandwidth of the corresponding vibrational modes in Raman spectrum are different. The study of the relative evolution of these vibrational bands can give some qualitative information on the evolution of the crystallinity of the material. Figure 5 shows the evolution of the ratio of area

integral Raman intensity between the 1416 cm^{-1} band (CH_2 crystalline phase) and the reference 2720 cm^{-1} band (CH stretching) for the different weathering conditions (Lin et al. 2007). Figure 5 indicates no clear increase of the surface crystallinity for the weathered samples compared to the pristine film.

3.4. Mechanical properties

The mechanical properties of the film surfaces were studied by AFM. Indeed, AFM has the ability compared to classical mechanical tests (tensile tests, DMA...) to allow measurements of the elastic properties even on small fragments. The elastic modulus of the films can be calculated using the following equation (Schiffmann 2011):

$$E = \frac{S\sqrt{\pi}}{2\sqrt{A} \times (1-\nu^2)}$$

where S is the experimentally measured stiffness (Figure 6) of the very beginning region of the unloading curve, A is the projected area of contact between the indenter and the sample at the corresponding deformation, and ν is the Poisson ration ($\nu=0,4$ for LDPE) (Jee and Lee 2010). The projected contact area A between the indenter and the sample was estimated from the surface area of the AFM tip which was determined by deconvolution (Ferencz et al. 2012).

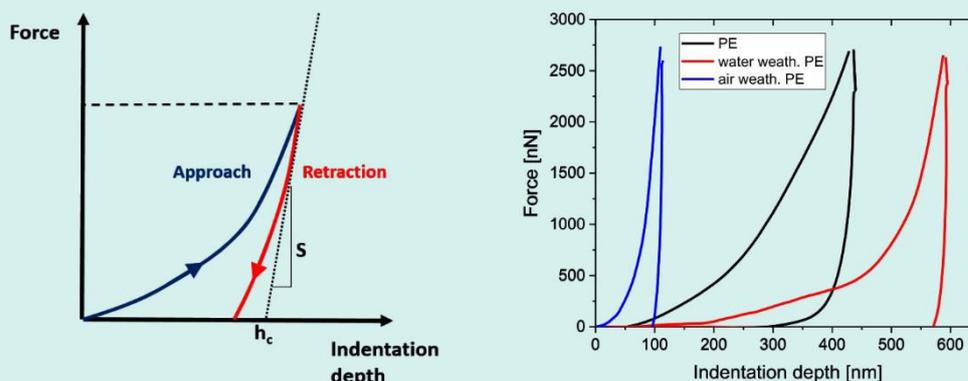


Figure 6: a) Schematic force-indentation curve on polymer and corresponding characteristic parameters b) Averaged force-indentation curves measured as function of the weathering conditions.

	S (N/M)	Hc (NM)	A (M ²)	E (GPa)
PRISTINE PE	339	430	4,54E-12	0,17
AIR WEATHERED	2549	112	3,06E-13	4,86
WATER WEATHERED	1975	592	8,60E-12	0,71

Table 1: Surface elastic moduli and corresponding experimental parameters extracted from the averaged force indentation curves presented on Figure 6.

All results are summarized in Table 1. The film elastic modulus of pristine LDPE was found to be 0,17 GPa which is in agreement with previous studies validating the measurement procedure (Jee and Lee 2010). After 25 weeks of weathering, whatever the environment, a hardening of the film surface (i.e. increase of the elastic modulus) can be observed but with different magnitudes. The averaged elastic modulus increases by a factor of 30 for the films weathered in air and only by a factor of 4 for the film weathered in water. The increase of the surface rigidity impacts the crack propagation process. Indeed assuming Irwin model (Yarema 1996), the critical stress for crack propagation can be expressed as: $\sigma_{cr}^2 = G E / (\pi a)$ where G is the total strain energy (plastic+elastic), $2a$ is the length of the crack and E is the elastic modulus. Crack propagation only occurs when the released strain energy is greater than the energy required to create a fracture surface. The higher the Young modulus is, the higher will be the resistance to crack propagation (Deblieck et al. 2011).

3.5. Discussion: From oxidation to fragmentation

All the results show that the presence of water influences clearly the fragmentation pathways of LDPE films. After a long weathering duration, a difference of surface oxidation was monitored between water and air conditions. The lowest oxidation observed on the films in water may be explained by a light exposure less important due to the light absorption by the water molecules. This was already described for polymers weathered in the natural environment (Andrady 1990; Brandon, Goldstein, and Ohman 2016). In this study, it is not the case because LDPE films (e.g. density=0.92) float on the water surface and the exposition intensity is the same than for sample weathered in air. The lower temperature of the film in water compared to the film in air may also explain the difference of oxidation since the temperature is known to accelerate the oxidation process (i.e. thermooxidation). However, in this experiment the temperature difference is rather low (59°C for air and 53°C for water). Consequently, it is probable that the lower oxidation of the LDPE films in water observed here may be explained by the lower oxygen availability in water compared to air (Truesdale, Downing, and Lowden 2007). Because of the non-polar nature of LDPE and the absence of hetero-atoms, aging by hydrolysis was not considered (Gewert et al, 2015).

Oxidation promotes chain scissions in the amorphous phases, chains rearrangement (with increase of the crystallinity) and crosslinking between chains in the amorphous phase. It can be assumed that these changes result in an increase of the surface rigidity (Craig et al. 2005). Indeed, after a long weathering duration in the air, the films present a higher oxidation level and a higher crystallinity at their surface compared to water condition resulting in a high surface rigidity as demonstrated by AFM. For water condition, the oxidation and crystallinity degrees increased

less than at air, leading to a lower surface rigidity. Besides, the huge difference in rigidity observed here can also be explained by the role of water as a plasticizer (Levine and Slade 1988). Actually, this effect consists in the penetration of small molecules between the polymer chain which prevents the rearrangements of polymer chains involved in crosslinking (Robeson 2013). All these chemical modifications - thickness of the crystalline lamellae, side chain concentration, fraction of ordered molecules in the crystalline regions, surface rigidity - appear first at the surface of the polymer. Yakimets et al. (2004) demonstrated that polymer films having undergone photodegradation are first altered in surface and no molecular chain scission appear in the core until the molar mass of the sample at the surface decreases considerably. This results in an incompatibility between tensile stress within the upper degraded layer (surface) and the compressive stress in the unchanged material layer. In addition together with manufacturing stress, these stresses cause the bending of the film along the extrusion direction (Choi et al. 2005) as shown in air condition (Figure 1).

Moreover, the modification of surface rigidity clearly influences the resistance of the polymer to crack initiation (Barry and Delatycki 1992). According to Irwin model, the increase of the surface rigidity prevents the cracks propagation. The results presented here suggest that in air condition, the surface rigidity of the film is too high to allow crack initiation and propagation. An external stress is necessary to achieve fragmentation (Kalogerakis et al. 2017). On the contrary, the plasticizer effect of water may limit the increase of the rigidity of the film weathered in water, decreasing its resistance to crack initiation. Moreover, as a liquid, water governed by driving forces can transport through the craze fibril structure facilitating stress cracking as was already shown for liquids with high degree of absorption into a polymer (Robeson 2013). However to our knowledge and probably because of the lack of affinity of water toward polyethylene material, the ability of water to be a crack promoter for polyolefins has never been studied. Nevertheless, the oxidation of LDPE due to the weathering is going to increase the hydrophilicity of LDPE and increase the ability of water to act as a crack promoter. The enlargement of cracks lead to the fragmentation of the polymer in water without the necessity of any other external stress. In this case, the cracking propagation and the manufacturing process appear to be the major factor governing the initial shape of the fragments.

As a consequence, the fragments formed in water condition exhibited similar shapes and sizes at the millimetric scale. It appears that fragments with micrometric size (< 1 mm) are not abundant as they represent only 10 % of the fragments. Surprisingly, the distribution presented here is close to the one reported for an extensive set of environmental samples (Cózar et al. 2014). In our case, it is a model study on PE under photodegradation in water in abiotic conditions. The degradation is strongly accelerated compared to environmental conditions where lower UV and temperature conjugated with the presence of biofilm at the polymer

surfaces are supposed to prevent the degradation (Rummel et al. 2017). It might then be supposed that in the real aquatic environment, the production of small microplastics

through fragmentation processes would be a slow and difficult process compared to conditions of weathering at air and with the presence of a mechanical stress.

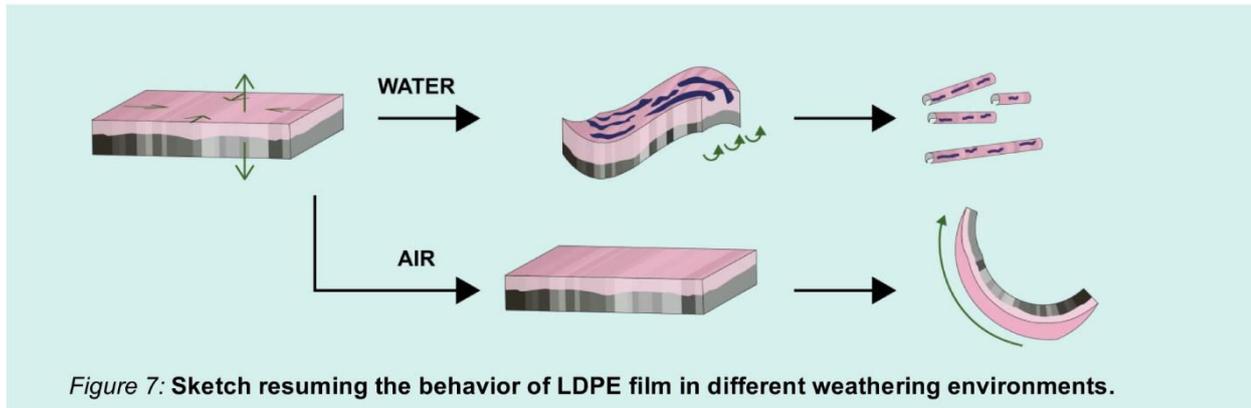


Figure 7: Sketch resuming the behavior of LDPE film in different weathering environments.

Conclusion

This study confirms that the LDPE films weathering, either in water or at air, leads to the introduction of oxygenated groups, chain scission and rearrangement on the uppermost surface of the films. As observed for the air weathered films, above a threshold value the increase of surface hardening prevents the initiation of cracks because voids formation is limited. Since no cracks can be created and propagate, the induced stress can only be released through the wrapping of the film along the direction of the maximum stress which is in our case the extrusion direction as summarized in Figure 7. When a weak external stress is then imposed to the aged film, a catastrophic crack propagation is observed, which appears to be independent of the extrusion direction. For the water-weathered films, the increase of surface rigidity due to crosslinking is not sufficient to prevent the initiation and propagation of cracks. As a consequence, the induced stress can be released partly through crack propagation and partly through film wrapping as observed by the formation of wrapped fragments covered by macro and micro-cracks. Moreover, water probably accelerates the propagation of cracks: once the liquid penetrates to the craze tip, it then begins to plasticize the polymer and allows the craze to grow.

In both weathering conditions, the cracking of polymers did not appear correlated with the oxidation level. Indeed, despite a lower oxidation of plastics weathered in water as shown here and already described in literature for environmental weathering, the fragmentation may be faster in water than at air in the absence of mechanical stress. Moreover, this study shows that the mechanical properties

at the film surface play a major role in the fragmentation pathway. The fabrication process is also important since for blown extruded LDPE the orientation of the polymer chains is going to influence the propagation direction of the cracks (i.e. normal to the extrusion direction). This preferential fracture direction may influence the size and shape distribution of the resulting fragments compared to air-weathered films. Consequently, the distribution of plastic fragments in the aquatic environment may be linked to the nature of the polymer but also to its manufacturing process. In this study, after 25 weeks of weathering in water and high oxidation levels, 90 % of the fragments were > 1 mm in size with very similar shapes showing that micrometric fragments were not yet abundant. These results raise questions on the loss of fragments < 1 mm that was described in the environment. This loss may be due to the lack of methodology for sampling and analyzing small microplastics but also to the fact that long times of weathering and many steps of fragmentation appear necessary from macroplastics to reach sizes < 1 mm in water. These preliminary results have to be confirmed for other polymers and the long-term behavior of the so-generated fragments in water needs to be studied to predict their decrease in size among time. While a lot of studies show that the size of microplastics has a huge role on their impacts on marine life, only a little is known about the formation of microplastics and the parameters that have effects on their size distribution. This work is among the first attempts to understand the pathways leading from macroplastics to microplastics.

Acknowledgements

This work was funded by the French National Research Agency ANR through NANOPLASTICS (ANR-15-CE34-0006-02,) and BASEMAN (ANR-15-JOCE-0001-01) projects. We also would like to thank Nadine Auriault and Roxane Noblat from CTTM (Centre de Transfert et Technologie du Mans) for their help with extrusion process and Cécile Brault for her help in figure drawing.

Bibliography

Alkhadra, Mohammad A., Samuel E. Root, Kristan M. Hilby, Daniel Rodriguez, Fumitaka Sugiyama, and Darren J. Lipomi. 2017. "Quantifying the Fracture Behavior of Brittle

and Ductile Thin Films of Semiconducting Polymers." *Chemistry of Materials* 29(23):10139–49.

Andrady, Anthony L. 1990. "Weathering of Polyethylene (LDPE) and Enhanced Photodegradable Polyethylene in the Marine Environment." *Journal of Applied Polymer Science* 39(2):363–70.

Andrady, Anthony L. 2017. "The Plastic in Microplastics: A Review." *Marine Pollution Bulletin* 119(1):12–22 file:///C:/Users/FABIEN~1/AppData/Local/Temp/.

Arthur, Courtney, Joel Baker, and Holly Bamford. 2009. "Proceedings of the International Research Workshop on the Occurrence, Effects, and Fate of Microplastic Marine Debris." *Group* (January):530.

Barnes, David K. A., Francois Galgani, Richard C. Thompson, and Morton Barlaz. 2009. "Accumulation and Fragmentation of Plastic Debris in Global Environments."

- Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences* 364(1526):1985–98.
- Barry, D. B. and O. Delatycki. 1992. "The Effect of Molecular Structure and Polymer Morphology on the Fracture Resistance of High-Density Polyethylene." *Polymer* 33(6):1261–65.
- Brandon, Jennifer, Miriam Goldstein, and Mark D. Ohman. 2016. "Long-Term Aging and Degradation of Microplastic Particles: Comparing in Situ Oceanic and Experimental Weathering Patterns." *Marine Pollution Bulletin* 110(1):299–308.
- Choi, Byoung-Ho, Alexander Chudnovsky, Rajesh Paradkar, William Michie, Zhenwen Zhou, and Pak-Meng Cham. 2009. "Experimental and Theoretical Investigation of Stress Corrosion Crack (SCC) Growth of Polyethylene Pipes." *Polymer Degradation and Stability* 94(5):859–67.
- Choi, Byoung-Ho, Zhenwen Zhou, Alexander Chudnovsky, Salvatore S. Stivala, Kalyan Sehanobish, and Clive P. Bosnyak. 2005. "Fracture Initiation Associated with Chemical Degradation: Observation and Modeling." *International Journal of Solids and Structures* 42(2):681–95.
- Cózar, Andrés, Fidel Echevarría, J. Ignacio González-Gordillo, Xabier Irigoien, Bárbara Úbeda, Santiago Hernández-León, Álvaro T. Palma, Sandra Navarro, Juan García-de-Lomas, and Andrea Ruiz. 2014. "Plastic Debris in the Open Ocean." *Proceedings of the National Academy of Sciences* 111(28):10239–44.
- Craig, I. H., J. R. White, A. V. Shyichuk, and I. Syrotynska. 2005. "Photo-Induced Scission and Crosslinking in LDPE, LLDPE, and HDPE." *Polymer Engineering & Science* 45(4):579–87.
- Deblieck, Rudy A. C., D. J. M. van Beek, Klaas Remerie, and Ian M. Ward. 2011. "Failure Mechanisms in Polyolefines: The Role of Crazing, Shear Yielding and the Entanglement Network." *Polymer* 52(14):2979–90.
- Delorme, N., J. F. Bardeau, D. Nicolas-Debarnot, A. Bulou, and F. Poncin-Epaillard. 2003. "New Route for the Elaboration of Polyolefin Surfaces Bearing Azo Molecules." *Langmuir* 19(13):5318–22.
- Ferencz, R., J. Sanchez, B. Blümich, and W. Herrmann. 2012. "AFM Nanoindentation to Determine Young's Modulus for Different EPDM Elastomers." *Polymer Testing* 31(3):425–32.
- Frank, A., G. Pinter, and R. W. Lang. 2009. "Prediction of the Remaining Lifetime of Polyethylene Pipes after up to 30 Years in Use." *Polymer Testing* 28(7):737–45.
- Gewert, Berit, Merle M. Plassmann, and Matthew MacLeod. 2015. "Pathways for Degradation of Plastic Polymers Floating in the Marine Environment." *Environmental Science: Processes & Impacts* 17(9):1513–21.
- Geyer, Roland, Jenna Jambeck, and Kara Law. 2017. "Production, Use, And Fate Of All Plastics Ever Made." *Science Advances* 3(7):25–29.
- ter Halle, Alexandra, Lucie Ladirat, Marion Martignac, Anne Françoise Mingotaud, Olivier Boyron, and Emile Perez. 2017. "To What Extent Are Microplastics from the Open Ocean Weathered?" *Environmental Pollution* 227:167–74.
- Jahnke, Annika, Hans Peter H. Arp, Beate I. Escher, Berit Gewert, Elena Gorokhova, Dana Kühnel, Martin Ogonowski, Annegret Potthoff, Christoph Rummel, Mechthild Schmitt-Jansen, Erik Toorman, and Matthew MacLeod. 2017. "Reducing Uncertainty and Confronting Ignorance about the Possible Impacts of Weathering Plastic in the Marine Environment." *Environmental Science & Technology Letters* 4(3):85–90.
- Jee, Ah-Young and Minyung Lee. 2010. "Comparative Analysis on the Nanoindentation of Polymers Using Atomic Force Microscopy." *Polymer Testing* 29(1):95–99.
- Kalogerakis, Nicolas, Katerina Karkanorachaki, G. Calypso Kalogerakis, Elisavet I. Triantafyllidi, Alexandros D. Gotsis, Panagiotis Partsinevelos, and Fabio Fava. 2017. "Microplastics Generation: Onset of Fragmentation of Polyethylene Films in Marine Environment Mesocosms." *Frontiers in Marine Science* 4(March):1–15.
- Koelmans, Albert A., Merel Kooi, Kara Law, and Erik Van Sebille. 2017. "All Is Not Lost: Fragmentation of Plastic at Sea." *Environmental Science & Technology* submitted(11):114028.
- Levine, H. and L. Slade. 1988. "Water as a Plasticizer: Physico-Chemical Aspects of Low-Moisture Polymeric Systems." Pp. 79–185 in *Water Science Reviews 3: Water Dynamics*, edited by Cambridge University Press: Cambridge.
- Lin, W., M. Cossar, V. Dang, and J. Teh. 2007. "The Application of Raman Spectroscopy to Three-Phase Characterization of Polyethylene Crystallinity." *Polymer Testing* 26(6):814–21.
- Ojeda, Telmo, Ana Freitas, Kátia Birck, Emilene Dalmolin, Rodrigo Jacques, Fátima Bento, and Flávio Camargo. 2011. "Degradability of Linear Polyolefins under Natural Weathering." *Polymer Degradation and Stability* 96(4):703–7.
- Phuong, Nam Ngoc, Aurore Zalouk-Vergnoux, Laurence Poirier, Abderrahmane Kamari, Amélie Châtel, Catherine Mouneyrac, and Fabienne Lagarde. 2016. "Is There Any Consistency between the Microplastics Found in the Field and Those Used in Laboratory Experiments?" *Environmental Pollution* 211:111–23.
- Robeson, Lloyd M. 2013. "Environmental Stress Cracking: A Review." *Polymer Engineering & Science* 53(3):453–67.
- Rummel, Christoph D., Annika Jahnke, Elena Gorokhova, Dana Kühnel, and Mechthild Schmitt-Jansen. 2017. "Impacts of Biofilm Formation on the Fate and Potential Effects of Microplastic in the Aquatic Environment." *Environmental Science & Technology Letters* 4(7):258–67.
- Schiffmann, Kirsten Ingolf. 2011. "Determination of Fracture Toughness of Bulk Materials and Thin Films by Nanoindentation: Comparison of Different Models." *Philosophical Magazine* 91(7–9):1163–78.
- Šindelář, P., E. Nezbedová, P. Šimková, Z. Buráň, and P. Bohatý. 2005. "Effect of Structural Parameters on Rapid Crack Propagation and Slow Crack Growth in High Density Polyethylene Pipeline Materials." *Plastics, Rubber and Composites* 34(7):329–33.
- Truesdale, G. A., A. L. Downing, and G. F. Lowden. 2007. "The Solubility of Oxygen in Pure Water and Sea-Water." *Journal of Applied Chemistry* 5(2):53–62.
- Xiong, Jian, Kai Ni, Xia Liao, Jingjun Zhu, Zhu An, Qi Yang, Yajiang Huang, and Guangxian Li. 2016. "Investigation of Chemo-Crystallization and Free Volume Changes of High-Density Polyethylene Weathered in a Subtropical Humid Zone." *Polymer International* 65(12):1474–81.
- Yakimets, Iryna, Dawei Lai, and Michèle Guigon. 2004. "Effect of Photo-Oxidation Cracks on Behaviour of Thick Polypropylene Samples." *Polymer Degradation and Stability* 86(1):59–67.
- Yarema, S. Ya. 1996. "On the Contribution of G. R. Irwin to Fracture Mechanics." *Materials Science* 31(5):617–23.
- Zhang, X. ., S. Elkoun, A. Aji, and M. .. Huneault. 2004. "Oriented Structure and Anisotropy Properties of Polymer Blown Films: HDPE, LLDPE and LDPE." *Polymer* 45(1):217–29.
- Zhang, Yi and P. Y. Ben Jar. 2016. "Characterization of Damage Developm Ent in Semi-Crystalline Polymers." Pp. 121–30 in *Polymer science: research advances, practical applications and educational aspects*, edited by E. A. Méndez-Vilas; A. Solano. Formatex Research Center.

Ressources complémentaires : **Propriétés physico-chimiques du LDPE après un long temps d'irradiation**

Evolution des IC

L'article a clairement mis en évidence qu'après les 60 premiers jours de photodégradation, l'IC du LDPE continuait d'augmenter et pouvait atteindre 5.75. En réalité, l'IC peut atteindre des valeurs beaucoup plus importantes, par exemple un film de LDPE placé dans l'air durant le Test 1 jusqu'à la moitié du Test 2, entre le 02.05.2017 et le 07.01.2019, avait un IC de 11.98.

Evolution du taux de cristallinité

Au même titre que l'IC, le taux de cristallinité d'un film de LDPE irradié dans l'eau durant 207 jours (Test 2) a été mesuré par DSC, ce dernier atteint un taux de cristallinité de 58,68 %, pour un IC de 3.04 ± 0.63 (Figure 13-14).

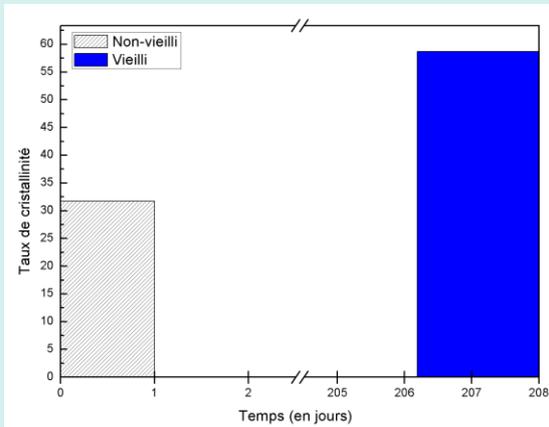


Figure 13 : Histogramme des taux de cristallinité mesurés après 207 jours d'irradiation durant le Test 2.

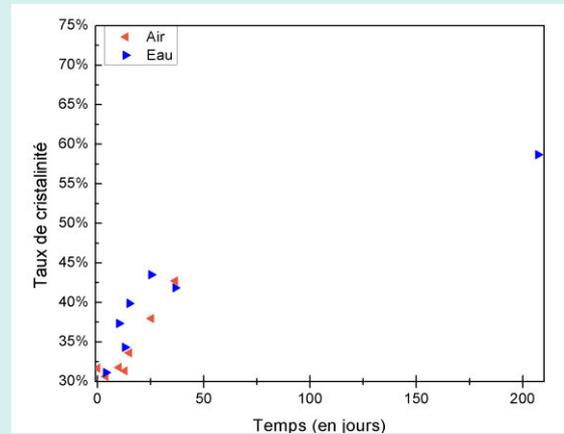


Figure 14 : Evolution des taux de cristallinité des films de LDPE irradiés dans l'air et dans l'eau lors des Test 2 et Test 3.

III.3 - INFLUENCE DE LA STRUCTURE CRISTALLINE SUR LES MÉCANISMES DE FRAGMENTATION

L'influence du milieu environnant et notamment le rôle prépondérant de l'eau sur les mécanismes de fragmentation ont été mis en évidence dans la partie précédente. Cette nouvelle partie se concentrera donc sur ce milieu en particulier, avec comme objectif de poursuivre l'étude des mécanismes de fragmentation, mais plus spécifiquement d'en comprendre les premières étapes c'est-à-dire l'initiation et la propagation des fissures. Pour cela, l'influence de la nature du polymère et l'évolution de ses propriétés physico-chimiques ont été étudiées.

*Dans cette partie qui a été publiée dans le journal *Polymer Degradation and Stability* en octobre 2019, deux polymères (LDPE et PP) présentant des morphologies cristallines différentes ont été préparés avec le même processus de fabrication qui est l'extrusion gonflage. Ils ont ensuite été irradiés durant une centaine de jours (soit une irradiation de $\approx 518000 \text{ KJ/m}^2$), de façon à étudier l'impact de la structure cristalline sur le nombre, la taille et la forme des fragments générés pour les deux types de polymère lors de la fragmentation.*

INFLUENCE OF THE CRYSTALLINE STRUCTURE ON THE FRAGMENTATION OF WEATHERED POLYOLEFINES

F. JULIENNE¹, F. LAGARDE¹, N. DELORME¹

¹ Institut des Molécules et Matériaux du Mans, UMR 6283 CNRS–Le Mans Université, Av. O. Messiaen, 72085 Le Mans cedex 9, France

*corresponding author: nicolas.delorme@univ-lemans.fr, Le Mans Université, Institute of Molecules and Materials of Le Mans – IMMM-UMR-CNRS 6283, 72085 Le Mans Cedex 9, France. Tel: +33 (0)243 832 744

Abstract

Blown-extruded low density polyethylene (LDPE) and polypropylene (PP) films were submitted to accelerated weathering in water in order to identify their fragmentation mechanism and to compare the fragments number, size and shapes generated for long irradiation time. The study of the chemical modification during weathering was performed by following the progressive oxidation (FTIR, contact angle), increase of crystallinity (DSC) and surface rigidity (AFM) for the two polymers. It was demonstrated that although the kinetics of degradation is faster for PP than for LDPE films, the same fracture mechanism namely slow crack propagation is observed for both polymers. The analysis of the cracks structures on the surface of the films by AFM indicates that the crack initiation and propagation strongly depends on the crystalline morphology of the polymer. Indeed, for both material cracks propagation mainly occurs in the direction perpendicular to the extrusion direction explaining the elongated shape observed for the LDPE fragments. However, for PP film, the presence of spherulite structures induced the initiation of cracks in other directions (between the lamellae) leading to the formation of an increased number of fragments significantly smaller and with non-elongated shape compared to LDPE. To our knowledge this study is the first to directly link the size, shape distributions of plastics fragments to the crystalline morphology of the weathered polymers. These results point out the importance of taking into account the crystalline morphology to predict plastic fate in the environment.

Introduction

Due to their many interesting properties and low production costs, plastics are extremely popular materials. Unfortunately, their end of life is poorly managed at the moment and this material constitutes today one of the main environmental pollutants. As shown in a recent study¹, since the fifties almost 8300 million metric tons of virgin plastics have been produced. As of 2015 only, approximately 6300Mt of plastic waste had been generated and 79% was accumulated in landfills or the natural environment. Apart from the aesthetic nature of marine litter pollution, it has also been reported to be the cause of injuries and other health concerns besides adverse economic and social impacts. It is known that plastic items gradually degrade into smaller pieces (meso-, micro- or even nanoplastics) through a combination of photo-degradation, thermal-degradation, mechanical erosion and the possible action of fungi or bacteria.² Microplastics with sizes < 1mm are the most dominant type of plastics found in marine environments and are usually made of polyethylene or polypropylene.¹

Because fragmentation of polymeric material is a ubiquitous process present in many natural and

technological processes, there is a body of literature dealing with fracture and fragmentation processes.³ However, plastic fragmentation in natural ecosystems is not a single event but rather a continuously evolving process taking place in extremely dynamic media. As a consequence, dedicated fundamental research on plastic fragmentation under weathering leading to quantitative predictive tools should be a priority.⁴

Until now most studies have focused on the abundance of microplastics to assess the risks associated with their presence in the environment.⁵ However, these studies do not take into account the highly heterogeneous nature of semi-crystalline polymers at a microscopic scale. Indeed, polymers such polyethylene and polypropylene present a high heterogeneity due to the presence of aggregates of crystal lamellae connected by amorphous regions, these latter consisting of a network of non-extended entangled chains, loops, and tie-molecules.⁶ Very recently, Gaillard et al.⁷ have demonstrated the influence of this heterogeneity on the enzymatic erosion kinetic of biodegradable semi-crystalline polymers.

In a previous work we have shown that the fracture of weathered polyethylene films in air or in water media follow a crack propagation mechanism.⁸ Since crack propagation is known to occur preferentially in the amorphous region,³ it seems clear that the fracture of polymer and the shape and number of fragments will strongly

depend on the crystalline morphology of the polymer. In this paper we study the fragmentation mechanism of “additives free” LDPE and PP films weathered in water and try to link the shape, number and size of the fragments to the crystalline morphology of the initial polymer.

2. Materials and methods

Low density polyethylene (LDPE) and polypropylene (PP) 20 to 26 µm thick films were obtained by a blow-extrusion process using manufactured pellets (Alcudia PE-003 and HC101BF) that were, respectively, provided with the mention: «does not contain any additives» and «contains no slip, antiblock, antistatic additives or nucleating additives». No additives could be detected either by Thermogravimetric Analysis (TGA). Differential Scanning Calorimetry showed that the LDPE and PP films were semi-crystalline thermoplastics with a glass temperature < -110°C and -10°C, a melting point of 112°C and 164°C, and a degree of crystallinity of 32 % and 42 % respectively.

Accelerated weathering conditions

Ethanol rinsed and dried films were placed in quartz jars containing Milli-Q water. To reproduce sunlight exposure, the jars were placed in a XLS+ chamber equipped with a xenon lamp. The weathering conditions were fixed following the ISO 4892-2 standard. The average irradiation intensity was 60 W/m² equivalents to an irradiation dose of 216 kJ/m² for 1 hour, and a temperature always between 30 and 44°C.

In order to improve the repeatability of the results, several tests have been done. For each test, PP and LDPE films have undergone exactly the same irradiation time (i.e. the same irradiation dose) and under the same conditions (i.e. temperature, humidity ...). Table 1 indicates the irradiation conditions for each test.

Table 1 : Weathering conditions for each test.

TEST NAME	FILM'S NATURE	DATE	TEMPERATURE VARIATION DURING THE TEST (IN °C)
TEST 1	LDPE	May 2017 to July 2017	36 - 44°C
TEST 2	LDPE and PP	November 2017 to May 2018	30 - 36°C
TEST 3	LDPE and PP	October 2018 to March 2019	30 - 41 °C
TEST 4	PP	May 2019	30 - 42°C

Chemical modification monitoring

FTIR spectra were acquired using a Fourier transform infrared microscopy system (µFT-IR ; Spotlight 200i FT-IR microscopy system, PerkinElmer) in transmission mode. For each film, three measurements were done randomly on the film using the microscope with an aperture of 100 x 100 µm. Measurements were realized with 32 accumulations ranging from 4000 to 600 cm⁻¹. The spectra were then baseline corrected with the software “Spectrum”.

An oxidative index was calculated as the ratio of integrated intensities for different wavelength to evaluate the oxidation as follow $CI = \frac{I_{1560-1970}}{I_{1450-1540}}$ for

PE and $CI = \frac{I_{1560-1970}}{I_{2700-2750}}$ for PP.

For water contact angles measurements, a clear distinction was made between the top face (toward the lamp) and the bottom face (toward the beaker). After film fragmentation no measurements were done since it was not possible anymore to identify the top and the

bottom faces. At least four drops were deposited on at least two representative samples, these 16 measurements were averaged. Before plotting the results, an estimate of the uncertainties for each average point was calculated using the formula

$$= \bar{x} \mp t \frac{\sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}}{\sqrt{N}} = \bar{x} \mp t \frac{\sigma}{\sqrt{N}},$$

with \bar{x} the arithmetic average N the number of measurements, σ the standard deviation and t the Student's coefficient depending on N and the confidence level (chosen in this study to be 95%).

Atomic Force Microscopy (Agilent 5500AFM) was used to measure the surface topography in ambient condition using intermittent contact mode (nominal tip stiffness=4 N/m). Surface rigidity of the films were measured by performing force-distance measurements (more than 1000 curves/sample) in contact mode (calculated tip stiffness=43 N/m). Extraction of the elastic moduli were conducted following the procedure developed by Oliver and Pharr, using the following equation:⁸ $E = \frac{S\sqrt{\pi}}{2\sqrt{A}(1-\nu^2)}$ where S is the experimentally measured stiffness of the very beginning region of the unloading curve, A is the projected area of contact between the indenter and the sample at the corresponding deformation, and ν is the Poisson ration (0,4 for both polymers).⁹ The projected contact area A between the indenter

and the sample was estimated from the surface area of the AFM tip which was determined by blind reconstruction.¹⁰

Determination of fragments size, shape and numbers

After fragmentation, the vials containing the LDPE and PP fragments in water were placed between a polarizer and a circular analyzer to take a picture. Polarized light device facilitates the observation of oriented polymer films directly in their environment, without having to manipulate the fragments. The device can clearly image objects down to a size of 50 μm . Images were processed using Gwyddion software, giving access to the number, the size and the position of the objects.

After visualizing the shape of the fragments obtained in this study (fragments of irregular shapes close to a rectangle), it was necessary to quantify to what extent the studied object moved away from a square shape. In this work, it was decided to use a shape factor defined as $F_{\text{shape}} = \frac{L_{\text{max}}}{L_{\text{min}}}$ with L_{max} the maximum length and L_{min} the length taken in a direction perpendicular to L_{max} .¹¹ As shown in *Figure 1*, when $F_{\text{shape}} = 1$ the fragment has a square or round shape, because $L_{\text{max}} = L_{\text{min}}$, and the more $F_{\text{shape}} > 1$ the more the fragment is defined by an elongated rectangle.

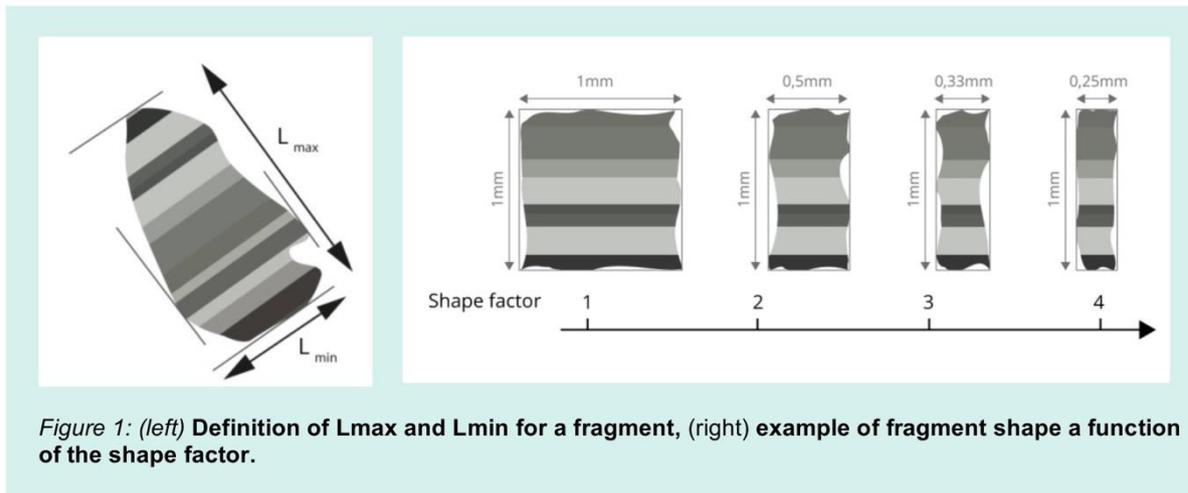


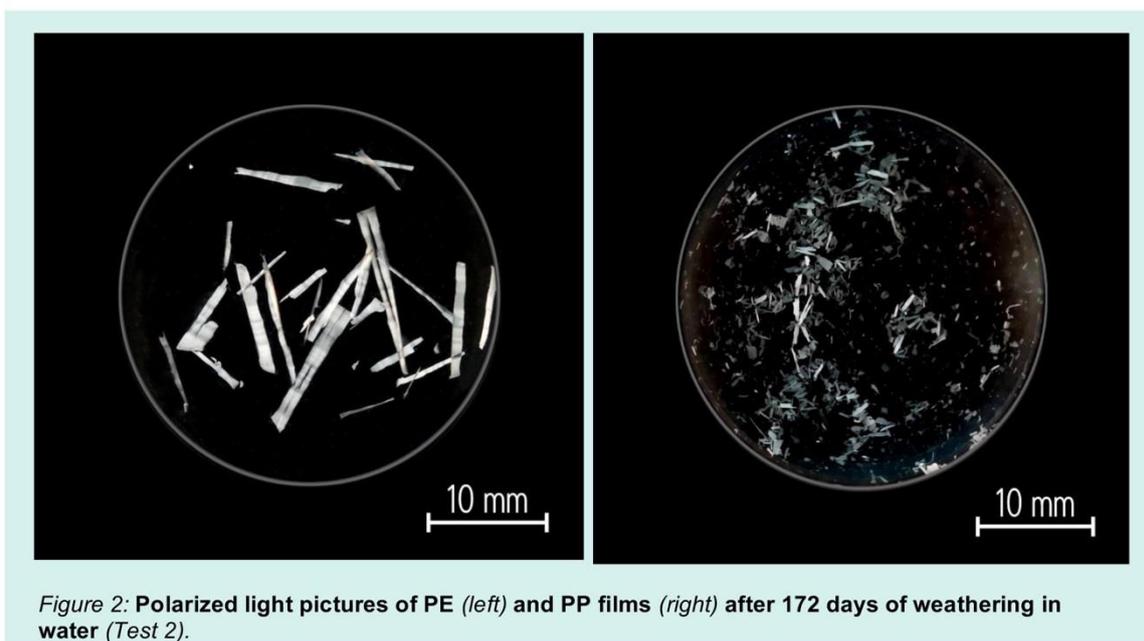
Figure 1: (left) Definition of L_{max} and L_{min} for a fragment, (right) example of fragment shape a function of the shape factor.

3. Results and discussion

3.1. PE and PP fragmentation

Whereas the LDPE and PP films have similar properties in term of thickness, semi-crystalline nature and fabrication process, the two polymers did not fragment with the same kinetics under accelerated weathering. Indeed, after several tests under the same weathering conditions, LDPE fragmentation onset is always greater than 30 days ($\approx 155500 \text{ kJ/m}^2$) while those of the PP was systematically less than 13 days ($\approx 67392 \text{ kJ/m}^2$). In addition, *Figure 2*

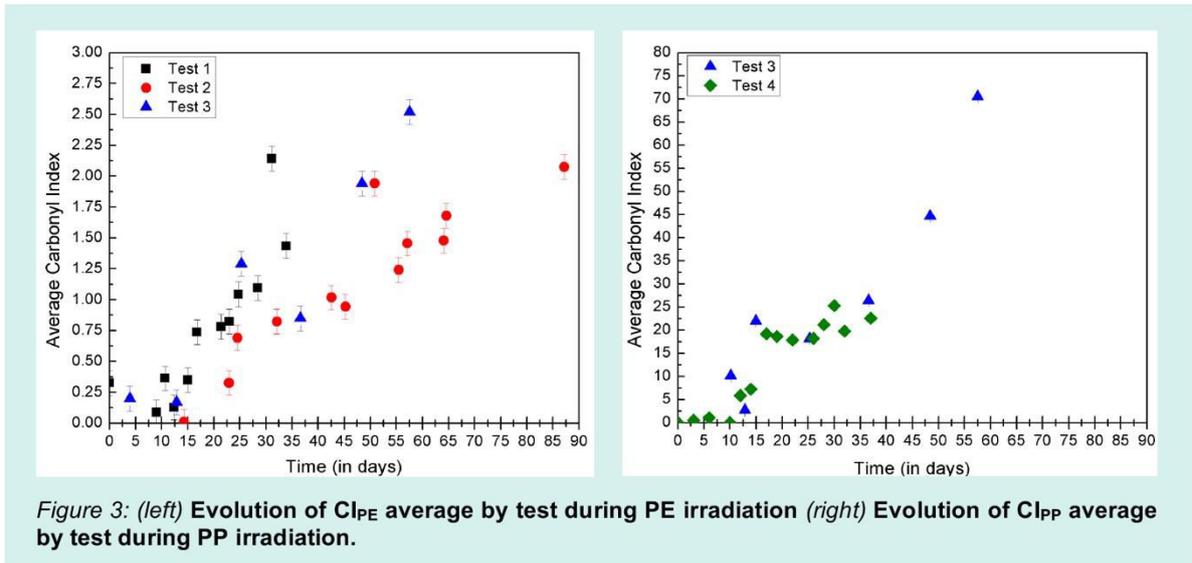
shows that for the same weathering conditions (i.e. 172 days) the number of produced fragments as well as their shapes differ greatly for the two polymers. Indeed, the number of fragments is 15 times higher for PP than for PE. Moreover, whereas PE fragments have an elongated shape (average $F_{\text{shape}}=9,6 \pm 1,9$), PP fragments are smaller and present more regular shapes (average $F_{\text{shape}}=2,8 \pm 0,2$).



3.2. Chemical modification induced by the weathering

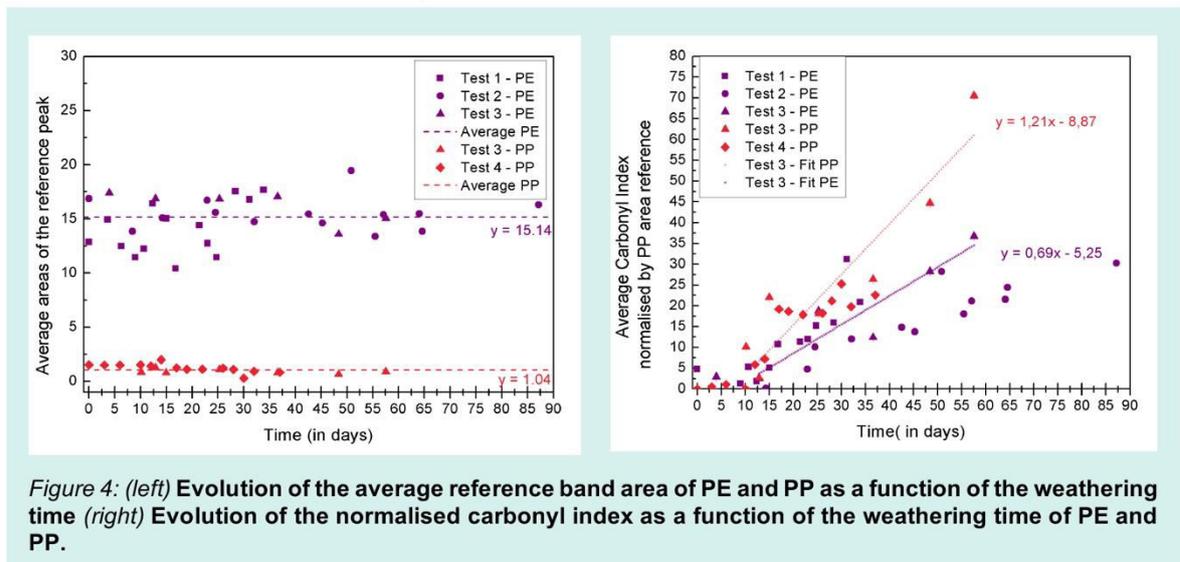
From the analysis of the fragments number, shape and size it seems that the polymer nature influences the fragmentation process. It is known that fragmentation occurs because of a higher fragility of the material caused by the combined action of light, temperature and medium. Indeed, accelerated weathering leads to the formation of free radicals, which may combine with oxygen at the surface of the films and form peroxides and hydroperoxides. Then reactions of oxidative degradation occur and alkanes, alkenes, ketones, aldehydes, alcohols, carboxylic acids, keto-acids, linear esters and lactones are formed.¹² Some branching and crosslinking reactions may also occur.^{13,14} In order to follow the modification induced by the photodegradation, the oxidation of the films

were monitored by FTIR in transmission mode during the weathering. The Carbonyl Index (CI) of at least 2 fragments from the same test at the same date were averaged and are shown in *Figure 3*. The relative dispersion of the data from one test to another is due to the definition of the CI which is based on area ratios whose boundary delineation is sensitive to the conditions in which the spectra were made. Despite this relative data dispersion, it can be seen that the evolution of CI is similar for both polymers. Indeed, CIs of both films are close to zero during the first 12 days and then an increase is observed as a function of the weathering time. These results are consistent with the work of Shimizuee et al on polypropylene weathering.¹⁵



Although the same trend of evolution can be observed for the two polymers, it is not possible to compare their respective CI absolute values because the reference peaks are different $I_{1450-1540}$ and $I_{2700-2750}$ for PE and PP respectively. However, as shown on Figure 4 for both polymers, the area of the reference band was unchanged during the experiment (15.14 ± 0.66 a.u. for the PE and 1.04 ± 0.10 a.u. for the PP). In order to compare the CI values of the two polymers we propose to normalize the CI_{PE} data by using the following relation: $CI_{PE_{norm}} = (CI_{PE} \cdot 15,14) \cdot \frac{1}{1,04}$.

On Figure 4, CI_{PE_{norm}} and CI_{PP} are plotted as a function of the weathering duration. Since PE and PP films of Test 3 have undergone the same experimental conditions, linear regressions were made on this test to compare the oxidation kinetics. It was observed that the oxidation of PP measured by FTIR is approximately 1,75 times faster than the one of PE. This is in agreement with previous studies demonstrating that the presence of the methyl group on PP chains increases the possibility to induce chemical modification in comparison to PE.¹⁶



For both polymers, before 13 days no oxidation is observed (i.e. CI=0) by FTIR. In order to investigate the first step of the oxidation process, water contact angles measurements were used. Indeed this method is known to be highly sensitive to surface chemical modification.¹⁷

One has to note that because of a lower density PE and PP films float on water. As a consequence, during the weathering they have a surface directly in contact with water (bottom surface) and a surface (top surface) in contact with air. As shown by Figure 5, the water contact angle measured on the surface in contact with water decreases faster than the top surface which is nevertheless closer to the irradiation

source. This unexpected result may be explained by the difference of hydrophilicity between the introduced polar groups and air. Indeed, it is known that the introduction of polar groups on the surface of hydrophobic polymer in contact with air can lead to a reorientation of the polar groups toward the bulk material.¹⁸ This can explain why although photo-oxidation is occurring the decrease of the water contact angle is limited for the top surfaces in contact with air. In water, this phenomenon cannot occur and the hydrophilicity of the surface (i.e. decrease of the contact angle) will increase until surface saturation with polar groups is reached.

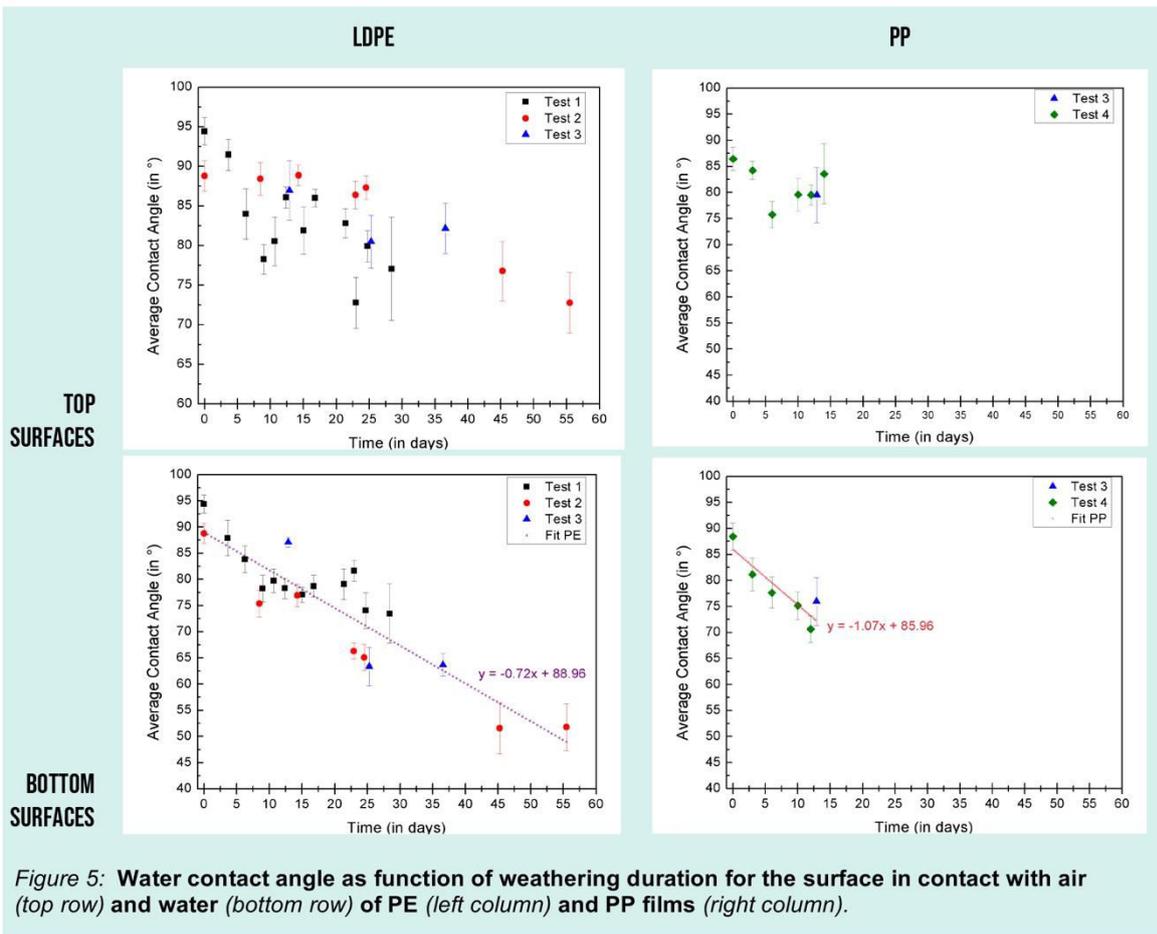


Figure 5: Water contact angle as function of weathering duration for the surface in contact with air (top row) and water (bottom row) of PE (left column) and PP films (right column).

If we assume that the decrease of the water contact angle is proportional to the amount of introduced polar function, the slopes of the different tests could be related to the kinetics of oxidation. By performing linear regression fitting we measured a slope of $-0,7^\circ/\text{day}$ and $-1,1^\circ/\text{day}$ for LDPE and PP respectively. As a consequence, the kinetic of oxidation is 1,5 faster for PP than for LDPE. It is interesting

to note that we obtained a value close to the value measured (i.e. 1,75) with FTIR. These results clearly indicate that in our case the oxidation of PE and PP is a process which starts from the first days of the accelerated weathering. In addition, they show that opposite to FTIR, water contact angle measurement is an efficient method to follow the first stage of the oxidation of weathered polymers.

Photo-degradation of semi-crystalline polyolefins is known to lead to chain splitting and rearranging preferentially in the amorphous zones.¹⁴ These rearrangements can lead to recrystallization phenomena and then to an increase of the degree of crystallinity. The degrees of crystallinity of our samples were measured by differential scanning calorimetry (DSC). It can be observed from *Figure 6* that the crystallinity degree increases after the first days

of irradiation and then stabilizes. Whereas it has been shown previously that PP oxidized faster than PE, *Figure 6* indicates that the ratio of crystallinity rates of PP and PE films remains constant ($1,38 \pm 0.17$) with the irradiation time. As a consequence, no difference could be seen in terms of kinetics of recrystallization for both polymers.

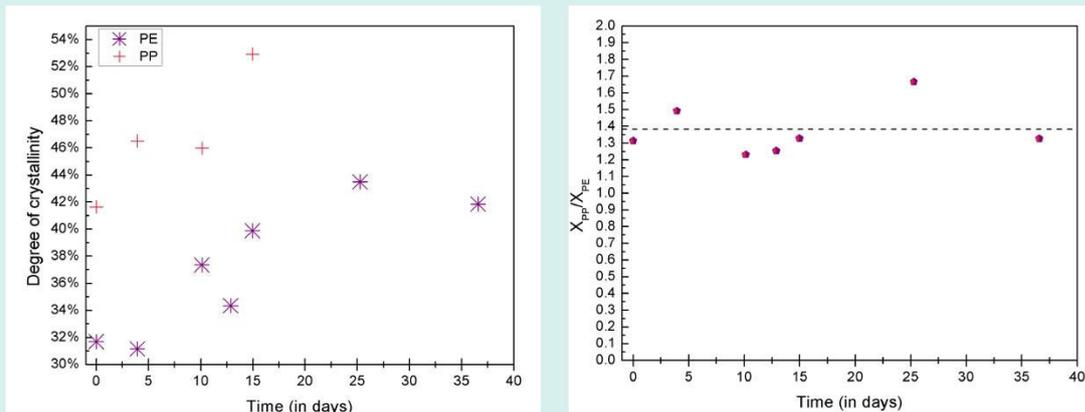


Figure 6: (left) Evolution of crystallinity degree as a function of the weathering time. (right) Evolution of the ratio between crystallinity degree of PP films and PE as function of the weathering time.

It has just been shown that chemical modification induced by the weathering is faster for PP than for PE. As a consequence, it can be expected that chain breakage and accumulated stress will be higher for PP sample than for PE for the same weathering duration. This could be a reason to explain why PP gets fragmented before PE (<13 days for PP and >30 days for PE). In a previous study, it has been shown that the fragmentation mechanism of LDPE is mainly governed by the mechanical properties of the surface.⁸ Indeed, during weathering an increase of the surface rigidity is observed and if this rigidity is too high (as observed when LDPE is weathered in air) micro-cracks cannot propagate. This leads to a catastrophic failure when too much mechanical stress is accumulated into the film. Water by limiting the increase of surface rigidity acts as a crack facilitator which leads to a slow crack propagation mechanism of failure.⁸

As depicted in *Figure 7*, after 172 days of weathering in water an increase of the surface modulus of LDPE and a decrease for PP is observed. Increase of surface modulus due to chains rearrangements have already been observed for LDPE and PP films weathering in air. The observed decrease of surface rigidity for PP indicates that because of the presence of

water chain rearrangement leading to rigidity increase in surface is more difficult for PP than for PE.

In both case, the surface elastic moduli remain below 0,7 GPa which is characteristic of a relatively low rigidity of the polymer surface. As an example, modulus close to 5 GPa were measured for LDPE weathered in air for the same duration which fragment following a catastrophic failure mode (if an external constraint is applied).⁸ As a consequence, in water slow crack propagation mechanism will be favored for both polymers. According to Griffith's theory, as the modulus increases, it becomes much more difficult for the cracks to propagate but also to be initiated. In the case of a slow fracturing process as crack propagation, the rigidity thus slows down the progression of the cracks. The importance of hardening being a little more significant in the case of the PP, it may partly explain why the emergence of cracks and the fragmentation are faster than for PE.

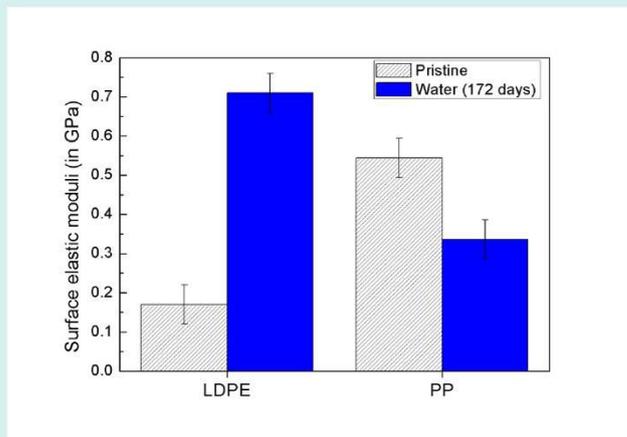


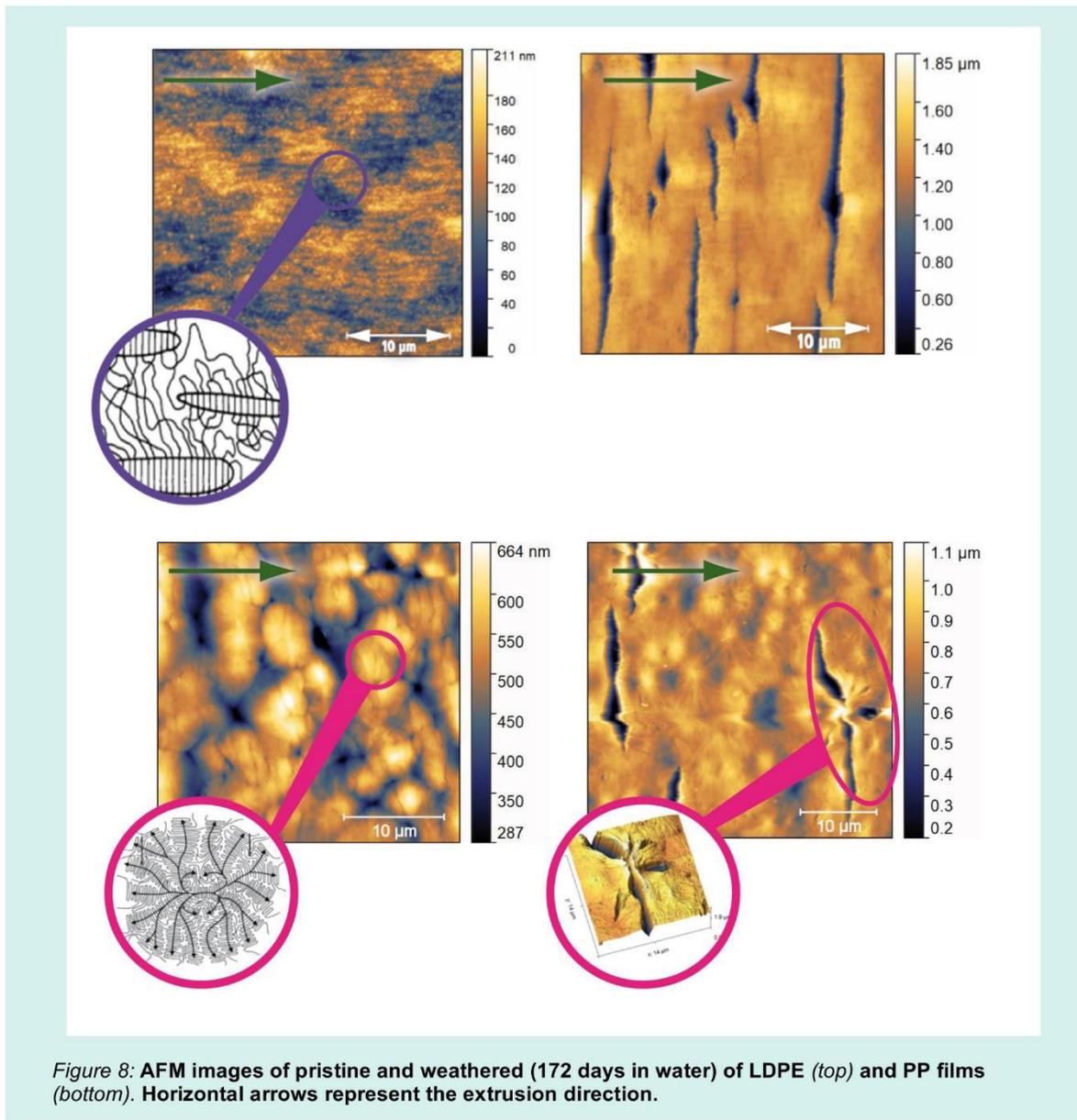
Figure 7: Evolution of the surface elastic moduli of PE and PP films after 172 days of weathering in water.

3.2. Crack propagation

Since it is known that cracks appear and progress more easily in the amorphous region than in the crystalline regions, to explain the difference in term of shape and number of fragments, the difference of crystalline morphology between the two materials must be examined. As shown by the AFM topography images of *Figure 8*, despite an identical fabrication process (i.e. blown-extrusion), LDPE and PP have clearly different morphologies. LDPE films have a very smooth surface (Root Mean Square roughness (RMS) value = 40 nm), where linear structures perpendicular to the extrusion direction can be seen. These structures correspond to the crystallite alignment caused by the extrusion process.¹⁹ As a consequence LDPE samples do not present any spherulitic structures.

After weathering, micro-cracks oriented perpendicular to the extrusion lines direction can be observed. This orientation is caused by the orientation of the crystalline part favouring the propagation in the direction perpendicular to the extrusion direction.²⁰

By contrast, pristine PP films are rougher (RMS value = 75 nm) and present rounded structures known as spherulites (*Figure 9*).²¹ Within a spherulite, the crystals radially fill a large portion of the available space, the remainder of which may be voids or amorphous material. Like PE, the cracks seem to preferentially propagate in a direction perpendicular to the extrusion lines however cracks with random orientation are also present. As shown on *Figure 9*, these cracks mainly propagate radially from the centre of the spherulite in the amorphous region present between the crystalline lamellae.²²⁻²⁴

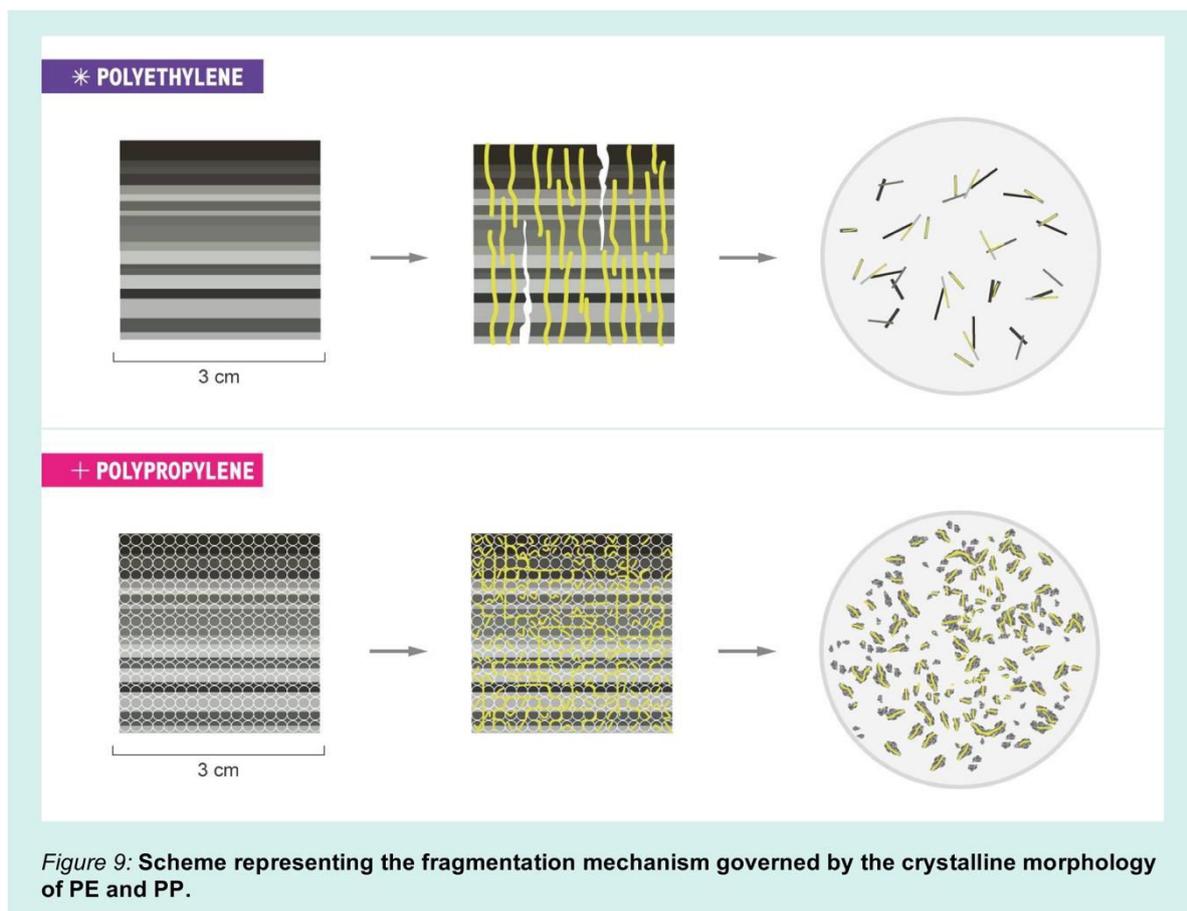


3.3. Fragmentation mechanism

From this study it can now be proposed a fragmentation mechanism illustrated by *Figure 9*. Under the combined action of visible light and temperature, oxidation, chain scission, cross-linking and rearrangement create defects (preferentially in amorphous region) where cracks can initiate. For LDPE and PP because of the crystallite orientation caused by the blown-extrusion process cracks will propagate perpendicularly to the extrusion direction. For PP only, the presence of amorphous regions inside the spherulite allows the initiation and propagation of cracks in other directions. The propagation of these cracks and their merging

will lead to the film fragmentation. For LDPE, because of the orientation of the cracks, films will fragment into a relative low number of elongated structures (i.e. high F_{shape}) as it was observed in *Figure 1*. Since for PP, crack merging is possible between the cracks oriented perpendicularly to the extrusion direction and the cracks originating from the spherulites, PP fragments will be smaller and less elongated than for LDPE.

As a conclusion, fragments shape, size and number are mainly governed by the original crystalline morphology and not only by the nature of the polymer.



Conclusion

In this work the fragmentation mechanism of LDPE and PP films, prepared by blown extrusion, and put under accelerated weathering in water was studied. Under the same weathering conditions, the chemical modification of the material (i.e. oxidation and crystallization) was followed. By combining water contact measurements and FTIR analysis it was demonstrated that the oxidation starts from the first days of weathering and that the oxidation of PP films was 1,49 to 1,75 times faster than for PE. Concerning the increase of crystallinity due to chain rearrangement no difference of kinetics was observed between the two polymers.

Despite close degrees of crystallinity, the two studied polymers exhibited different crystalline structures which led to distinct crack propagation pathways. As a result, we were

able to link the number, size and shape of fragments to their crystalline morphology.

This work is of importance to provide a better understanding of microplastics production and fate in the marine environment. Indeed semi-crystalline polymers are the most common plastic wastes found in the environment. Many studies present data using discrete classifications for sizes, shapes and densities. In this work it has been shown that crystallinity morphology has also a high impact on the fragments distributions. In addition, since crystalline regions are more difficult to fragment, the crystalline morphology may play an important role in the minimum size that can be reached by plastic wastes during their weathering and fragmentation.

Acknowledgements

This work was funded by the French National Research Agency ANR through NANOPLASTICS (ANR-15-CE34-0006-02,) and BASEMAN (ANR-15-JOCE-0001-01) projects. We also would like to thank Nadine Auriault, Roxane Noblat and Anne Leclerc from CTTM (Centre de Tranfert et Technologie du Mans) for their help with extrusion process and Cécile Brault for her help in figure drawing. We would like to acknowledge the spectroscopy platform of IMMM.

- Geyer, R., Jambeck, J. R. & Law, K. L. Production, use, and fate of all plastics ever made. *Science advances* **3**, e1700782 (2017).
- Andrady, A. L. The plastic in microplastics: a review. *Marine Pollution Bulletin* **119**, 12–22 (2017).
- Argon, A. S. The physics of deformation and fracture of polymers. *New York: Cambridge* (2013).
- Filella, M. Questions of size and numbers in environmental research on microplastics: methodological and conceptual aspects. *Environmental Chemistry* **12**, 527–538 (2015).
- Li, J., Liu, H. & Chen, J. P. Microplastics in freshwater systems: A review on occurrence, environmental effects, and methods for microplastics detection. *Water research* **137**, 362–374 (2018).
- Grellmann, W. & Langer, B. *Deformation and fracture behaviour of polymer materials*. (Springer, 2017).
- Gaillard, T., George, M., Gastaldi, E., Nallet, F. & Fabre, P. Experimental and theoretical study of the erosion of semi-crystalline polymers and the subsequent generation of microparticles. *Soft Matter* (2019).
- Julienne, F., Delorme, N. & Lagarde, F. From macroplastics to microplastics: Role of water in the fragmentation of polyethylene. *Chemosphere* 124409 (2019).
- Jee, A.-Y. & Lee, M. Comparative analysis on the nanoindentation of polymers using atomic force microscopy. *Polymer Testing* **29**, 95–99 (2010).
- Ferencz, R., Sanchez, J., Blümich, B. & Herrmann, W. AFM nanoindentation to determine Young's modulus for different EPDM elastomers. *Polymer Testing* **31**, 425–432 (2012).
- Shen, H., Forssberg, E. & Pugh, R. Selective flotation separation of plastics by particle control. *Resources, Conservation and Recycling* **33**, 37–50 (2001).
- Hakkarainen, M. & Albertsson, A.-C. Environmental Degradation of Polyethylene. in *Long Term Properties of Polyolefins* (ed. Albertsson, A.-C.) 177–200 (Springer Berlin Heidelberg, 2004).
- Naddeo, C., Guadagno, L. & Vittoria, V. Photooxidation of spherulene linear low-density polyethylene films subjected to environmental weathering. 1. Changes in mechanical properties. *Polymer degradation and stability* **85**, 1009–1013 (2004).
- Craig, I., White, J., Shyichuk, A. & Syrotynska, I. Photo-induced scission and crosslinking in LDPE, LLDPE, and HDPE. *Polymer Engineering & Science* **45**, 579–587 (2005).
- Shimizu, K., Tokuta, Y., Oishi, A., Kuriyama, T. & Kunioka, M. Weatherability of polypropylene by accelerated weathering tests and outdoor exposure tests in Japan. *Journal of Polymers* **2016**, (2016).
- Ojeda, T. *et al.* Degradability of linear polyolefins under natural weathering. *Polymer degradation and stability* **96**, 703–707 (2011).
- Marmur, A. Soft contact: measurement and interpretation of contact angles. *Soft Matter* **2**, 12–17 (2006).
- Behnisch, J., Holländer, A. & Zimmermann, H. Factors influencing the hydrophobic recovery of oxygen-plasma-treated polyethylene. *Surface and Coatings Technology* **59**, 356–358 (1993).
- Aggarwal, S. L., Tilley, G. P. & Sweeting, O. J. Orientation in extruded polyethylene films. *Journal of Applied Polymer Science* **1**, 91–100 (1959).
- Fechine, G. & Demarquette, N. Cracking formation on the surface of extruded photodegraded polypropylene plates. *Polymer Engineering & Science* **48**, 365–372 (2008).
- Aboulfaraj, M., G'sell, C., Ulrich, B. & Dahoun, A. In situ observation of the plastic deformation of polypropylene spherulites under uniaxial tension and simple shear in the scanning electron microscope. *Polymer* **36**, 731–742 (1995).
- Thomas, C., Ferreiro, V., Coulon, G. & Seguela, R. In situ AFM investigation of crazing in polybutene spherulites under tensile drawing. *Polymer* **48**, 6041–6048 (2007).
- Pawlak, A., Galeski, A. & Rozanski, A. Cavitation during deformation of semicrystalline polymers. *Progress in polymer science* **39**, 921–958 (2014).
- Inoue, M. Spherulitic crystallization and cracking during heat aging of polypropylene. *Journal of Polymer Science* **55**, 443–450 (1961).

Suivi de l'oxydation par FTIR

Au-delà de 12 jours (soit une irradiation de $\approx 65000 \text{ KJ/m}^2$), les IC du PP dans l'air, représenté *Figure 15*, augmentent quasi-linéairement en fonction du temps de vieillissement. Les coefficients directeurs des pentes des différents Tests sont représentés *Tableau 4*.

Tableau 4 : Evolution de la pente des IC, pour les films de PP après les 12 premiers jours.

	TEST 2	TEST 3	TEST 4
AIR	0,96	1,33	1,40

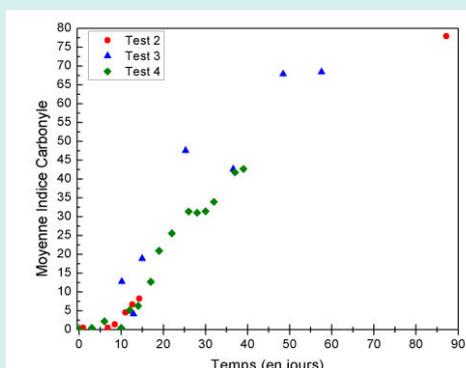


Figure 15 : Evolution des IC moyens des films de PP dans l'air.

Suivi de l'oxydation par AC

Les *Figures 16-17* représentant l'évolution des angles de contact dans l'air, elles confirment une oxydation surfacique identique des deux faces du film durant les premiers jours de l'irradiation, témoignée par une diminution progressive des AC jusqu'à une valeur proche de 75° - 80° , comme pour le LDPE. Les mesures d'AC ayant été stoppées après 15 jours d'irradiation car les films ne peuvent plus être manipulés, il est impossible d'affirmer l'existence d'une stabilisation telle que celle observée avec les films de LDPE, bien que selon le Test 4 cela puisse être envisagé à partir de 10 jours.

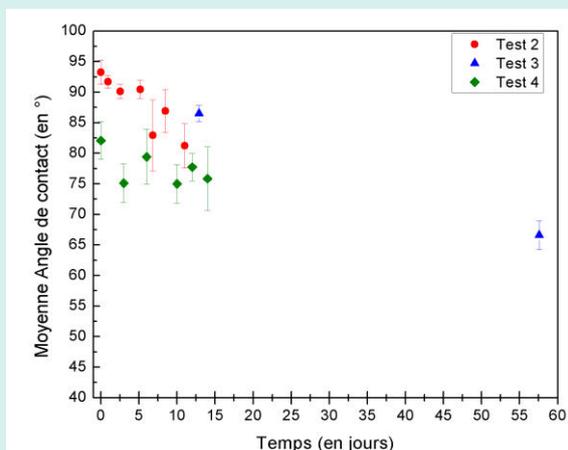


Figure 16 : Evolution de la moyenne des AC par test pour les faces supérieures (coté lampe) des films de PP irradiés dans l'air.

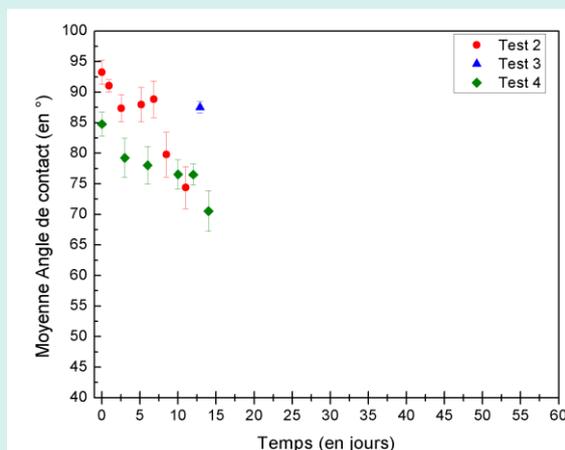


Figure 17 : Evolution de la moyenne des AC par test pour les faces inférieures (coté plateau) des films de PP irradiés dans l'air.

Evolution de la structure

Le taux de cristallinité initial des films de PP est supérieur à celui du LDPE (42% contre 30%). Pour les deux environnements de vieillissement, ce taux augmente dès les premiers jours d'irradiation pour atteindre après 40 jours une valeur supérieure à 52% (*cf. Figure 19*).¹ A l'inverse du LDPE, il est difficile de confirmer l'influence de l'eau sur l'augmentation du taux de cristallinité.

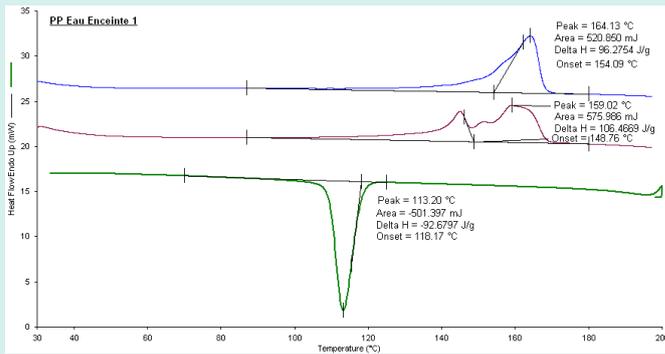


Figure 18 : Exemple de mesures des taux de cristallinité pour le PP.

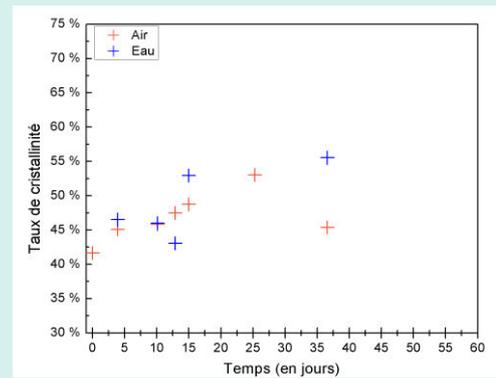


Figure 19 : Evolution des taux de cristallinité des films de PP irradiés dans l'air et dans l'eau lors du Test 3.

Evolution de la morphologie de surface

Comme le montrent les images de microscopie optique *Figure 20*, des fissures, de tailles micrométriques, ayant des formes d'étoiles et de lignes sont observées après 25 jours d'irradiation (soit une irradiation de $\approx 130000 \text{ KJ/m}^2$) dans l'air. Ces fissures sont semblables à celles observées pour des films irradiés dans l'eau. En revanche, la fissuration des films de PP dans l'air est très différente de celle du LDPE. En effet, aucune fissure n'avait été observée lors des 58 premiers jours d'irradiation du LDPE. Ce résultat peut s'expliquer par la plus faible rigidité du PP vieilli (Module élastique de surface de 0,9 GPa) vis-à-vis du LDPE (4,9 GPa) et donc par une plus grande facilité des fissures à se propager.

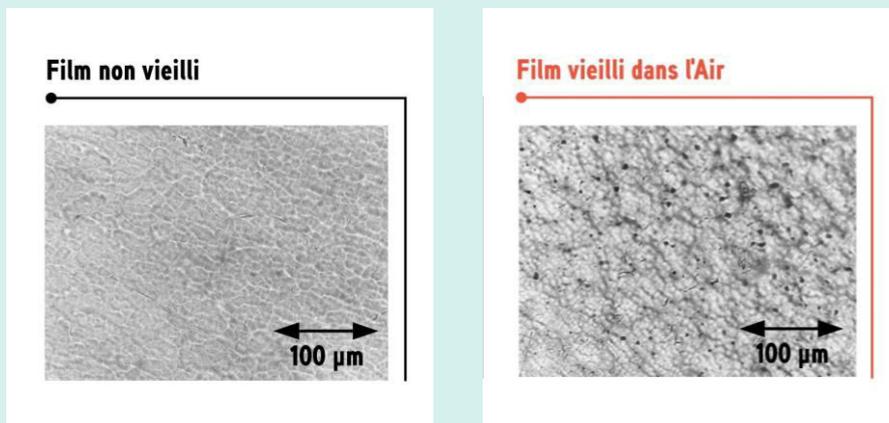


Figure 20 : Image de Microscopie Optique pour un film non vieilli et deux films placés dans l'eau et dans l'air durant 58 jours d'irradiation.

CONCLUSION

Les résultats de ce chapitre apportent des éléments permettant de comprendre l'influence de certains facteurs sur les mécanismes de fragmentation des deux types de plastiques les plus courants : le LDPE et le PP. Afin de simplifier la compréhension des mécanismes de fragmentation, il a été choisi de travailler avec des matériaux sans additif (ou le moins d'additifs possible), préparés sous forme de films par extrusion-soufflage et ayant des épaisseurs contrôlées (voisine de 20 μm). Les effets du vieillissement accéléré sur les modifications chimiques et physiques des deux types de polymères ont pu ainsi être étudiés en utilisant principalement les techniques suivantes : FTIR, Raman, mesure des angles de contact, microscopie optique et AFM. Les principales conclusions de ce travail sont listées ci-dessous. A l'inverse de plusieurs travaux antérieurs,^{13,14} quel que soit le milieu d'étude, aucune période d'induction/incubation (période où aucune modification du matériau n'est observée) n'a été mise en évidence. En effet, pour les deux matériaux que ce soit dans l'air ou dans l'eau, avant 10 jours de vieillissement (soit une irradiation de $\approx 52500 \text{ KJ/m}^2$) les effets de la photodégradation ne sont pas visibles en IR. En revanche, il a été montré en utilisant une technique de caractérisation sensible à l'extrême surface (mesure de l'angle de contact) que la surface du film subissait une oxydation dès les premiers jours. L'existence de la période d'induction serait donc liée uniquement à la sensibilité de la technique de caractérisation utilisée. La mesure des angles de contact est une méthode intéressante pour évaluer les premiers stades de l'oxydation puisqu'il semble que la diminution des angles soit proportionnelle à la quantité d'espèces chimiques introduites lors de l'oxydation. Durant cette période d'oxydation de surface (qui se produit de manière similaire sur les deux faces dans le cas d'un film fin et transparent), l'influence du milieu sur le caractère hydrophile de la surface a été démontrée. En effet, puisque les deux polymères flottent à la surface de l'eau, la face supérieure du film est principalement en contact avec de l'air. Les surfaces en contact direct avec l'eau présentent une hydrophilie plus importante que celle observée pour les surfaces en contact avec l'air. Pour expliquer ce phénomène, la réorientation des groupements polaires due à l'hydrophobicité de l'air a été proposée. Ceci montre qu'il faut lorsqu'on veut caractériser le vieillissement en surface du matériau faire attention à la surface analysée (en contact ou non avec le milieu). Dans les premiers temps du vieillissement ($t < 50$ jours $\approx 260000 \text{ KJ/m}^2$), il n'a pas été noté de différences importantes entre les échantillons vieillis dans l'air et dans l'eau en termes de modifications chimiques. En revanche, il a été montré que pour un même milieu, le PP s'oxydait plus rapidement que le LDPE (entre 1,5 et 1,75 fois plus rapide). Cette observation s'explique probablement par la plus grande stabilité des radicaux formés (tertiaires) lors de la photodégradation du PP. La variation du taux de cristallinité semble au contraire être du même ordre de grandeur pour les deux matériaux.¹⁵

Pour des temps de vieillissement plus longs, des mesures des propriétés mécaniques de surface par AFM ont permis de mettre en évidence pour le LDPE et le PP, l'importance de l'eau qui limite l'augmentation de la rigidité de surface et facilite donc la propagation des microfissures qui conduisent à la fragmentation des films. Pour les films dans l'eau, le mécanisme de fragmentation est un mécanisme de propagation lente de fissures (slow crack propagation). Pour les films dans l'air, l'augmentation de la rigidité de surface empêche la propagation des fissures. En conséquence, la contrainte induite ne peut être relâchée que par l'enroulement du film dans la direction de la contrainte maximale, qui est dans notre cas la direction d'extrusion. Lorsqu'une contrainte externe faible est alors imposée au film vieilli, une rupture catastrophique du film se produit, indépendamment des lignes d'extrusions. Une contrainte mécanique est nécessaire pour observer un phénomène de fragmentation, ce qui confirme qu'en environnement réel, aucune rupture puisse être constatée sans qu'un léger stress mécanique tels que les vents, le mouvement du sable ou l'action des vagues soit appliquée.¹⁶

Dans les deux conditions de vieillissement, la fissuration des polymères ne semble pas corrélée au niveau d'oxydation. En effet, malgré une oxydation plus faible des plastiques vieillis dans l'eau, c'est le seul milieu dans lequel la fragmentation a pu être observée. L'IC n'est donc pas le seul facteur à prendre en compte lors d'une étude de fragmentation des plastiques. Le processus de fabrication est également important car pour le LDPE extrudé, l'orientation des chaînes polymères influe sur la direction de propagation des fissures (perpendiculaire à la direction d'extrusion).

FRAGMENTATION DES POLYMÈRES EN ENVIRONNEMENT AQUEUX

L'influence significative de l'environnement et de la morphologie initiale des polymères sur leurs cinétiques de vieillissement et leurs mécanismes de fissuration a été mise en évidence au chapitre précédent. L'altération par photovieillissement accompagnée d'un stress mécanique (même léger) conduit aux fragmentations successives des polymères en morceaux de plus en plus petits et abondants, qui théoriquement devraient finir par se minéraliser. Cette fragmentation rend l'ingestion des plastiques possible pour des tailles très diverses d'organismes, dont ceux situés à la base de la chaîne alimentaire et favorise le relargage de produits toxiques comme les additifs, ajoutés lors de leur formulation (anti-feu, antioxydant...). Les produits de tailles nanométriques seraient par conséquent un réel problème écologique, d'où la nécessité d'études modèles pour déterminer leurs quantités et leurs tailles. Malheureusement, la taille ultime des fragments de polymères pouvant être générés lors de la fragmentation n'est pas vraiment connue, ce qui pose la question de la présence éventuelle de grandes quantités de nanoplastiques dans l'environnement.¹ De plus, certaines études tendent à annoncer un déficit des microplastiques (< 1 mm) dans la distribution de tailles des déchets plastiques collectés en milieu marin.²

Il est particulièrement difficile de surveiller le phénomène de fragmentation en environnement réel (nombreux facteurs à prendre en compte, perte des échantillons...), les études en laboratoire peuvent donc aider pour obtenir des données plus précises et tenter de comprendre la rareté des fragments au bas de la distribution de taille. Il pourrait être supposé que cette dernière est due à :

- une nanofragmentation brutale des particules de tailles millimétriques qui deviennent alors difficile à collecter et à détecter avec les protocoles analytiques actuels.
- un ralentissement de la fragmentation en dessous d'une certaine taille comme proposé par certains modèles mécanique statistique.³

Cette étude débutera donc en effectuant une photodégradation artificielle à long terme des films de LDPE et de PP en laboratoire dans le but d'observer les premières étapes de la fragmentation en milieu aqueux, mais également afin de suivre les évolutions en tailles, nombres et formes des fragments générés au cours des étapes successives de fragmentation sous irradiation. Les verrous expérimentaux de cette nouvelle thématique, contraindront dans une seconde partie à mettre en place un protocole spécifique afin de rechercher et quantifier la présence de fragments de tailles inférieures au micromètre en milieu abiotique.

IV.1 - EVOLUTION DES DISTRIBUTIONS EN FORME ET EN TAILLE DES FRAGMENTS GÉNÉRÉS

Le chapitre précédent a permis d'identifier l'influence de paramètres susceptibles de modifier les voies de fragmentation des polymères comme les conditions environnementales dans lesquelles ils vieillissent et leur nature ou leur structure. En effet, il a été clairement mis en évidence un rôle important de la structure cristalline sur la distribution en taille des fragments produits lors des premiers temps de la fragmentation. Cette nouvelle partie se focalisera donc sur l'étude de l'évolution en tailles, nombres et formes de ces fragments durant l'irradiation, afin de vérifier si un tel mécanisme peut mener à une taille ultime de fragments générés.

Dans cette partie présentée sous forme de lettre, en cours de rédaction, des films de LDPE et PP ont été photodégradés et un suivi des transformations des fragments vers les petites tailles, causé par le mécanisme de fragmentation a été effectué directement dans le milieu de vieillissement. En effet, toutes extractions et/ou manipulations a pour conséquence de provoquer l'apparition de contraintes non désirées modifiant à plus long terme les distributions obtenues. Pour ce faire, un protocole d'analyse d'images et de comptage statistique a été mis en place.

FIRST INSIGHTS: EVOLUTION OF SHAPE, DIMENSION AND NUMBER OF GENERATED FRAGMENTS DURING ABIOTIC FRAGMENTATION OF LDPE AND PP

F. JULIENNE¹, N. DELORME¹, F. LAGARDE¹

¹ Institut des Molécules et Matériaux du Mans, UMR 6283 CNRS–Le Mans Université, Av. O. Messiaen, 72085 Le Mans cedex 9, France

Abstract

The propagation of cracks on both sides of the material causes its fragmentation. In order to compare the evolution of fragments in number, size and shape, two model polymers with different crystalline structures were blown-extruded and then aged under solar radiation. It has been observed, that PP films fragment faster and form smaller fragments than LDPE films which form elongated fragments. As a consequence, for the same irradiation time the number of PP fragments is much higher than that of LDPE. The enumerations as well as the size measurements were done using an image processing protocol avoiding any manipulations of the fragments which could modify the results. It was demonstrated that during irradiation the LDPE and PP shape factor generated remain constant. The larger size of the fragments is important for environmental studies, and it has been shown for both polymers that this larger dimension decreases during fragmentation, with faster kinetics for PP. Early evidence suggests that decreasing fragment size decreases the efficiency of the fragmentation mechanism. These results point out the difficulty of setting up distributions in sizes, number, shape of fragments.

Introduction

The sources of plastic waste at sea are multiple: the wind causes their flight from landfills; the industries sometimes reject them directly; those of our daily flow in our sewers ... The quantity of plastics rejected at sea could be estimated but they do not correspond to the quantities that are found in the aquatic environment. Among other questions raised by the presence of plastics in our environment, one of them is very simple: where are the missing plastics? They can be ingested by various living organisms, sediment when small organisms settle on them or break down in smaller fragments that cannot be sampled anymore. The fragmentation is worrying since it is associated with the release of additives from the polymer matrix and some of these additives are known to be toxic. In addition, fragmentation produces particles of various sizes, which can impact the whole food chain.

At first, due to the high absorption coefficients of polymers, solar radiation penetrates a thin surface layer of the polymer. In presence of oxygen, there is oxidation which leads to morphological changes,¹ this localization of the degradation leads to surface cracking.² Then these cracks make the interior of the plastic material vulnerable for additional degradation.³ Thus the older a material is and the more its loss the mechanical integrity will be, leading to an advanced embrittlement and to its fragmentation. It has been demonstrated in a previous study⁴ that the environment but also

the process for manufacturing a polymer film was very important, since it induced a preferential orientation of the polymer chains. This difference in morphology between the two polyolefins influences the number and the direction of cracks propagation. Indeed, a larger number of small size fragments with almost square shapes has been observed for PP which is totally different in the case of LDPE (straw shape, lower fragment number ...).

To try to model the size distribution of plastic fragments in the environment, Cozar et al.⁵ worked on several thousand fragments sampled from the sea surface. On the basis of a constant entry of plastics into the oceans and that the fragments are generated by the fragmentation of a plastic object conform to a fractal process, the abundance of fragments according to their size should follow a law of power whose exponent would be equal to the spatial size of the plastic objects. The modeled size distribution in abundance was found to be similar to that sampled, but only for size classes greater than 5 mm. Below this size, the size distribution in abundance differs from the one predicted by the model, and the gap becomes even larger for sizes smaller than 1 mm. Other studies based on global circulation models have also mentioned a lack of floating microplastic debris at the surface of the oceans.⁶

Besides their size, it has been shown by Ter Halle et al.⁷ that the nanoplastics collected in the North Atlantic subtropical gyre are

principally comprised of a combination of PE, PS, PVC and PET. Surprisingly, they found that small microplastics sampled (< 1 mm) in the same area were made of the same plastics, whereas large microplastics (1-5 mm) consisted mainly of PE. These results suggest that PE is the most persistent polymer in marine environments, other polymers degrading maybe more rapidly and accumulating at micro and perhaps nanoscales.

Size distribution analysis is a useful tool for studying marine plastic pollution. Nevertheless, the importance of fragmentation mechanisms

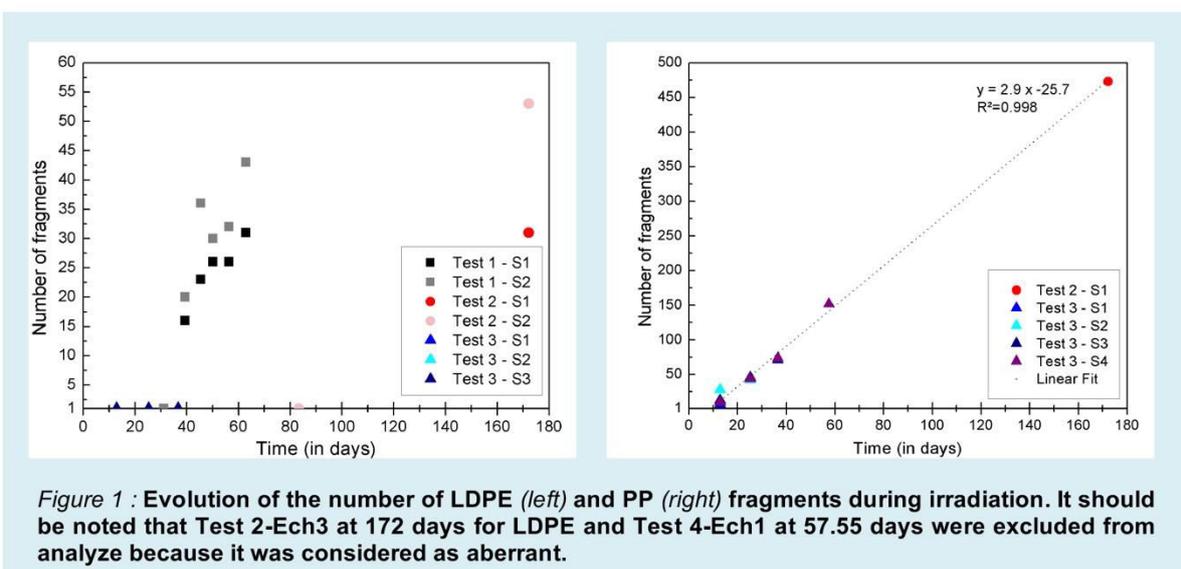
leading to these size distributions is still not fully understood and deserves greater attention. To allow a better understanding of the phenomenon of fragmentation on different ranges of sizes (ie the kinetics of fragmentation depending on the nature of the polymers) and to follow the evolution of the fragments in size, number and shape, laboratory experiments are required. This article will therefore provide first insights to the fact that some polymers may be more persistent at a given size than others in the environment.

Results

Number of fragments

The identification of the beginning of fragmentation is essential, since it represents a degree of alteration as a result of which the appearance of microplastics could occur. *Figures 1* represents the evolution of the number of LDPE and PP fragments aged in Milli-Q water as a function of the weathering time. Without any other mechanical stress than the presence of water and the movement of the film, fragmentation of the PP begins after 13 days ($\approx 67400 \text{ kJ/m}^2$) while for LDPE it begins after 30 days ($\approx 155500 \text{ kJ/m}^2$) of weathering. As soon as the first step of fragmentation, the fragmentation of PP produces more fragments than LDPE and the evolution of the number of fragments as a function of the weathering time is quasi-linear (with an average speed of production of 2.9 fragments per day). In the case of LDPE this evolution is only linear until 70 days with an

average speed of fragments production 5 times lower than for PP. At higher weathering time, the increase of the number of fragments seems to slow down and reach a total fragment number below 60 when for the same time more than 450 fragments have been produced for PP. Nevertheless, it would be better to repeat the experiment and make sure that the 172 day points are repeatable. This difference confirms the existence of two distinct fragmentation mechanisms for the two types of polymer (*cf. Chapter III, part 3 of the manuscript*). Indeed in the first steps of weathering, the oxidation of PP is faster because of its molecular structure.⁸ Then the crystalline structure of PP allows the propagation of cracks in a larger number of directions, explaining that cracks can join faster and produce more small fragments.



Shape factor

In addition to the number of produced fragments it has been observed that the shape of the fragments differed between LDPE and PP fragmented films. The maximum L_{max} and minimum lengths L_{min} of the fragments were measured directly in their environment without any manipulation to prevent any unwanted fragmentation (cf. *Chapiter III, part 3*). *Figure 2* shows that after 172 days of aging the shape

factors of PP fragments (average $F_{shape} = L_{max}/L_{min} = 2,7$) are lower than those observed for LDPE (average $F_{shape} = 10$). In addition, the distribution of F_{shape} is more disperse for LDPE than for the PP. This result clearly indicates that the shape of the fragments is different for LDPE (large distribution of fragments of elongated forms) and PP (narrow distribution of isotropically shaped fragments).

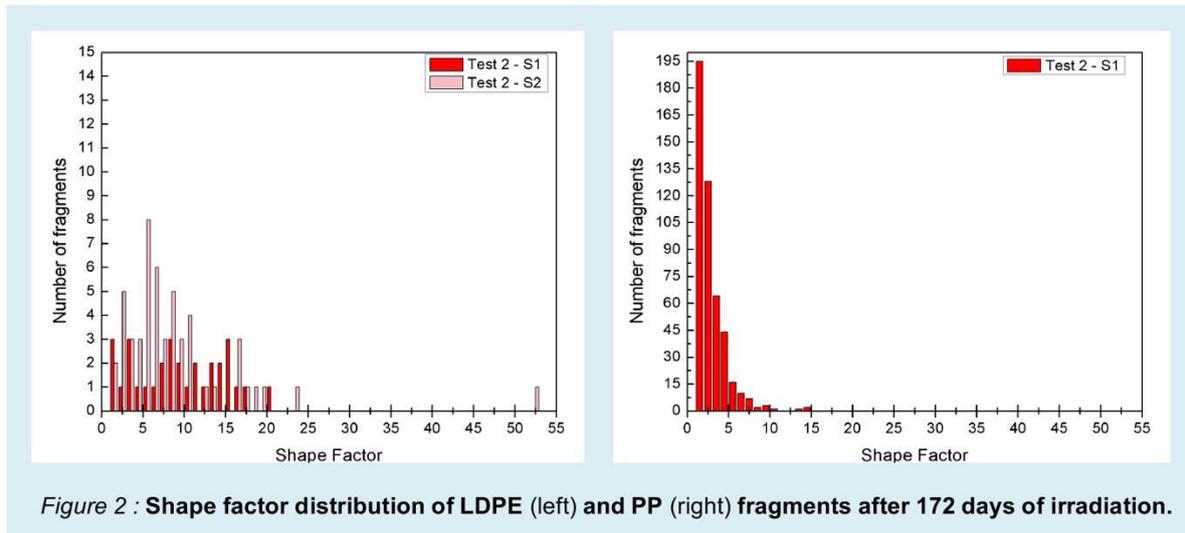


Figure 2 : Shape factor distribution of LDPE (left) and PP (right) fragments after 172 days of irradiation.

Since difference between fragment shape distributions of LDPE and PP were observed after long time of weathering, the evolution of the shape factors was plotted as a function of the weathering time. *Figure 3* shows that the average shape factors of the LDPE are quite constant during the irradiation, with an average shape factor of around 10.6 ± 1.1 for LDPE whereas there is a slow increase of this factor

for PP before apparent stabilization around an average value of 2.6 ± 0.2 . This indicates that independently of the weathering time LDPE fragments are always more elongated in shape than PP fragments. It also means that at each step of the fragmentation, fragments with the same F_{shape} are produced.

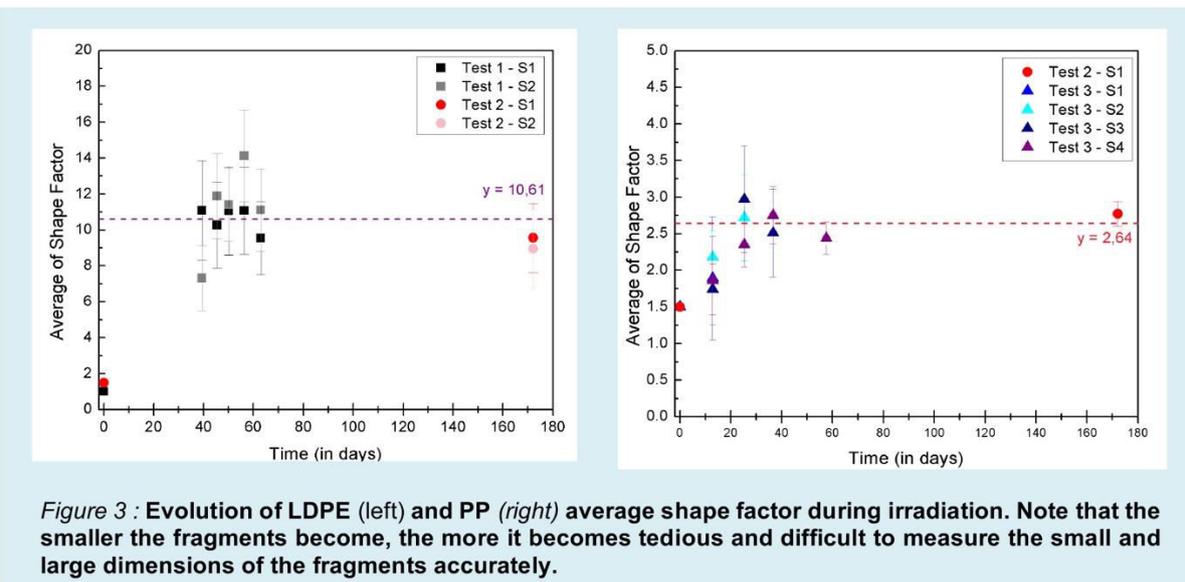


Figure 3 : Evolution of LDPE (left) and PP (right) average shape factor during irradiation. Note that the smaller the fragments become, the more it becomes tedious and difficult to measure the small and large dimensions of the fragments accurately.

In order to illustrate this result, the sketch of *Figure 4* represents the evolution of the average fragment dimensions (determined from the

calculation of averaged L_{max} and L_{min}) during the fragmentation process.

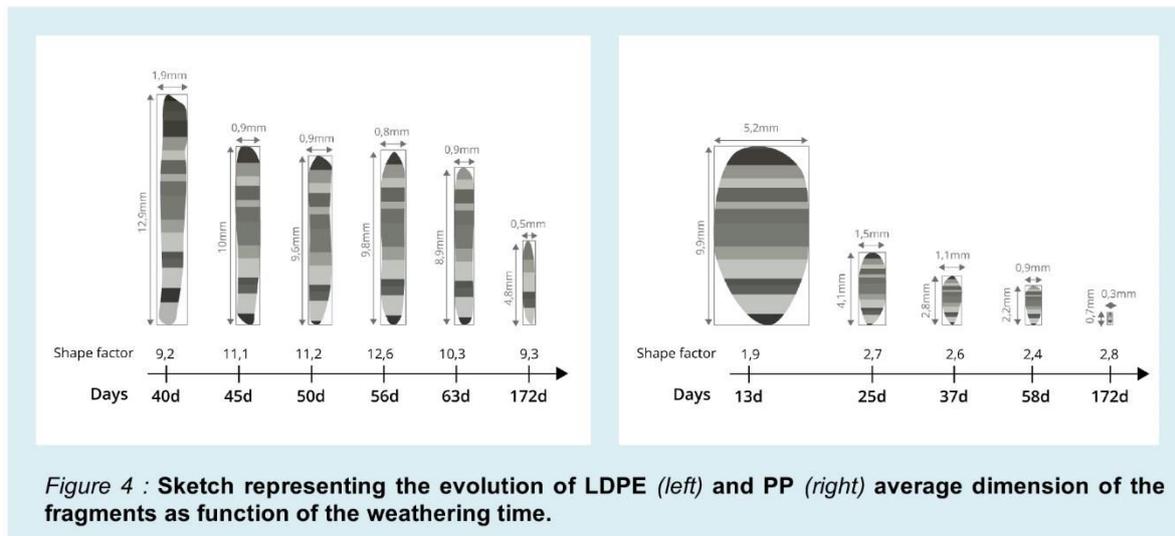


Figure 4 : Sketch representing the evolution of LDPE (left) and PP (right) average dimension of the fragments as function of the weathering time.

Largest and smallest dimension (L_{max} & L_{min})

The apprehension of largest dimensions of fragments produced by a film is important for environmental studies and especially studies of ingestions by organisms. In the same way as for the average shape factors, the largest dimensions of the fragments for each irradiation time were averaged and their evolutions were plotted (*Figure 5*). Although the maximum size of the fragments decreases for both polymers studied, *Figure 5* confirms that the fragmentation is faster for PP. Unlike PP, some LDPE samples show large dimensions that change little over a period of time. During this time, lips propagate in the film perpendicularly to the extrusion lines but are "stopped" by the edges of the film (*cf. Figure 6*), mechanism that is not observable for the PP. The final

distributions of LDPE and PP large dimension at 172 days are given in supplementary data. For the both polymers, it can be seen that the largest dimension of fragments decreases faster during the first steps of fragmentation from the centimetric initial size to fragments with largest sizes close to a few millimetre. The last maximum length of the PP seems lower than that of LDPE, which could be due to the faster oxidation of the PP, a limit induced by the crystalline structure or an energy barrier to break the polymer again. This decrease of bulk fragmentation at the microplastics size in abiotic conditions has to be verified through other experiments. The L_{min} values were also plotted, stabilizations can be observed at the detection limit of the polarized light device and the images processing.

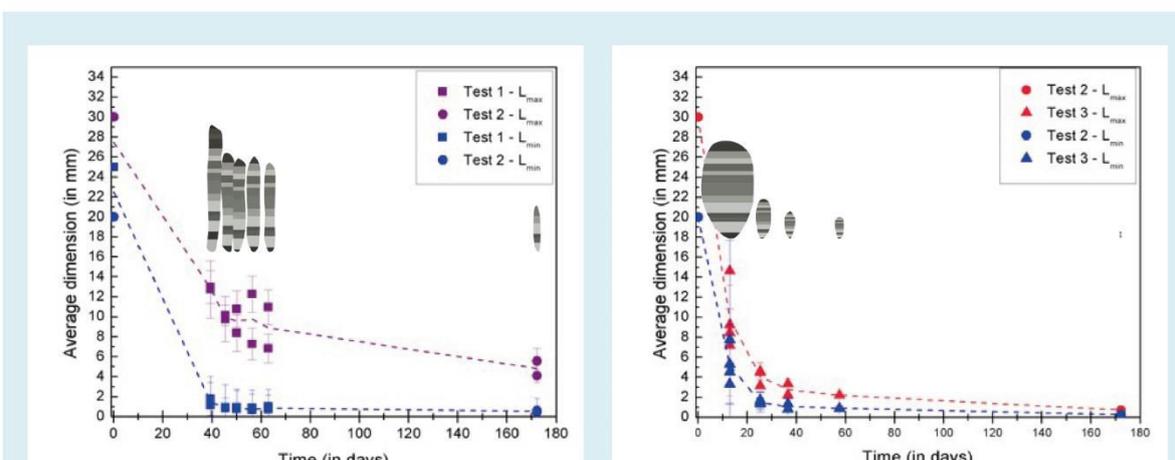


Figure 5 : Evolution of the average of large dimensions of LDPE (right) and PP (left) fragments during irradiation.

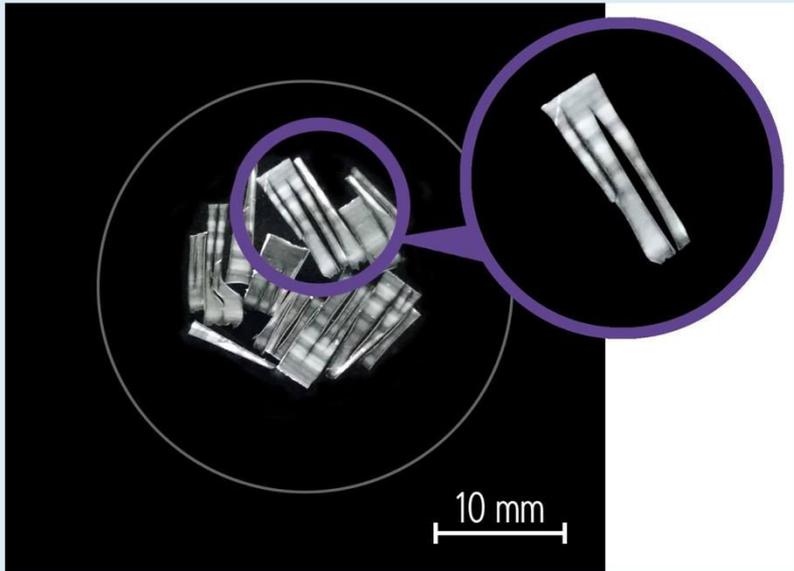


Figure 6 : Lips propagation in LDPE film irradiated 40 days in water condition.

Estimation of the representativity of the analysis, limits of our measurements

In order to know whether the results are based on representative sampling, it must be tried to compare the total area of the fragments and the initial surface of the film ($\approx 6 \text{ cm}^2$). Assuming that during the fragmentation the thickness remains constant ($\approx 25 \mu\text{m}$) the area of each fragment were calculated by multiplying L_{max} and L_{min} . A parameter A has been defined as being:

$$A = \frac{\text{total area of fragments}}{\text{initial area of the film}} \times 100 \text{ (in \%)}$$

Figure 7 shows the evolution of the ratio A for LDPE and PP as a function of the aging time for the different tests. For LDPE a decrease of A from 74% to less than 23% as a function of irradiation time is observed. Thus for the important aging times only 23% of the initial surface appears to be taken into account in the counting of the fragments. This decrease can originate from the too high simplicity of the model. Indeed, since the fragments are not perfectly flat (some fragments have clearly curled shape like on Figure 6) the measurements of the surface of each fragment may be underestimated. Within the model validity limit, when the fragmentation process progresses more small fragments which are not visible with this experimental setup (i.e. $< 200 \mu\text{m}$) can also be produced leading to

a decrease of A. Another possibility is the agglomeration of several fragments which lead to an underestimation of the fragments number. In the case of PP, before observing a decrease of A similar to the one observed for LDPE, an increase until 200 % is observed during the first 10 days of the weathering. This aberrant result can be explained by an overestimation of the number of fragments during the measurement of the different dimensions, due to the counting of small particles that are probably dust particles on polarizer and/or analyzer. However, it seems that these particles should have been also present for LDPE samples. Another possibility is that for PP the thickness of the film is not constant and that fragments with smaller thicknesses are formed due to erosion. The presence of spherulites which are smaller than the film thickness may lead to such fragmentation pathway as it is observed in the enzymatic degradation of crystalline PLA.⁹ As shown on Figure 8, the presence of holes in the topography of some fragments of PP weathered in water has notably been observed by AFM which may confirm this hypothesis. In this case, the strong decrease of A after 20 days of weathering remains unclear and has to be investigated in future experiments.

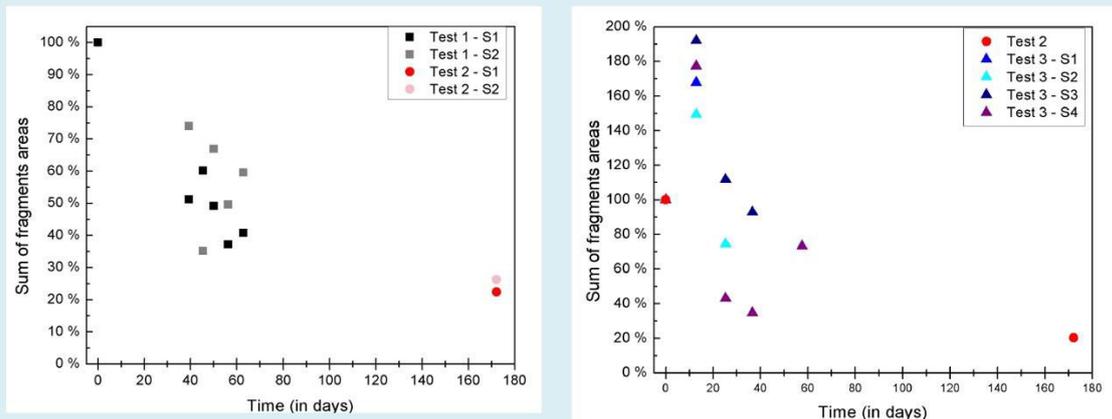


Figure 7: Evolution of the ratio A for LDPE (right) and PP (left) as a function of the aging time for the different tests.

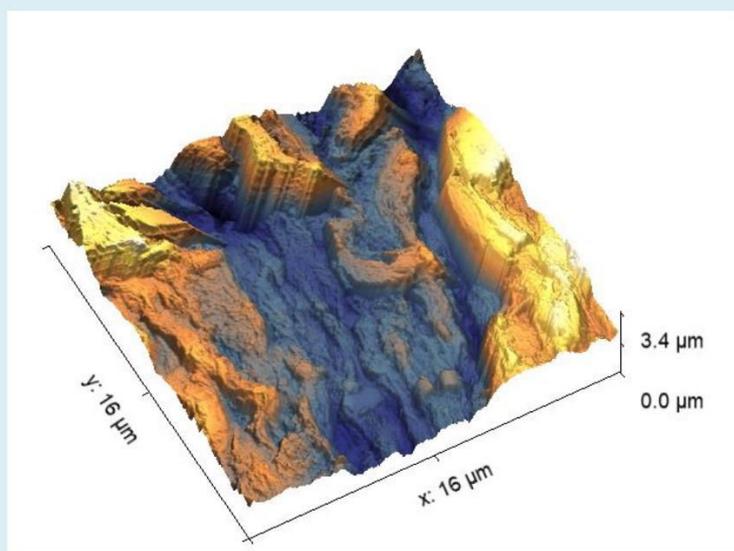
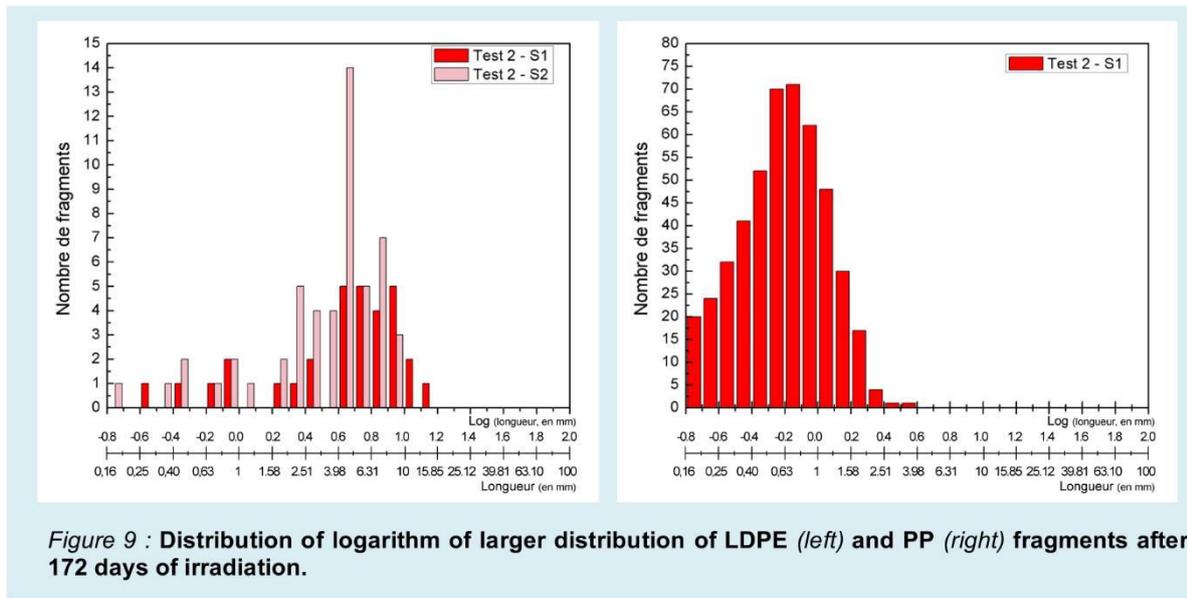


Figure 8: AFM topography image of a PP fragment weathered 172 days in water.

The method used here provides new information on polymer fragmentation but it clearly has technical limitations, notably due to the shape of the fragments. It could be improved by using more sophisticated protocols and image analysis methods. The other limitation is due to the resolution. Smaller fragments could be numerous and thus distorts the theoretical interpretations that could be made. For analyzing the fragments generated by the fragmentation mechanism, several scales have to be optically imaged and microscopy using several magnifications has to be implemented.

This takes a very long time to set up, requires dispersion of the fragments to avoid their overlapping but also to ensure to do not count the same particles several times. However this study constitutes a first attempt to estimate the representativity of our sampling and highlights the importance of monitoring all sizes of fragments, even the ones smaller than 200 μm in size. Other mechanisms such as erosion have to be taken into account in the production of small fragments. So this study needs to be further refined for smaller sizes.

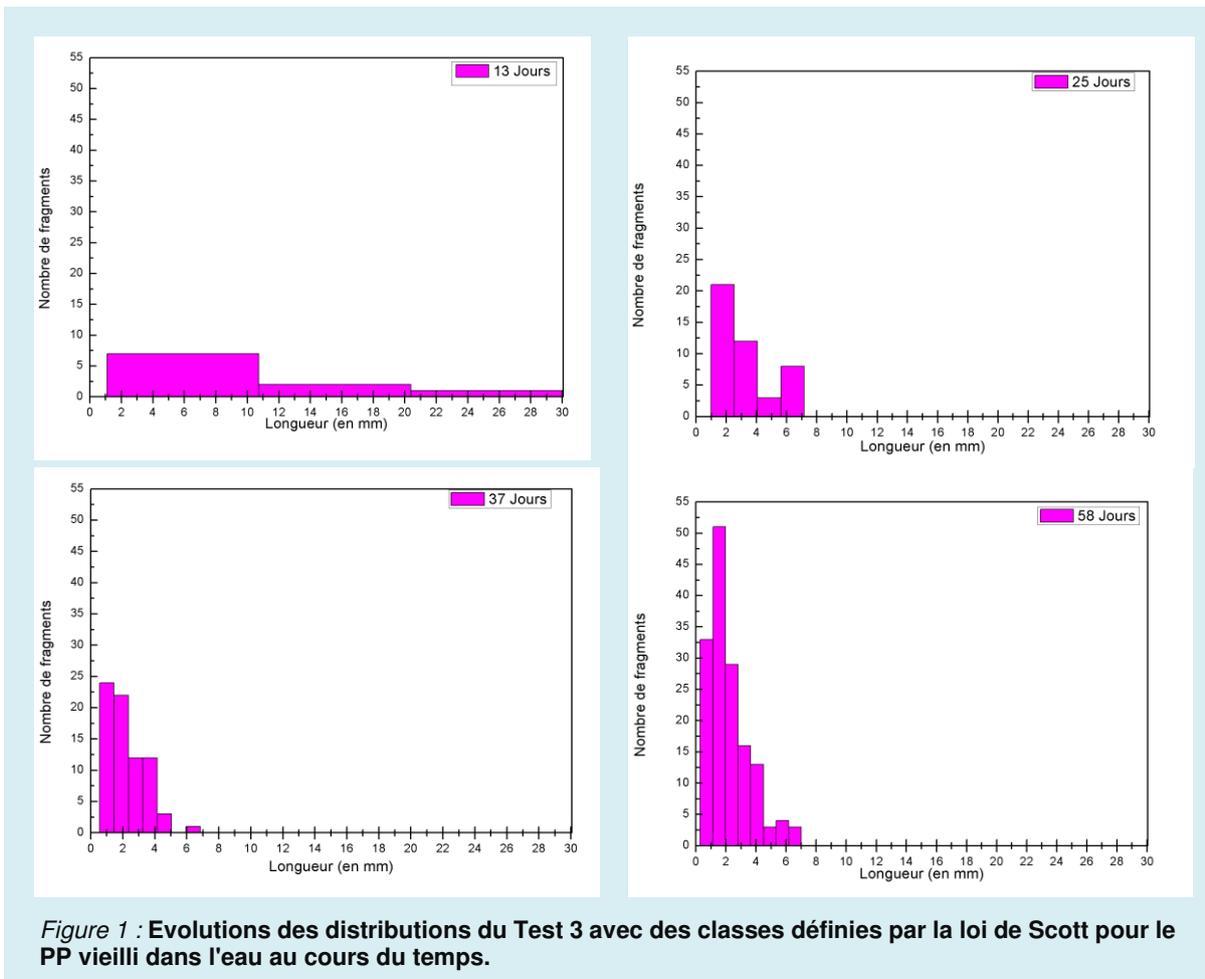
Supplementary data



1. Rajakumar, K., Sarasvathy, V., Chelvan, A. T., Chitra, R. & Vijayakumar, C. Natural weathering studies of polypropylene. *Journal of Polymers and the Environment* **17**, 191 (2009).
2. Andrad, A. L. *Degradation of Plastics in the Environment*. vol. Chp6 (John Wiley & Sons, 2015).
3. Gewert, B., Plassmann, M. M. & MacLeod, M. Pathways for degradation of plastic polymers floating in the marine environment. *Environmental Science: Processes & Impacts* **17**, 1513–1521 (2015).
4. Julienne, F., Delorme, N. & Lagarde, F. From macroplastics to microplastics: Role of water in the fragmentation of polyethylene. *Chemosphere* **124**409 (2019).
5. Cózar, A. *et al.* Plastic debris in the open ocean. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **111**, 10239–10244 (2014).
6. Eriksen, M. *et al.* Plastic pollution in the world's oceans: more than 5 trillion plastic pieces weighing over 250,000 tons afloat at sea. *PloS one* **9**, e111913 (2014).
7. Ter Halle, A. *et al.* Nanoplastic in the North Atlantic Subtropical Gyre. *Environmental Science & Technology* **51**, 13689–13697 (2017).
8. Ojeda, T. *et al.* Degradability of linear polyolefins under natural weathering. *Polymer degradation and stability* **96**, 703–707 (2011).
9. Gaillard, T., George, M., Gastaldi, E., Nallet, F. & Fabre, P. Experimental and theoretical study of the erosion of semi-crystalline polymers and the subsequent generation of microparticles. *Soft Matter* (2019).

Ressources complémentaires : Justification d'une distribution fixe

La discrétisation de données, c'est-à-dire la transformation d'un vecteur de nombres réels en un vecteur de nombres entiers nommés indices de classe, est un problème qui motive depuis longtemps les théoriciens de la statistique, et qui continue de faire l'objet régulièrement de nouvelles propositions théoriques. L'une des questions les plus posées concerne le nombre de classes à former. Le but est alors de perdre le moins d'informations possibles tout en retranscrivant au mieux l'organisation statistique des données. La formule de Scott permet d'indiquer le nombre de classes idéales en fonction de la population de la série statistique et des paramètres de dispersion : $k = \frac{x_{max} - x_{min}}{3,5 \sigma N^{-\frac{1}{3}}}$.



La Figure 1 est un exemple d'évolution de la distribution au cours du temps tracé selon la formule de Scott. Ainsi, plus l'échantillon de PP se fragmente et plus le nombre de classes augmente. Ce phénomène semble logique puisque le nombre de fragments augmente au cours du temps ($\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N^{-\frac{1}{3}}} = +\infty$), ce qui provoque la diminution des largeurs des tailles des classes ($9,63 > 1,54 > 0,9 > 0,84$).

Néanmoins au-delà, de l'aspect purement statistique, la discrétisation doit prendre en compte les règles de la perception visuelle afin de transmettre une information de qualité et efficace, ce qui n'est pas le cas ici : le nombre de classes variant au cours du temps, il empêche la comparaison des résultats au cours de l'irradiation et entre polymères. C'est pourquoi, le choix s'est porté sur des classes de tailles fixes.

Remarque : Les évolutions des distributions en taille et de forme des fragments générés pour chaque temps d'irradiation sont reportées [Annexe IV.1](#).

IV.2 - DÉTECTION DES PRODUITS DE DÉGRADATION PARTICULAIRES DE TAILLES NANOMÉTRIQUES LORS DU VIEILLISSEMENT ACCÉLÉRÉ EN MILIEU AQUEUX

Au vu de la lettre précédente, il semble que le mécanisme de fragmentation n'ait pas le même impact sur toutes les gammes tailles, et serait ralenti vers les plus petites. Une fragmentation successive des particules macrométriques vers les tailles micrométriques et des échelles micrométriques vers celles nanométriques, pour expliquer la formation de nanoplastiques semble par conséquent un phénomène très lent. Toutefois aucune conclusion ne peut en être réellement tirée tant que les plus petites tailles n'ont pas été recherchées avec des protocoles adaptés.

En conséquence cette partie présentée sous forme d'article, en cours de rédaction, sera ciblée sur la détection et la quantification des fragments de tailles nanométriques après un long temps de vieillissement (275 jours soit une irradiation de 1425600 KJ/m²). Afin d'y parvenir et pour éviter d'éventuelles pollutions, une photodégradation in-situ a été mise en place et des techniques de diffusion de la lumière ainsi que de Raman ont été utilisées pour mettre en œuvre la détection. Dans le but de vérifier l'impact de la taille initiale sur la fragmentation, des particules de LDPE de tailles déjà micrométriques ont également été mises à vieillir dans les mêmes conditions.

Remarque : les particules de LDPE avec ou sans tensioactifs en utilisant des émulsions de toluène ont entièrement été préparées par G. BALAKRISHNAN.

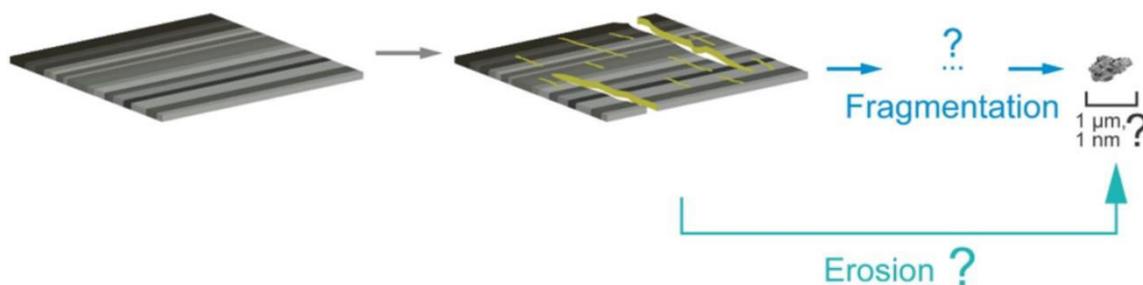
A TRANSITION SIZE IN POLYMER FRAGMENTATION PROCESSES MAY SLOW DOWN NANOPLASTICS PRODUCTION IN THE ENVIRONMENT

F. JULIENNE, G.N. BALAKRISHNAN, T. NICOLAI, C. CHASSENIEUX, N. ERRIEN,
N. DELORME, F. LAGARDE*

Le Mans Université, Institut des Molécules et Matériaux du Mans – IMMM-UMR-CNRS 6283, 72085 Le Mans Cedex 9, France
*corresponding author: Dr Fabienne LAGARDE, Le Mans Université, Institute of Molecules and Materials of Le Mans – IMMM-UMR-CNRS 6283, 72085 Le Mans Cedex 9, France.
Fabienne.lagarde@univ-lemans.fr

Keywords: macroplastics; microplastics; nanoplastics; fragmentation; polyethylene; weathering; photodégradation

Table of content



Introduction

There is a growing concern over plastic waste in the marine environment. In the last 50 years, huge quantities of plastics entered the aquatic environment where they have been accumulating with unknown lifetime.^{1,2} Previous studies showed that, once in the marine environment, plastics undergo transformation, degradation and possible fragmentation leading to the formation of microplastics defined as particles smaller than 5 mm.³⁻⁵ Microplastics are ubiquitous in the whole environment, they were found even in the most remote areas⁶ and were quantified in all the marine organisms that were studied.^{7,8} They are considered now as emerging contaminants with concentrations which are expected to increase. Microplastics constitute a huge family of particles with sizes from 1 μm to 5 mm, various shapes and chemical natures and it is therefore difficult to characterize their impacts on marine life. Recently, the presence of smaller particles that

are called nanoplastics (NPs)⁹ when they are smaller than 1 μm¹⁰ raises increasing concern as their impact on the organisms might be very important and model nanoplastics were already used as proxies to investigate potential impacts on several organisms.^{11,12} However, among a very rich literature dedicated to microplastics, only very few studies could really detect or identify nanoplastics. Ter Halle et al. (2018) reported for the first time their presence in the North Atlantic gyre but surprisingly, their chemical nature was quite different from the nature of microplastics in the same area and whereas polyethylene (PE) is by far the most present sampled in the environment, it was not clearly identified in this study. Other publications showed that nanoplastics could be produced after strong mechanical abrasion of plastics such as milling¹³ or rotational abrasion¹⁴ but this cannot be considered as evidence of their formation in the natural environment where

such strong mechanical forces on plastics probably not occur. Gigault et al. (2016) monitored the production of nanoparticles during UV exposition of weathered PE and polypropylene (PP) fragments sampled from the aquatic environment but the particles could not be identified¹⁵ and the mechanisms of their formation were not investigated. More recently, Dawson et al. (2018) reported for the first time the possibility that marine organisms may accelerate the formation of nanoplastics.¹⁶

There could be two reasons to this lack of studies investigating the formation of nanoplastics. The first obvious reason is that identification and quantification of nanoplastics is still challenging. Indeed, despite a few recent promising strategies^{17,18} it remains very difficult to accurately quantify nanoplastics in an aqueous solution. The second reason may be that studying the formation of nanoplastics implies studies on plastic degradation during very long times, which is not easy in the time frame of research programs. Degradation and fragmentation of non biodegradable polymers in the aquatic environment are complex phenomena involving amongst others photodegradation, thermal oxidation and hydrolysis which are supposed to take decades or centuries in natural environments. Of course, polymer degradation can be accelerated using high intensity UV exposition or high temperatures, but if conditions are very different from those in the natural environment, the results may not be realistic. In the natural environment where the temperature is rarely higher than 50°C, the main process involving plastics degradation is their oxidation due to the combination of UV irradiation from the sun and the presence of O₂.¹⁹ This photodegradation process and the damages caused to the polymers were very well characterized over the last 50 years in order to understand and control the loss of properties of plastic material during service life. But there has been very little interest about what happens when the plastics begin to break down. There are potentially two main mechanisms that would allow production of nanoparticles during photo-aging.⁴ After oxidation, cracks develop in the material providing a site for macro-fragmentation in the

bulk. Following the hypothesis of a mass-constant fragmentation, this mechanism would lead to successive steps of fragmentation from macro to micro and finally nano objects, where the number of particles increases with decreasing size following a power law distribution.²⁰ The second possibility of generating nanoplastics is a surface erosion mechanism (also called surface-ablation degradation,⁴) where a large number of daughter fragments with small sizes could be generated during the first steps of degradation. Considering the amount of plastics in the open ocean, with the hypothesis of a constant-mass pathway of fragmentation, huge quantities of nanoplastics may be then expected in the next future. Nevertheless, based on experiments, in statistical mechanics, modeling studies propose to model fragmentation with a time dependent transition size which produces two regions of fragment sizes with different rates of fragmentation above and below a transition size, the fragmentation rate being reduced under this size.²¹ In other words, theoretical models consider a size limit below which fragmentation strongly slows down, which makes the mass transfer of microplastics into nanoplastics uncertain in the natural environment. It is clear from this brief discussion that studying the fragmentation pathways of plastics in the environment through model studies should become a research priority. In this study, the fragmentation kinetics during photodegradation of PE microplastics in abiotic water was investigated and was compared to the fragmentation of macroscopic PE films with a surface of several square centimeters and a thickness of about 25 µm. In both cases, the weathering was performed in situ to avoid any contamination and the focus was on the detection of colloidal fragments, i.e. with sizes less than 1 µm. The chemical modifications associated with weathering and ageing were measured for the films using infra red and Raman spectroscopy. As far as we are aware, the influence of the initial size on the fragmentation kinetics of PE based on experimental results has not been reported previously.

2. Materials and methods

2.1. Materials and sample preparation

a) Preparation of PE microparticles

Polyethylene micro and nano particles were prepared with or without surfactant using emulsions of toluene in water with PE dissolved in the toluene as already described in detail previously.²² Briefly, after evaporation of water and toluene, a powder of PE particles is obtained with radii between 0.4 μm and 0.8 μm , larger particles were removed by filtration through 1.2 μm pore size filters. To mimic the eco-corona at the surface of the plastics, another batch of PE particles was prepared using a biosurfactant obtained from the microalgae exudates of *Chlamydomonas Reinhardtii*. All obtained particles were suspended in Millipore water.

b) Preparation of PE films

PE films were obtained by a blow-extrusion process using manufactured low-density PE pellets (Alcudia PE-003) that were provided with the mention: «does not contain any additives». No additives could be detected either by Infrared or Raman spectroscopy. Differential Scanning Calorimetry showed that the PE films were semi-crystalline thermoplastics with a glass temperature below -110°C , a melting point of 112°C , and a degree of crystallinity of 32 %. A piece of polyethylene (PE) film after being cleaned with pure ethanol was placed in a sealed quartz tube containing Milli-Q water.

2.2. Accelerated weathering conditions

To reproduce sunlight exposure, each sample was placed in a XLS+ chamber equipped with a xenon lamp. The weathering was done following the ISO 4892-2 standard at a temperature between $32\text{--}44^\circ\text{C}$. The irradiation intensity was around 60 W/m^2 which corresponds to a total amount of solar radiation to which the polymer films were exposed of $216\text{ kJ}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$.

2.3. NP detection by DLS analysis

Static and dynamic light scattering measurements were done using a commercial apparatus ALV/CGS3 (ALV-Langen, Germany) on the cells containing PE particles, the PE film

and water for reference every two weeks during the weathering experiment.

The light source was a He-Ne laser with wavelength $\lambda = 632\text{ nm}$. The temperature was controlled by a thermostat bath to $20 \pm 0.2^\circ\text{C}$. Measurements were made at angles of observation (θ) between 13 and 150 degrees. We have used toluene as the standard for which $R_\theta = 1.35 \times 10^{-5}\text{ cm}^{-1}$ at $\lambda = 632\text{ nm}$.

The average scattering intensity of the particle suspension and the water in which the films were immersed was measured as a function of time at different scattering angles. The excess scattering intensity over that of the solvent normalized by that of a reference (R_θ) is given by $R_\theta = KCM_w S(q)$ (1)

where K is an optical constant depends on the apparatus setup, C is the concentration of the scattering objects, M_w is the molecular weight and $S(q)$ is the scattering wavelength (q) dependent structure factor of the particles.

$$S(q) = \left(1 + \frac{q^2 R_g^2}{3}\right)^{-1} \quad (2)$$

The intensity autocorrelation could be described by a single relaxation mode, with an average relaxation time (τ) that is related to the diffusion coefficient (D) of the particles in the suspension $\tau = (D \cdot q^2)^{-1}$ (3)

From the diffusion coefficient the z-average hydrodynamic radius (R_h) was calculated using the Stokes-Einstein relation.

$$D = \frac{KT}{6\pi\eta R_h} \quad (4)$$

After 40 weeks of weathering, the film in the sealed quartz cell was not fragmented due to lack of mechanical abrasion. A strong mechanical stirring (i.e. vortex) was applied to fragment the weathered film (Supplementary material). *Figure 1* summarizes the methodology that was followed to detect the potential presence of NP. Briefly, PE macro and micro-fragments were extracted and re-suspended in a cell containing ultrapure water (cell F). The water phase was filtrated through $0.45\text{ }\mu\text{m}$ pore size membranes and transferred to cell L. To limit the aggregation of PE nanoparticles and their adsorption on the glass walls or on fragments surfaces, a surfactant (i.e. Tween 80) was added. DLS measurements were done to detect the potential presence of colloidal particles.

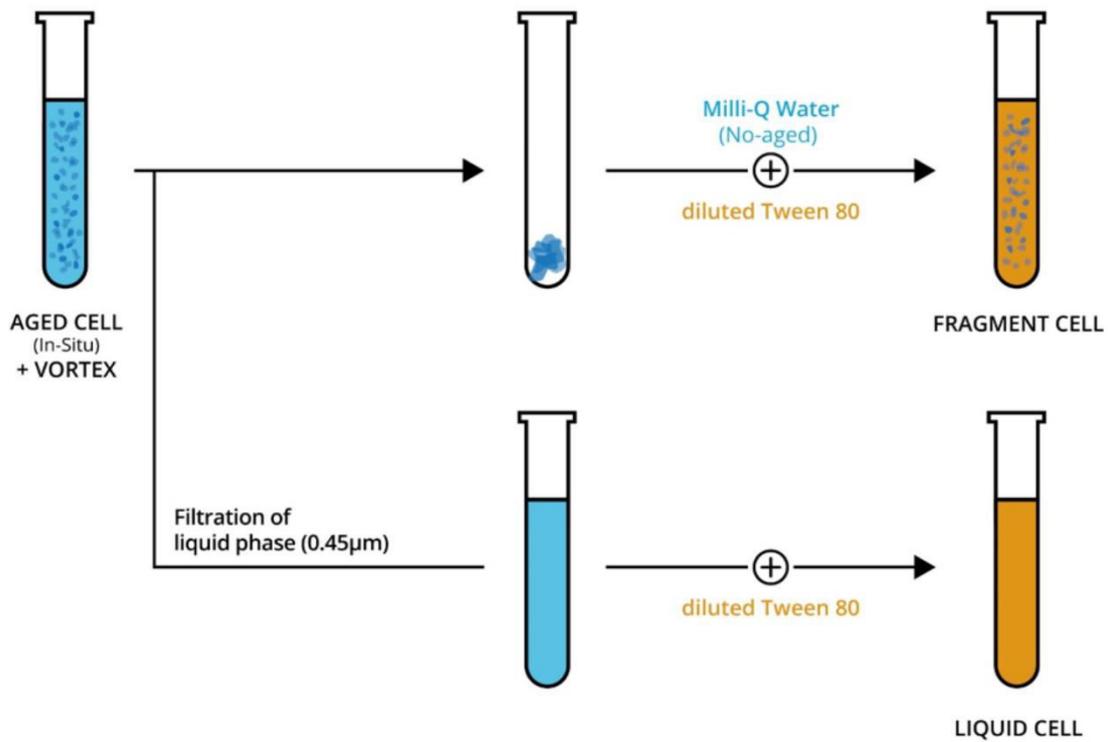


Figure 1: Schematic representation of the protocol used to detect colloidal plastics by DLS that were potentially formed during photodegradation of PE films.

2.4. Characterization of the fragments

To evaluate the size distribution of the fragments, the cell containing the PE fragments was placed between a polarizer and a circular analyzer to take pictures in polarized light. The device can clearly image objects down to a size of 200 μm . The images were processed using the Gwyddion software, giving access to the dimensions of the fragments. The longest length of each fragment was measured, ranked and the distribution could be traced.

The evaluation of chemical modification due to photodegradation was achieved by measuring FTIR spectra using a Fourier transform infrared microscopy system ($\mu\text{FT-IR}$; Spotlight 200i FT-IR microscopy system, PerkinElmer) in transmission mode as the thickness of the samples was small enough to avoid saturation. For the pristine film and for several fragments, three measurements were done randomly using a microscope with an aperture of 100 x 100 μm . Measurements were realized with 32 accumulations ranging from 4000 to 600 cm^{-1} . The spectra were then

baseline corrected with the software "Spectrum". The oxidation was evaluated through the calculation of the carbonyl index (defined here as $\text{CI} = \frac{I_{1970-1560}}{I_{1450-1540}}$) corresponding to the apparition of C=O bonds and data were averaged.

The crystallinity of the fragments was evaluated through Raman spectroscopy. Raman measurements were conducted using a confocal laser Raman spectrometer (Xplora, Horiba). The Raman spectra were recorded in a spectral range from 600 to 3500 cm^{-1} with an integration time of 30 s using an excitation wavelength of 638 nm in combination with a $\times 50$ objective of an Olympus BX41 microscope. 12 spectra were obtained from 4 fragments. The raw data were then treated with Lab Spec 5 software for linear baseline correction, and the Peakfit software was used for smoothing and peak deconvolution. The crystallinity was calculated as $1 - \frac{I_{1303}}{I_{1292}}$.

2.5. Raman analysis of the water after removal of macroscopic fragments and of weathered colloids

Raman spectroscopic measurements were conducted using a confocal laser Raman spectrometer (Alpha300 R, WiTec), 600 g/mm. The Raman signals were recorded in a spectral range from 600 to 3500 cm^{-1} with an integration

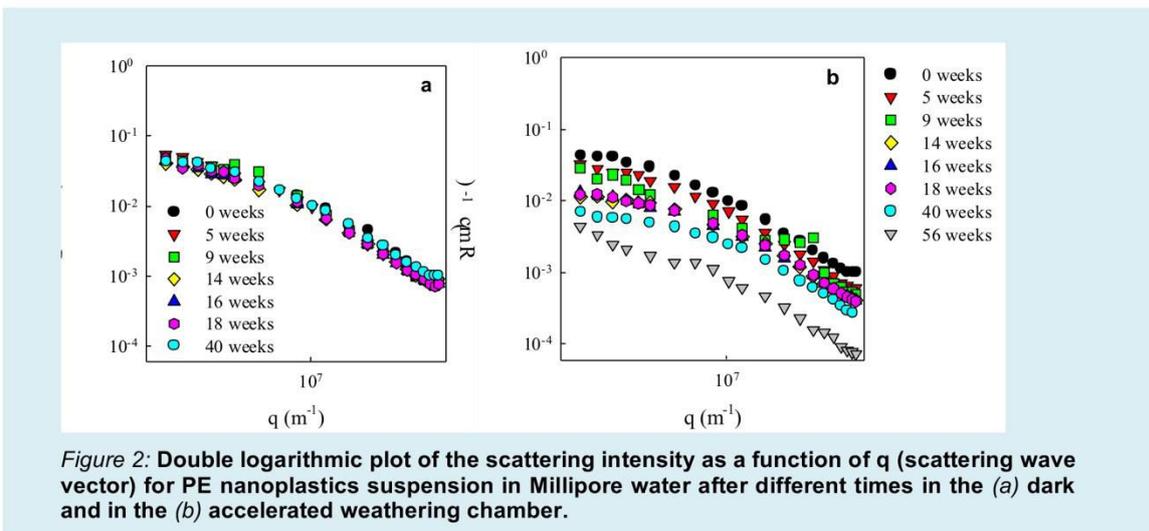
time of 3 s using a 514 nm laser excitation wavelength at 10 mW in combination with a $\times 100$ objective of an Zeiss microscope. Data analysis was performed with Lab Spec 5® software.

3. Results

3.1. Photodegradation of PE colloids suspended in Millipore water

The degradation of synthesised PE colloids with micrometric sizes in suspension in Millipore water was investigated by following the scattering intensity (R_θ) of the suspension at different ageing times. *Figure 2(a)* shows the q -dependence of R_θ in the dark at 20°C for different ageing times. It appears that in the absence of UV irradiation, no change in R_θ was observed for the particle suspension even after 40 weeks indicating that the particles did not degrade and were stable against aggregation and creaming. The long term stability of the

particles is probably caused by accumulation of charge onto their surface. *Figure 2(b)* shows the signal obtained for the same particle suspension after different UV irradiation times. Interestingly, a systematic decrease of R_θ was monitored with increasing time of exposition. For a given concentration, the decrease of the scattering intensity at lower q values can reflect a decrease of the molecular weight of the particles and hence without any other consideration one might conclude that photo-degradation had occurred.



However, after shaking vigorously the cells it was found that the scattering intensity increased. *Figure 3* shows R_θ of the particle suspension at $t=0$ weeks and $t=40$ weeks (a) before and (b) after shaking. It is clear that the scattering intensity of the particle suspension at $t=0$ and $t=40$ weeks is the same within the experimental error after shaking although there is considerable more scatter in the data. The implication is that the particles were only destabilized by the exposition to UV light

leading to their aggregation and creaming and that shaking caused them to be redispersed. The increase in the scatter of the data is caused by the fact that a few large aggregates resisted shaking. It is not fully understood how the UV irradiation causes the aggregation of the particles, but it is likely to be caused by modification of the surface of the particles. The principal conclusion is, however, that the synthesised PE colloids did not fragment into smaller particles to a significant extent even after 40 weeks of UV irradiation.

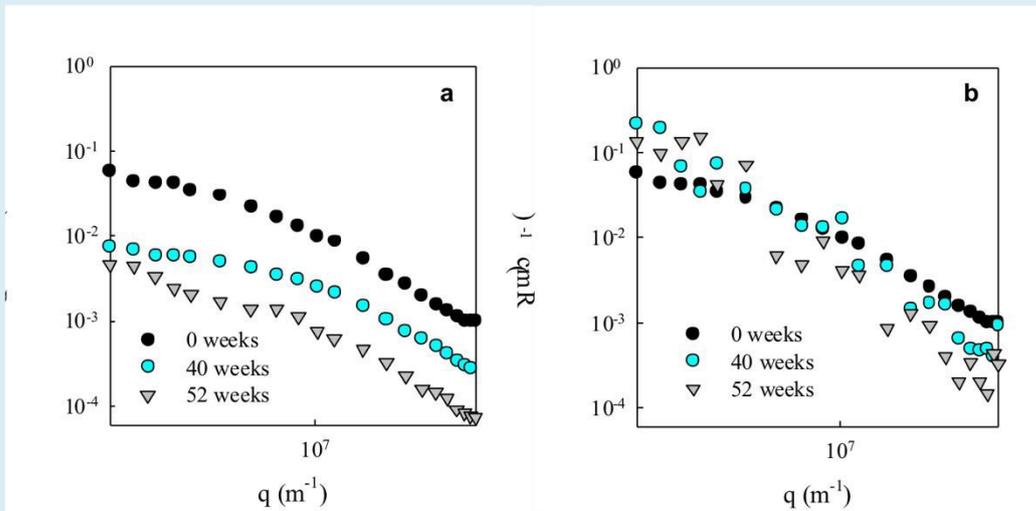


Figure 3: Double logarithmic plot of the scattering intensity as a function of q (scattering wave vector) for PE nanoplastics suspension at $t=0$ weeks and $t=40$ weeks of UV radiation before (a) and (b) after shaking.

The distribution of hydrodynamic radii of the weathered particles was also compared with the data from the PE colloid suspension after ageing in the dark in order to compare the particle size distribution (Figure 4) at $q = 0.015 \text{ nm}^{-1}$. In both cases, a broad distribution of R_h was found showing that the particles are polydisperse. Before shaking, the average hydrodynamic radii of the colloids after aging in the dark and under UV were 350nm and 200 nm, respectively. However, after shaking, the R_h of the UV aged particles was

slightly higher than the PE suspension in the dark because of the presence of the undissociated aggregates remaining in the suspension, see Figure 4(b). These aggregated particles may cause some scattering in the data as mentioned above, but from the distribution of the R_h , it is clear that no smaller PE particles are formed even after 40 weeks of UV aging. The plot of z-average hydrodynamic diameter as a function of the scattering wave vector q is given in the supplementary information.

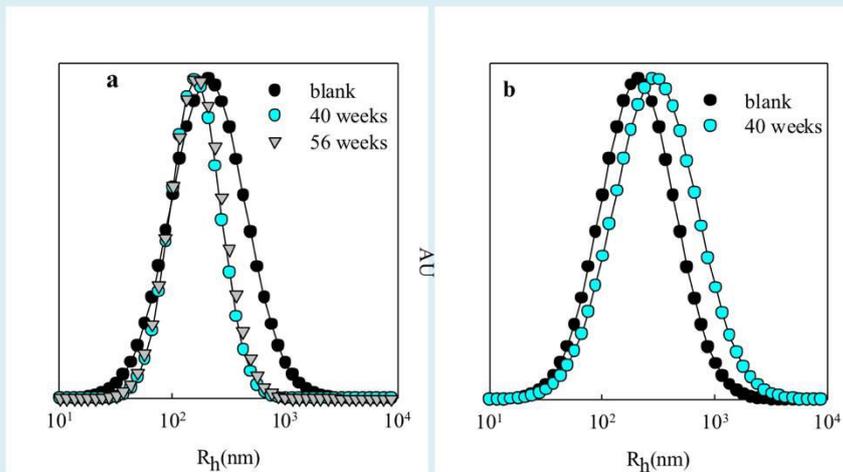


Figure 4: Distribution of hydrodynamic of the PE colloidal suspension radius at $q = 0.015 \text{ nm}^{-1}$ in Millipore water for different time in the (a) dark and in the (b) accelerated weathering chamber.

Similar measurements were done with synthesised PE colloids in the presence of a biosurfactant to evaluate their stability in the presence of the surfactant at their surface. Similar results were obtained as for the

synthesised PE colloids without surfactant (see supplementary information) and the presence of the natural molecules at the particles surface did not prevent their aggregation under UV exposure.

3.2. Photodegradation of a PE film in Millipore water

After 40 weeks of exposure to photodegradation, the PE film was not completely fragmented. A vortex was applied to the tube and the length distribution of the

fragments was determined. The size distribution of the PE fragments is plotted in *Figure 5*.

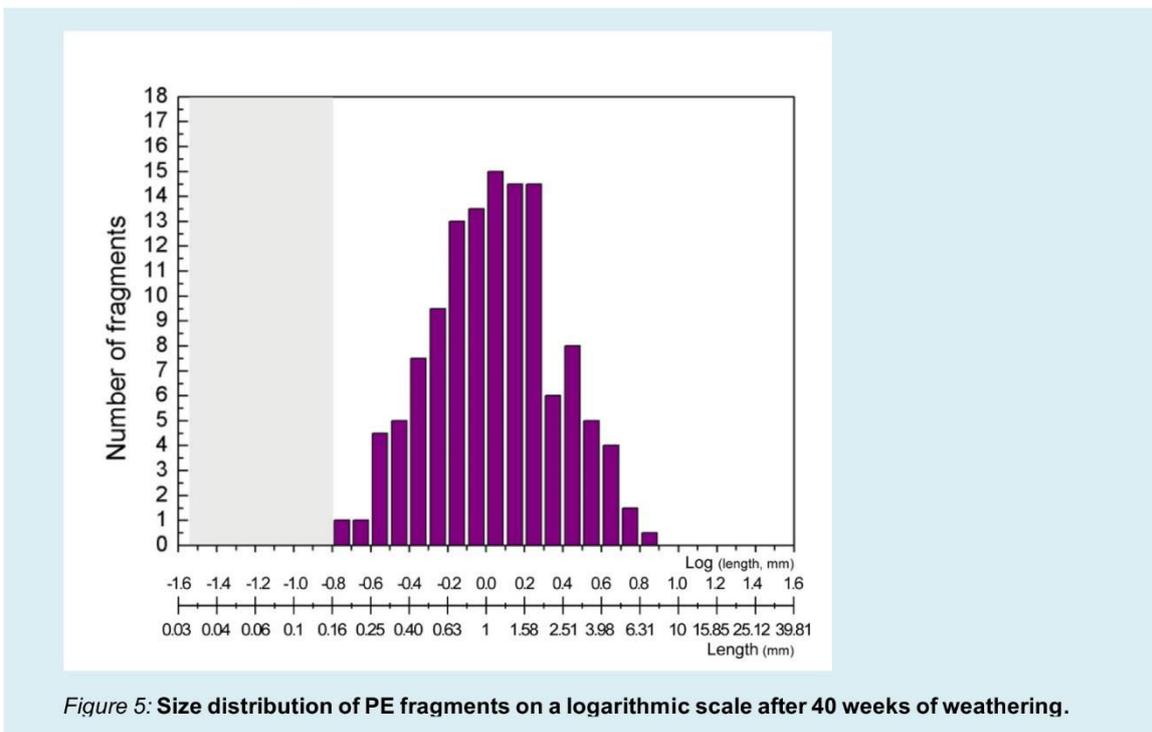


Figure 5: Size distribution of PE fragments on a logarithmic scale after 40 weeks of weathering.

A broad distribution of sizes was found between 0.16 to 8 mm in length. The overwhelming majority (98%) of the fragments may be considered as microplastics (1 μm to 5 mm) from which 44 % were smaller than 1 mm. The distribution can be approximated as a log-normal distribution centered at 1.1 mm and full width at half maximum of 1.7 mm. A decrease in the number of fragments for sizes inferior to 0.5 mm could be observed with the smallest fragments being around 0.2 mm, which was near the minimal resolution of our setup. In order to detect the potential formation of colloidal fragments during weathering the water into which the film was suspended was analyzed by light scattering and compared to pure water. No signal corresponding to the

production of colloidal plastics could be observed during the 40 weeks of UV weathering (see supplementary data). After fragmentation of the film, the fragments creamed fast and the water free of fragments (*cell F*, *Figure 1*) was analyzed again by light scattering. *Figure 6* shows the evolution of the scattered intensity as a function of scattering wave vector q obtained for both suspensions. The results obtained for the water in which the film had been suspended were the same as for pure water weathered in the same conditions. The stronger scattering at low q -values can be attributed to the presence of a very small quantity of very large particles ($> 1 \mu\text{m}$) that were probably released from the cell walls.

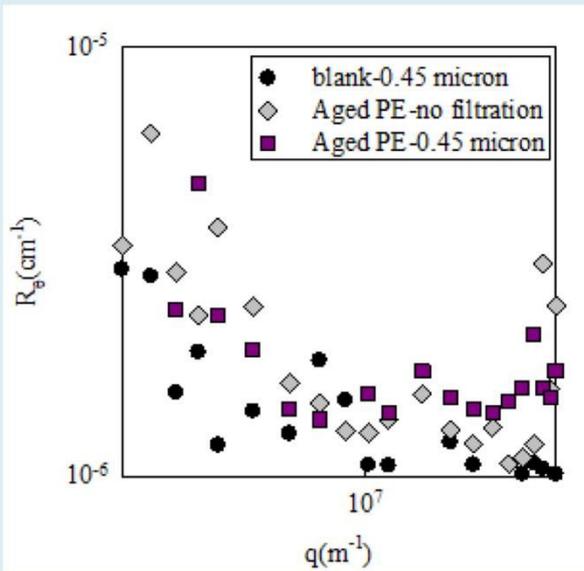


Figure 6: Double logarithmic plot of the scattering intensity as a function of the scattering wave vector (q) for Millipore water with and without PE fragments after 40 weeks of weathering.

The absence of colloidal plastics in the cell containing weathered PE microplastics could potentially be attributed to their aggregation into bigger fragments and their creaming, as was observed for the PE colloids, or to their adsorption on the cell walls. In order to evaluate these possibilities, the measurements were repeated after addition of a surfactant (Tween 80) to the suspensions as detailed in Figure 1 (cell L). This procedure did not have a

significant effect implying that colloidal particles had not been formed at significant concentrations during the weathering. Elsewhere we showed that the minimum concentration that can be detected by light scattering of model polystyrene latex particles a radius larger than 100 nm was around 10^{-6} g.L^{-1} . This means that at most about 10^{-6} g.L^{-1} colloidal plastics were present in the samples.

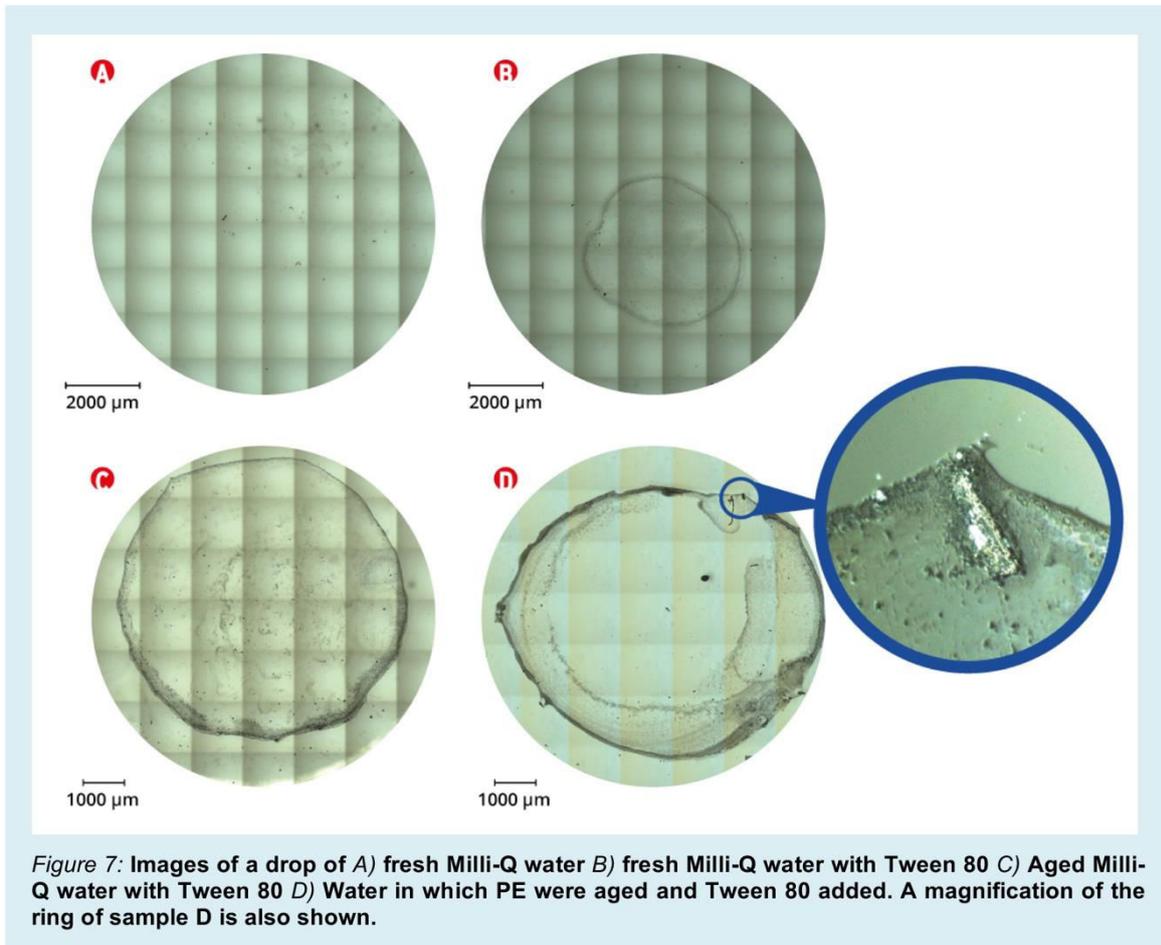
3.3. Spectroscopic analyses of the weathered fragments

Quantification of ageing

The comparison of infrared spectra measured for PE fragments with those of pristine PE films clearly confirms the oxidation of PE during weathering with a strong increase of carbonyl index that is specific of weathering, from 0 for pristine film to 2.49 ± 0.37 after weathering. In addition, an increase of the degree of crystallinity was observed for the weathered PE (0.82 ± 0.05) compared to the pristine PE film (0.69 ± 0.13).

Raman spectroscopy allows a better spatial resolution than infrared spectroscopy so that Raman measurements could also be done for the PE colloids and the water into which the film were suspended. A drop of the water after filtration through 0.45 μm pore size filters to remove larger PE fragments (cell L) was deposited and dried on a glass slide. For comparison, drops of aged water with Tween 80 and fresh Milli-Q water with and without Tween

80 were also deposited and dried on glass slides. As shown on Figure 7, all the drops containing Tween 80, with or without PE, presented after drying a marked (dark) ring at the periphery of the drop caused by the presence of Tween 80. The drop from the water having contained the weathered PE sample (cell L) appeared to be different with the presence of aggregates in the peripheral ring (Figure 7d). The size of these objects was approximately 1 μm , close to the resolution of the apparatus. They were likely to be aggregates of smaller particles, because the solution had been previously filtered through 0.45 μm pore size filters. The aggregates were better visible under polarized light, which can be an indication of the presence of polymer.



As expected, the Raman spectra monitored in the centre of the drops did not provide any chemical signature. When analysing the rings, Raman signatures were easily obtained and the data confirmed the presence of PE mixed with Tween 80 forming the particles observed in the drop from cell L (see Figure 8). However, compared to the pristine PE film before weathering, the relative intensities of the symmetric CH_2 stretching mode at 2850 cm^{-1} and of the asymmetric CH_2 stretching mode at 2880 cm^{-1} appeared to be modified after weathering, in the same proportion as a macroscopic fragment sampled from the cell. Besides the chemical modifications monitored by infrared spectroscopy, the modifications

observed in the Raman spectra suggest a structural modification of the polymer during ageing. Notably, the CH_2 stretching regions indicated a change in the density of PE or a change of crystallinity. A zone of $5 \times 5 \times 10\text{ }\mu\text{m}^3$ focused on an aggregate was investigated in more detail by recording Raman spectra every $0.5\text{ }\mu\text{m}$ in the x, y and z directions. The chemical 3D images corresponding to two different regions are presented in circles in Figure 8. It can be observed that the cube contained both volumes with PE (in red) and voids (in black), corroborating the hypothesis that the particles are aggregates of smaller PE particles.

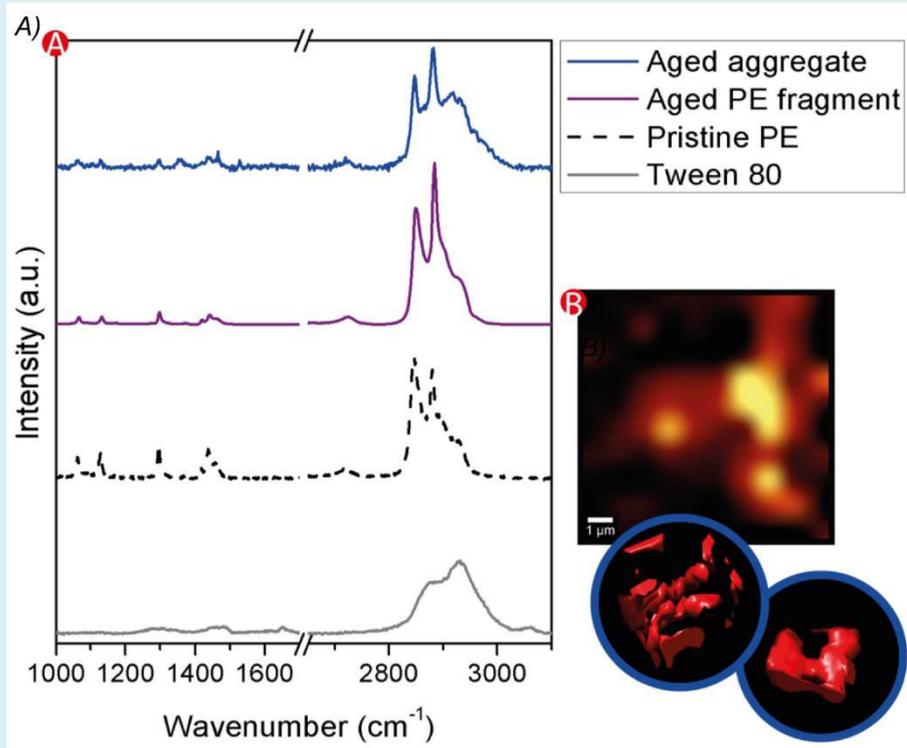


Figure 8: A) Raman spectra of the rings formed by water containing Tween 80 in which the PE film was weathered, a weathered PE fragment, a pristine PE film and pure Tween 80. B) Image of an aggregate (cell L) from the ring under polarized light and the associated Raman imaging.

Raman spectra were also recorded for the synthesized PE particles before and after weathering. Whereas the size of particles was not modified by ageing as measured by light scattering, Raman spectra were very different

after ageing, especially the CH bond band around 3000 cm⁻¹ (see Figure 9). The large band between 3200 and 3600 cm⁻¹ may indicate the presence of water inside the particles.

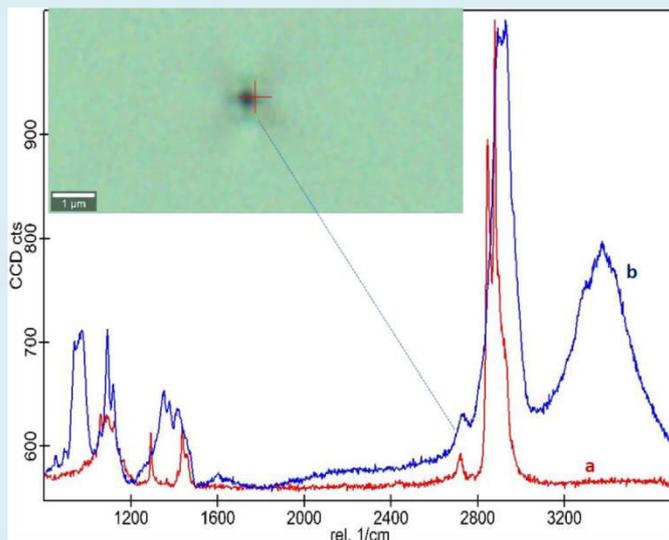


Figure 9: Raman spectra of synthesized PE colloids a) before weathering and b) after 52 weeks of weathering. The inset shows an optical microscopy image of the analyzed aged particle.

4. Discussion

In this study, the fragmentation of PE in water was investigated starting either from colloidal particles of around 1 μm in diameter or from a macroscopic 20 μm thick film. The colloidal particles did not exhibit significant change in their size after more than 40 weeks of photodegradation, but had a tendency to aggregate and cream. These results show that colloidal PE particles do not fragment during weathering. However, during the same time of exposition, fragmentation of a macroscopic PE film was observed with the smallest fragments having a size of around 200 μm . No colloidal plastics (< 1 μm) could be detected in the water despite the fact that chemical oxidation of the film and modification of its crystallinity was found to have occurred during weathering. After filtration on 0.45 μm and elimination of the suspending medium (i.e. water) some aggregates were detected that had the spectral signature of aged PE. However, it is not clear in what form this PE was present in the water before drying.

These results confirm studies on fragmentation reported in the literature showing that the kinetics of fragmentation from macro to micro for a PE film exposed to photodegradation is quite rapid.^{23,24} However, it appears that at the conditions of this study (no strong mechanical abrasion during weathering, abiotic conditions), PE nanoplastics were not formed in significant amounts implying that they are not produced or only at a rate slower than investigated here. Surface-ablation appears also to be very limited. However, such processes could be more important in natural environments through the presence of microorganisms at the surface or of abrasives (e.g. sand and mineral particles). Bulk fragmentation does take place at least at larger length scales. It is possible that this process would lead eventually to nanoplastics, but the present study shows that this may take an extremely long time. However, the fact that colloidal PE particles did not exhibit any size decrease over more than 40 weeks of photodegradation suggests that such small particles do not fragment. Paik and Kar (2009) already studied the stability of PE micro and nanospheres and they showed that the lifetime of nano PE particles was much higher than micro particles at high temperatures, because the decomposition temperature of PE particles appeared to depend on the particle size.²⁵ The possibility of a size limit below which the fragmentation rate of plastics would strongly decrease should be considered²¹ and the

factors that may influence this size limit should be further investigated.

For semicrystalline polymers, during fragmentation, it was shown that cracks propagate preferentially between amorphous and crystalline zones²⁶ and fragments corresponding to the crystalline regions may be released. For most polymers, these regions corresponding sometimes to spherulites, are of micrometric size which could lead to small microplastics (a few μm typically for semicrystalline PE) which may correspond to the smallest fragments possibly generated by fragmentation from a structural point of view.

From a mechanical point of view, for polymers, the extension of the plastic zone δ during breakage may serve as an estimate for the limiting particle size obtainable by fragmentation.²⁷ Indeed, the minimum particle size is given by the minimum distance between two adjacent cracks.

$$\delta = \frac{K_{Ic}^2}{2\sigma_y E}$$

With K_{Ic} : fracture toughness, σ_y : yield stress, E : Young's modulus. The fracture toughness and the yield stress of LDPE at 20°C are close to 0,05 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ and 10MPa respectively.²⁸ With a Young modulus of 150 MPa particles smaller than $\delta=800\text{nm}$ will only be deformed and not broken.²⁹ This may explain why either for the synthesized PE microplastics and films studied here no formation of nanoplastics was observed.

We showed that oxidation had occurred during weathering, which causes scission of PE chains. Therefore short PE chains or PE segments, oligomers and small molecules that can be either volatile or soluble in water may have been released. Recently, Gewert et al. (2018) exposed PE pellets of 2 mm size suspended in water to high-intensity UV light for 5 days.³⁰ After that exposure time, they already detected dicarboxylic acids in the water suggesting that chemical reactions had taken place whereas they did not report any change in the size of the pellets. Due to their small size, PE colloids after the same duration of weathering could not be characterized by infrared, but it is expected that their carbonyl index was increased and strong chemical modifications appeared on Raman spectra. Such chemical modification at their surface might explain their destabilization and the

creaming of these particles during ageing, but this had only a negligible effect on the size and the molecular weight of the particles. This means that the weight fraction of PE that was released by chemical modification was negligible. However, it can be supposed as the size of plastic particles decreases, their ratio surface/volume exposed to UV light and oxygen diffusion grows. The chemical modification happening primarily in surface, the kinetics of oxidation may also be size dependant and we could expect that contrarily to fragmentation, the rate of oxidation would increase when the particle size decreases.

Conclusion

Macroscopic PE films suspended in pure water fragmented during ageing under UV-irradiation. After 40 days of weathering the average fragment size was 1 mm and the smallest fragment size was about 0.15 mm. No fragmentation was observed for colloidal PE particles close to 1 μm in diameter during ageing. It is speculated that fragmentation stops or very strongly slows down below a critical size that is possibly related to the microstructure of the PE particles. Chemical modification of the surface of the PE particles was shown to occur during ageing, which could cause release of break down product in the water. However, this

The results obtained in this work are preliminary and further studies should be conducted to understand the impact of size on the rates of oxidation and fragmentation of PE and other plastics in the environment. However, they are of importance as they suggest that plastics in the aquatic environment may fragment only until a limiting size that is related to the nature and structure of the pristine polymer. Below this limiting size, fragmentation may dramatically slow down and instead chemical degradation products are released from the surface accelerating the dissolution of microplastics.³¹

process was too slow to cause a significant reduction of the size of the PE particles during 40 days of weathering.

The present investigation in quiescent pure water should be repeated in more realistic natural environments in order to elucidate how environmental factors such as waves, winds, sand and microorganisms, influence fragmentation or surface erosion of PE particles. The present study focussed on PE and other plastics should be studied to investigate the effects of the chemical nature and the morphology of the polymers.

1. M. A. Browne, T. Galloway, and R. Thompson, "Microplastic—an emerging contaminant of potential concern?," *Integr. Environ. Assess. Manag.*, vol. 3, no. 4, pp. 559–561, Oct. 2007.
2. M. Eriksen *et al.*, "Plastic Pollution in the World's Oceans: More than 5 Trillion Plastic Pieces Weighing over 250,000 Tons Afloat at Sea," *PLoS One*, vol. 9, no. 12, p. e111913, Dec. 2014.
3. C. M. Rochman *et al.*, "Sources, Fate and Effects of Microplastics in the Marine Environment: Part 2 of a Global Assessment," no. December, 2016.
4. A. L. Andrady, "The plastic in microplastics: A review," *Mar. Pollut. Bull.*, vol. 119, no. 1, pp. 12–22, Jun. 2017.
5. D. K. A. Barnes, F. Galgani, R. C. Thompson, and M. Barlaz, "Accumulation and fragmentation of plastic debris in global environments," *Philos. Trans. R. Soc. B Biol. Sci.*, vol. 364, no. 1526, pp. 1985–1998, 2009.
6. A. L. Lusher, V. Tirelli, I. O'Connor, and R. Officer, "Microplastics in Arctic polar waters: the first reported values of particles in surface and sub-surface samples," *Sci. Rep.*, vol. 5, p. 14947, 2015.
7. M. L. Taylor, C. Gwinnett, L. F. Robinson, and L. C. Woodall, "Plastic microfibre ingestion by deep-sea organisms," *Sci. Rep.*, vol. 6, no. 1, p. 33997, Sep. 2016.
8. N. N. Phuong *et al.*, "Quantification and characterization of microplastics in blue mussels (*Mytilus edulis*): protocol setup and preliminary data on the contamination of the French Atlantic coast," *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2017.
9. A. Ter Halle *et al.*, "Nanoplastic in the North Atlantic Subtropical Gyre," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 51, no. 23, pp. 13689–13697, Dec. 2017.
10. J. Gigault *et al.*, "Current opinion: What is a nanoplastic?," *Environ. Pollut.*, vol. 235, pp. 1030–1034, Apr. 2018.
11. K. Tallec *et al.*, "Nanoplastics impaired oyster free living stages, gametes and embryos," *Environ. Pollut.*, vol. 242, pp. 1226–1235, Nov. 2018.
12. E. Bergami *et al.*, "Long-term toxicity of surface-charged polystyrene nanoplastics to marine planktonic species *Dunaliella tertiolecta* and *Artemia franciscana*," *Aquat. Toxicol.*, vol. 189, pp. 159–169, Aug. 2017.
13. S. Lambert and M. Wagner, "Characterisation of nanoplastics during the degradation of polystyrene," *Chemosphere*, vol. 145, pp. 265–268, Feb. 2016.
14. Y. K. Song, S. H. Hong, M. Jang, G. M. Han, S. W. Jung, and W. J. Shim, "Combined Effects of UV Exposure Duration and Mechanical Abrasion on Microplastic Fragmentation by Polymer Type," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 51, no. 8, pp. 4368–4376, Apr. 2017.
15. J. Gigault, B. Pedrono, B. Maxit, and A. Ter Halle, "Marine plastic litter: the unanalyzed nano-fraction," *Environ. Sci. Nano*, vol. 3, no. 2, pp. 346–350, 2016.
16. A. L. Dawson *et al.*, "Turning microplastics into nanoplastics through digestive fragmentation by Antarctic krill," *Nat. Commun.*, vol. 9, no. 1, p. 1001, Dec. 2018.
17. S. M. Mintenig, P. S. B auerlein, A. A. Koelmans, S. C. Dekker, and A. P. van Wezel, "Closing the gap between small and smaller: towards a framework to analyse nano- and microplastics in aqueous environmental samples," *Environ. Sci. Nano*, vol. 5, no. 7, pp. 1640–1649, 2018.
18. R. Gillibert *et al.*, "Raman Tweezers for Small Microplastics and Nanoplastics Identification in Seawater," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 53, no. 15, pp. 9003–9013, Aug. 2019.
19. A. L. Andrady, "Weathering of polyethylene (LDPE) and enhanced photodegradable polyethylene in the marine environment," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 39, no. 2, pp. 363–370, Jan. 1990.
20. A. Cózar *et al.*, "Plastic debris in the open ocean," *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 111, no. 28, pp. 10239–10244, 2014.
21. Z. Tavassoli and A. E. Shirvani, "Models of fragmentation with power law log-normal distributions," *Phys. A Stat. Mech. its Appl.*, vol. 286, no. 1–2, pp. 29–44, Oct. 2000.
22. G. Balakrishnan, M. D niel, T. Nicolai, and F. Lagarde, "Environmental Science Nano and nanoplastics: preparation of polyethylene," pp. 315–324, 2019.
23. F. Julienne, N. Delorme, and F. Lagarde, "From macroplastics to microplastics: Role of water in the fragmentation of polyethylene," *Chemosphere*, vol. 236, p. 124409, Dec. 2019.
24. N. Kalogerakis *et al.*, "Microplastics Generation: Onset of Fragmentation of Polyethylene Films in Marine Environment Mesocosms," *Front. Mar. Sci.*, vol. 4, no. March, pp. 1–15, 2017.
25. P. Paik and K. K. Kar, "Thermal degradation kinetics and estimation of lifetime of polyethylene particles: Effects of particle size," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 113, no. 2–3, pp. 953–961, Feb. 2009.
26. R. A. C. Deblieck, D. J. M. van Beek, K. Remerie, and I. M. Ward, "Failure mechanisms in polyolefines: The role of crazing, shear yielding and the entanglement network," *Polymer (Guildf.)*, vol. 52, no. 14, pp. 2979–2990, Jun. 2011.
27. H. J. PETROSKI, "Dugdale plastic zone sizes for edge cracks," *Int. J. Fract.*, vol. 15, no. 3, pp. 217–230, 1979.
28. S. Hashemi and J. G. Williams, "A fracture toughness study on low density and linear low density polyethylenes," *Polymer (Guildf.)*, vol. 27, no. 3, pp. 384–392, Mar. 1986.
29. J. Schmidt, M. Plata, S. Tr ger, and W. Peukert, "Production of polymer particles below 5µm by wet grinding," *Powder Technol.*, vol. 228, pp. 84–90, Sep. 2012.
30. B. Gewert, M. Plassmann, O. Sandblom, and M. MacLeod, "Identification of Chain Scission Products Released to Water by Plastic Exposed to Ultraviolet Light," *Environ. Sci. Technol. Lett.*, vol. 5, no. 5, pp. 272–276, May 2018.
31. L. Zhu, S. Zhao, T. B. Bittar, A. Stubbins, and D. Li, "Photochemical dissolution of buoyant microplastics to dissolved organic carbon: Rates and microbial impacts," *J. Hazard. Mater.*, vol. 383, p. 121065, Feb. 2020.

Ressources complémentaires : **Génération de produits de dégradation particulaires lors du photovieillissement du PP**

Protocole

De la même façon que le PE, un film de PP a été déposé dans une cellule en quartz scellée, et trois mesures DLS ont été effectuées après les 9 mois d'irradiation :

1. Avant/ après avoir appliqué le vortex
2. Sur la phase liquide à laquelle du tween 80 avait été ajouté
3. Sur le tube contenant les fragments auxquels de l'eau ultra-pure (non vieillie) et du tween 80 avait été ajouté

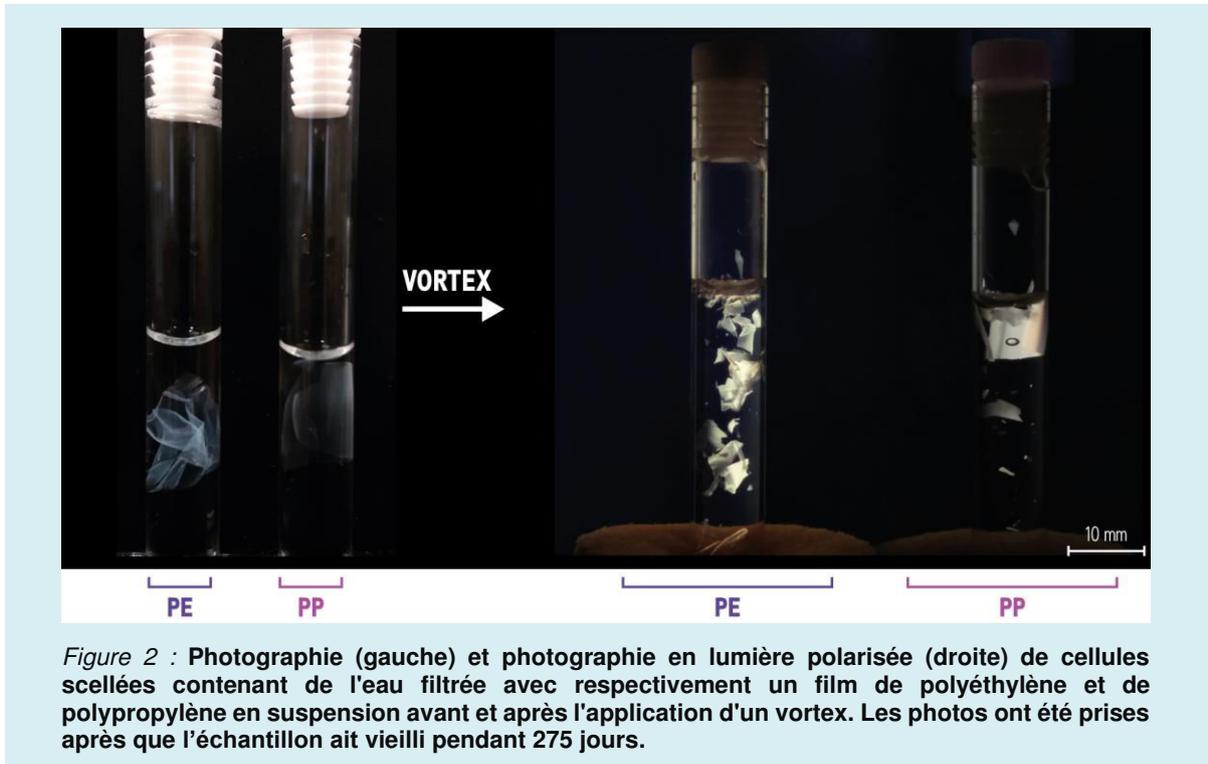


Figure 2 : Photographie (gauche) et photographie en lumière polarisée (droite) de cellules scellées contenant de l'eau filtrée avec respectivement un film de polyéthylène et de polypropylène en suspension avant et après l'application d'un vortex. Les photos ont été prises après que l'échantillon ait vieilli pendant 275 jours.

La Figure 1 présente deux cellules in-situ avant et après avoir appliqué un vortex sur les tubes. Peu de fragments sont visibles dans la cellule de PP, comparés à celle de PE. En réalité, cette cellule contenait de nombreux très petits fragments discernables à l'œil mais pas sur cette photographie.

Quantification du vieillissement du film de PP

De façon à s'assurer de l'oxydation du film de PP, trois fragments ont été prélevés et trois spectres FTIR ont été effectués sur chacun d'eux. L'IC moyen était de $7,45 \pm 2,78$, indiquant clairement l'oxydation du PP causée par le vieillissement dans l'enceinte.

Morphologie des fragments

L'exemple d'images en MEB Figure 2 confirme ce qui avait été observé par AFM dans le *chapitre III partie 3* pour les échantillons de PP vieillis dans l'eau, à savoir la présence de microfissures se propageant radialement à partir du centre des sphérolites.

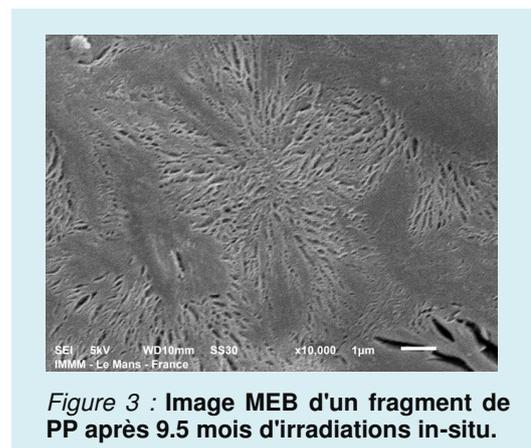


Figure 3 : Image MEB d'un fragment de PP après 9.5 mois d'irradiations in-situ.

Détection de nanoplastiques par DLS

L'évolution de l'intensité de diffusion de la phase liquide filtrée en fonction du vecteur d'onde de diffusion q est présentée *Figure 3*. Après 9,5 mois de vieillissement, les mesures *in-situ* du LDPE et du PP ont montré très peu de différence avec l'eau pure non vieillie filtrée à 0,45 μm .

L'observation au Raman d'une goutte de la suspension de PP séchée est étonnamment semblable à celle de PE. La périphérie noire due à la présence de Tween 80 est bien retrouvée ainsi que des spectres de polymères. Il existe peu de différence entre les spectres de LDPE et de PP obtenus, probablement en raison des scissions de chaînes qui conduisent à de courtes molécules ayant des compositions chimiques très proches (*cf. Figure 4*). De plus, il est intéressant de noter que les spectres des particules de PP tendaient à fluorescer, ce qui a parfois été observé sur des fragments de PP photo-vieillis.

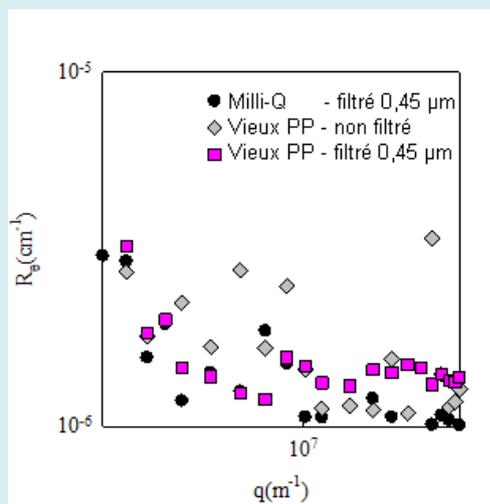


Figure 4 : Evolution de l'intensité diffractée en fonction du vecteur d'onde de diffusion (q) pour l'eau milli-Q avec et sans fragments de PP après 40 semaines de vieillissement sous irradiation UV.

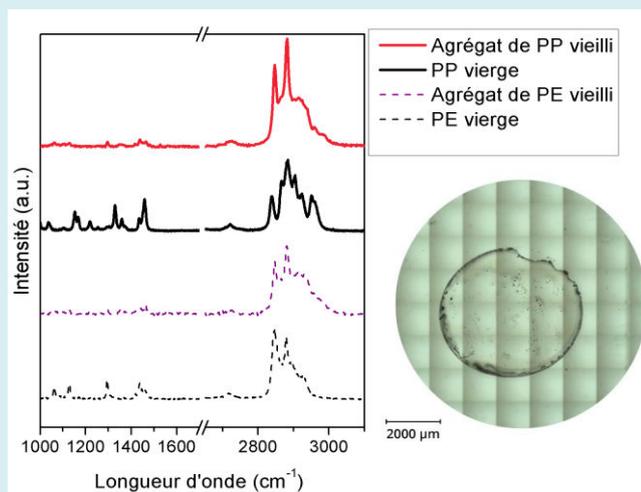


Figure 5 : Comparaison des spectres Raman de films vierges et des agrégats de LDPE et PP vieilli. Image d'une goutte séchée de la phase soluble de PP vieilli avec du Tween 80.

CONCLUSION

Le vieillissement par photodégradation fragilise grandement les structures moléculaires des polymères. A partir d'un certain stade d'oxydation, les faibles contraintes mécaniques extérieures appliquées sur les films de LDPE et de PP tendent à les fissurer selon un schéma spécifique régi par leurs morphologies. La propagation de ces fissures dans le matériau entraîne sa fragmentation et conduit ainsi à des fragments de formes et de tailles prédéfinies. En fonction de la nature du polymère étudié, le facteur de forme diffère. En effet, il est près de 5 fois plus important pour les fragments de LDPE que ceux de PP, ce qui confirme les observations d'une forme davantage allongée des fragments de LDPE et presque carrée des fragments de PP. Ces résultats soutiennent des publications échantillonnant des fragments en environnement marin comme celle de Ter Halle et al.(2017)⁴ qui met en évidence un plus grand nombre de fragments de PE de grande taille que de PP. En revanche, le facteur de forme reste relativement constant au cours du photovieillissement. Ceci semble indiquer que pour les tailles étudiées lorsque les fractures se propagent les directions de propagation privilégiées restent toujours les mêmes. Il a également été démontré sur l'échelle de temps étudiée que l'augmentation de la durée d'irradiation provoquait une diminution de la longueur maximum moyenne des fragments (plus rapide dans le cas du PP) qui ralentissait avec la durée vieillissement. Ainsi lorsque la taille des fragments diminue, il semblerait y avoir une baisse de l'efficacité du mécanisme de fragmentation. La question sur l'origine de cette observation reste ouverte : la limite est-elle la taille des structures cristallines ou bien est-ce qu'une barrière énergétique à la formation de nouvelles fissures devient trop importante lorsque la taille diminue ?

Concernant la limite de taille basse des fragments, lors du vieillissement abiotique et malgré une forte oxydation, aucune nanoparticule n'a pu être détectée en quantité suffisante par la DLS, ni avant ni après la fragmentation ($[C] < 10^{-6}$ g/L). Néanmoins, la signature de chaînes polymère fortement oxydées a été mise en évidence par analyse Raman après concentration de la phase liquide pour le LDPE et le PP. En partant de nanoparticules de LDPE (taille du rayon comprise entre 400 et 800 nm), aucune diminution de taille n'a pu être constatée après vieillissement. A nouveau, ce résultat tend à montrer que l'énergie nécessaire à la fragmentation par propagation de fissures est énergétiquement défavorable pour ces tailles de particules.

D'autres mécanismes de dégradation restent envisageables pour expliquer la présence de produits de dégradation tels que l'érosion (chocs avec une particule plus rigide entraînant une délamination de la couche la plus oxydée⁵) ou la perte de structure due à la dissolution de chaînes dégradées (chaînes courtes de polymères, d'oligomères ou de petites molécules dans le milieu). Ces mécanismes et leurs impacts sur les fragments générés doivent encore être étudiés, en repoussant les limites fixées par les protocoles expérimentaux.

RÉSULTATS PRÉLIMINAIRES ET PERSPECTIVES : OPTIMISATION DU VIEILLISSEMENT ET COMPARAISON À L'ENVIRONNEMENT NATUREL

Il a été fait état au Chapitre II de l'importance de bien choisir la source lumineuse lors d'une étude de photovieillissement. Bien qu'il soit parfois tentant d'augmenter ou de diminuer certains paramètres pour obtenir des résultats plus rapidement, comme la température dans le cas du vieillissement des polymères, la réponse du matériau peut devenir encore moins représentative de ce qui se passe en environnement réel. C'est pourquoi les suivis de photovieillissement nécessitent des temps d'expérimentation relativement longs, surtout lorsque le but est d'aller jusqu'à la fragmentation des matériaux. Des résultats préliminaires, présentés en Annexe III ont montré, sans surprise, que des films minces se fragmentent plus rapidement que des films épais. Afin d'accélérer les cinétiques de vieillissement de films jusqu'à leur fragmentation, des tests pour obtenir des films de LDPE dont l'épaisseur serait de l'ordre de quelques micromètres ont été effectués. Bien que les premiers résultats soient très encourageants des études supplémentaires sont nécessaires avant de valider cette méthode. Ainsi seuls des résultats préliminaires seront présentés dans cette partie.

Lorsque des recherches modèles de physico-chimie sont faites, il est naturel de vouloir vérifier si les résultats obtenus sont représentatifs de ce qui se passe dans l'environnement (c'est d'ailleurs l'une des principales questions posées par les spécialistes de l'environnement). Malheureusement, il n'est pas toujours simple d'identifier les limites des études en laboratoire. Des partenaires du projet Nanoplastiques, Ika Paul-Pont et Arnaud Huvet du LEMAR à Brest, ont accepté de placer certains des films extrudés dans différents sites naturels pendant plusieurs mois afin de pouvoir observer l'impact de l'environnement sur les mécanismes de vieillissement et de fragmentation. Les résultats de ces tests sont présentés dans cette partie et comparés à ceux obtenus lors des études en laboratoire. Cette parenthèse permettra en outre de mieux comprendre de quelle façon les résultats des chapitres précédents s'inscrivent dans cette thématique interdisciplinaire. De plus, lors des différentes études, un phénomène intéressant et peu attendu a été observé : des fragments vieillis de LDPE non colonisés, pourtant moins dense que l'eau, sont descendus dans la colonne d'eau. Des hypothèses seront avancées pour essayer de comprendre ce phénomène.

En conclusion, ce Chapitre n'est donc pas à proprement parler « un chapitre de résultats », faisant état du vieillissement et de la fragmentation des films de LDPE et PP extrudés, mais vise plutôt à proposer de futures pistes de recherche et des perspectives aux travaux présentés.

v.1 - FILMS MINCES DE LDPE : UNE PLATEFORME MODÈLE POUR L'ÉTUDE DU PHOTOVIEILLISSEMENT ?

La fragmentation des plastiques est un processus relativement long à observer, il serait donc intéressant de rechercher des solutions permettant d'en accélérer l'étude. L'une des pistes étudiée dans ce manuscrit est la diminution de l'épaisseur du film. En effet, les films sélectionnés pour ces études faisaient partie des zones les plus fines de la bulle d'extrusion avec des épaisseurs de l'ordre de quelques dizaines de μm , correspondant à des films commerciaux fins. Il semblait impossible par le procédé d'extrusion utilisé lors de cette thèse de pouvoir obtenir des films plus minces. Un protocole d'élaboration de films minces de LDPE les plus homogènes possibles a donc été mis au point. Lors de la préparation des films minces de polymères, il est possible de faire varier leurs propriétés physico-chimiques comme la structure cristalline dont il a été justement vu dans les chapitres précédents, que c'est probablement un des paramètres les plus influents de la fragmentation. Cette étude préliminaire offre donc des perspectives très intéressantes pour les suites de ce travail. Plusieurs techniques existent pour faire ces films minces de polymères, mais dans le cas du LDPE, sa faible solubilité les rend difficile à mettre en œuvre. Le dip-coating est une méthode développée pour réaliser des films minces à partir d'un procédé sol-gel mais cette technique est assez rarement utilisée pour réaliser des films minces de polymère.¹

Dans cette partie, rédigée sous la forme d'un article, est présentée pour la première fois à notre connaissance l'optimisation des paramètres permettant l'élaboration de films de LDPE par dip-coating.

THIN POLYETHYLENE FILMS AS A MODEL TO STUDY THE WEATHERING OF PLASTIC IN THE ENVIRONMENT

F. JULIENNE¹, F. LAGARDE¹, N. DELORME¹

¹ Institut des Molécules et Matériaux du Mans, UMR 6283 CNRS–Le Mans Université, Av. O. Messiaen, 72085 Le Mans cedex 9, France

*corresponding author: nicolas.delorme@univ-lemans.fr, Le Mans Université, Institute of Molecules and Materials of Le Mans – IMMM-UMR-CNRS 6283, 72085 Le Mans Cedex 9, France. Tel: +33 (0)243 832 744

Abstract

In this work, in order to reduce the experiment duration of accelerated weathering and be able to propose a model to study the influence of different parameters, the preparation of polyethylene thin films was optimized to obtain films with low thickness (between 5 and 10 microns) and control the crystalline morphology. The influences of various parameters such as the surface energy of the substrate and the dip-coating deposition parameters were analyzed. Morphology and thickness were controlled by, atomic force microscopy, optical profilometry and contact angle measurement.

The ability to use these model films as a platform for the study of plastic degradation in the environment was confirmed by studying their chemical ageing during an accelerated weathering experiment.

Introduction

Plastic is present in our daily lives and its production is increasing significantly. In 1950, 1 million tons of plastic were produced, in 2016 this figure rose to 396 million tons, up to 10 tons per second. This plastic is most often for single use and according to the latest WWF report, in 2016 310 million tons of plastic waste were generated. Yet the end of life of plastic waste is still poorly managed, and some of them are found in the seas and oceans, going as far as creating continent of waste of which the infamous Great Pacific garbage patch.

Once in the natural environment, the various environmental factors such as UV radiations, bioactivity, temperature variations... lead to their aging and their fragmentation. Fragmentation releases products known to be toxic, such as additives and fillers in the polyester matrix. Moreover, through this process, sizes can range from micrometric to nanometric scale. This very sparse size range is a real problem since it makes the ingestion of plastics possible for species at the base of the food chain (microalgae, daphnia...) as for larger mammals. The study of aging and the fragmentation mechanism of polymers therefore raises environmental and health issues.

It was demonstrated in a previous article that the mechanism depended to a large extent on the morphology imposed by the process of manufacturing films and the environment in which the polymer aged.¹ However even if these studies were performed using accelerated weathering conditions on relative thin films (i.e. 20-30 μm) the duration of the weathering leading to the fragmentation is very long (several months). Indeed, to study the

influence of different parameters on the fragmentation mechanism shorter time of experiments will be better. In addition, among other² we have demonstrated that the crystalline morphology plays a major role in the fragmentation mechanism, the ability to control the morphology of the thin model film is thus expected. Unfortunately it is difficult to obtain films with thicknesses less than 20 μm by industrial processes such as blown-extrusion.³ On the other hand, in the case of this study, the films must not be too thin to be removed from the substrate and thus be able to conduct aging and fragmentation studies. Several techniques exist to prepare thin films of polymers, but in the case of LDPE, its low solubility makes them difficult to implement. Among conventional methods not using a solvent, it is sufficient to heat the polymer above its melting point to obtain a film, but this technique rarely achieves the desired thickness. In semi-industrial conditions, doctor blade (the polymer must be dissolved in a viscous solution) or the spin-coating^{4,5} (the film is then very thin and not always homogeneous) can't be envisaged the case of this study. Usually, dip-coating is a deposition method allowing to reach thicker films than spin coating but the controlled of the deposition parameters can be tricky which explains why this technique is rarely used to make thin films of polymer.⁶ In this work, it was applied for the first time to our knowledge a dip coating process to prepare LDPE films with a controlled thickness and morphology. Then accelerated weathering experiments performed on these films will demonstrate the gain of time and the new opportunities of using thin films.

2. Materials and methods

In order to avoid possible contaminations, all the manipulations before and during the deposition of the films were carried out under a hood. In addition, all the glassware used was previously cleaned with a dishwashing liquid, ethanol and rinsed three times with Milli-Q water.

2.1. Preparation of the solution

Low density polyethylene (LDPE) manufactured pellets (Alcudia PE-003) was used. There were provided with the mention: «does not contain any additives». No additives could be detected either by Infrared or Raman spectroscopy in extruded films. Differential Scanning Calorimetry showed that the LDPE pellets were semi-crystalline thermoplastics with a glass temperature below -110°C , a melting point of 115°C , and a degree of crystallinity of between 33-35 %.

The LDPE solution was carried out using a reflux heating comprising a two/three-neck round-bottom flask placed in an oil bath on a hot plate. The two/three-neck round-bottom flask was equipped with a condenser and a thermometer to easily control the temperature evolution during the experiment. The reflux was stirred during 15 hours at a temperature between 90 and 100°C . It was noted that the reflux time could be decreased but in order to ensure a perfect dilution the choice was made to allow the reflux for a longer period. Two concentrations was prepared, a first at $C_{10\%}$ (i.e. 5g of LDPE pellets in 45g of toluene) and a second of $C_{5\%}$ (ie 2.5g of LDPE pellets in 47.5g of toluene).

2.2. Preparation of the substrate

Substrate cleaning

The films were deposited on glasses slides (Knittel®). These slide meet the ISO 8037/1 standard for dimensions, optical properties and marking of glass slides for optics and optical instruments. New glass slides were cleaned with a solution containing a tensioactive then rinsed with ethanol. Once dried, they were soaked during 20 minutes in a crystallizer containing half methanol and the other half 27% hydrochloric acid. The slides were all transferred to a first beaker containing Milli-Q water to stop the attack of the MeOH / HCl solution. The traces of MEOH / HCl were then removed by rinsing the slides with milli-Q water and redepositing them in third beaker also containing Milli-Q water. Once the slides were dried, they were irradiated 5 minutes under UV-Ozone, to remove any remaining contaminations.

Substrate functionalization

The surface must be functionalized to make the glass slide hydrophobic. Indeed, the polyethylene being hydrophobic and the glass naturally hydrophilic, the solution made cannot adhere to the substrate if the surface of the glass is not hydrophobized. Since the OTDS, of molecular formula $\text{CH}_3(-\text{CH}_2)_{17}-\text{SiCl}_3$ is amphiphilic, it has been chosen to make the surface hydrophobic. To this end, an octadecyltrichlorosilane (OTDS) solution was prepared in bicyclohexyl. The OTS is diluted by a factor of 1000 in bicyclohexyl, a molar concentration of OTS of $0,355 \text{ mol/L}$. The mixture was then homogenized by depositing it for 2 minutes in an ultrasonic tank. During soaking, the hydrophilic head undergoes physisorption by the substrate. The grafting carried out reveals the tail of the OTS on the surface of the substrate and to render it hydrophobic.

2.3. Film deposition and characterisation

Thin films were deposited on a double side glass substrates using a home-made dip coater allowing the control of the dipping speed.⁷

Since thermal annealing was excluded to limit thermo-oxidation, the substrates were put about 15 hours in a desiccators to remove the solvent traces.

Thickness and roughness measurements

Optical confocal profilometry S-Neox (Seonsofar) was used to measure the morphology and the thickness of the deposited LDPE films. The profilometer is here coupled with a focus variation option that allows better results, explaining the repeatability of our results even for the least favorable conditions. The confocal microscopy mode with an objective x50, makes possible to analyze the thickness of the sample, and the interferometry mode with an x20 objective allow to determine the roughness of the films.

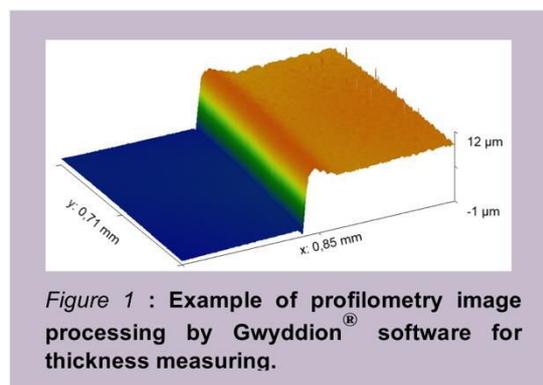


Figure 1 : Example of profilometry image processing by Gwyddion® software for thickness measuring.

Water contact angles

The technique of contact angles consists of measuring the angle formed between the studied surface and a liquid, here ultrapure water. At least three-four drops were deposited, using a home-made device, on the samples and sometimes duplicates, these measurements were averaged and an estimate of the uncertainties for each average point was calculated.

2.4. Ageing protocol

Accelerated aging

To reproduce sunlight exposure, each sample was placed in a XLS+ chamber equipped with a xenon lamp. The weathering was done following the ISO 4892-2 standard. The irradiation intensity was around 60 W/m², with a energy dose of approximately 216 KJ/m² for 1 hour, and a temperature between 30-45°C. The

study took place between June 6 and 21, 2019, about 77700 KJ/ m².

Aging monitoring by FTIR

FTIR spectra were acquired using a Fourier transform infrared two microscopy systems

1. μ FTIR; Spotlight 200i FT-IR microscopy system, perkin Elmer, in transmission mode, for blown extruded film. For each film, three measurements were done in the center of the film where it is most homogeneous.
2. FTIR Vertex 70V, Bruker, in ATR mode with a diamond crystal.

Measurements were realized with 32 accumulations ranging from 4000 to 600 cm⁻¹. The spectra were then baseline corrected with the software Spectrum[®]. To evaluate the oxidation of PE, an oxidative index was calculated as the ratio of integrated intensities for different wavelength as follows

$$CI = \frac{I_{1970-1560}}{I_{1450-1540}}$$

3. Results

3.1. Protocol optimization

In order to control the hydrophobicity of the glass substrate OTS functionalization was performed two times. It has been demonstrated in the past that a surface completely covered of OTS present a water contact angle above 100°C.⁸ Figure 2 shows the evolution of the water contact angle as function of the dipping time. Before accumulated time of 120 seconds there is a rapid increase in hydrophobicity of the slide characterized by an increasing CA. However, from 120 seconds, the soaking time does not seem to influence the hydrophobic nature of the substrate. Indeed, the value of the CA between the slide and the drop of water stabilizes and forms a plateau at 102°. For such surface, the surface energy calculated using Fowkes theory shows that the polar component of the surface energy represents only 0,5% of the total surface energy demonstrating the high hydrophobicity of the surface.⁹

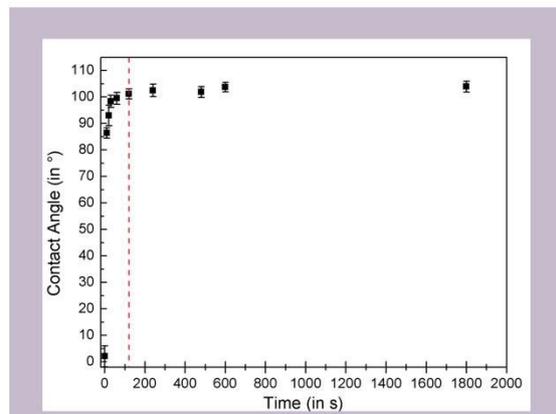


Figure 2 : Evolution of contact angles as a function of cumulative quenching times in the OTS.

3.2. Influence of different parameters on film properties

Importance of the temperature

Once the solution is obtained continuous magnetic stirring and heating above 95°C are needed to prevent precipitation of the polymer. In addition, if the substrate is not heated above the same temperature, the difference of temperature between the solution and the substrate led to a fragmented and non-adherent film (cf. Figure 3). This is probably caused by the quick re-crystallization and precipitation of the polymer. Water contact angle measurement was made on an OTS modified glass slide after heating during approximately 15 min and confirm that the coating was not damaged.

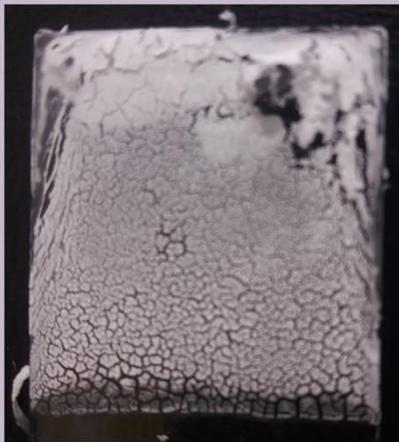


Figure 3 : Film not held due to temperature difference.

Control of the film thickness

Usually in dip-coating process the film thickness is determined by the interplay between the entraining forces, draining forces, and the drying of the film. As shown in Figure 4, for the concentrations $C_{5\%}$ and $C_{10\%}$, optical profilometry analysis revealed that film thickness increases with the rate of withdrawal speed.⁷ Once the substrate, glass slide, dipped in the diluted LDPE solution, the film thins until the forces at play balance out or until it hardens due to a dramatic increase in viscosity by solvent evaporation. This result indicates during the dip coating the drying line is moving faster than the solvent is evaporating. As a consequence, film thickness is governed by the solution properties and the withdrawal speed, according to the Landau-Levich model where evaporation rate has no important effect.¹⁰ This thinning continues when the solvent evaporates from the film.

For the same withdrawal speed the thickness obtained for the higher concentration is always higher. This is because at the same moving upwards with the substrate is larger for a more viscous liquid since the drag force is proportional to the solution viscosity.¹⁰ The results for slow drying reveal a good agreement with a model prediction in which $h \propto \eta^y$, where h is the thickness and η the solution viscosity. Yimsiri and al.¹¹ shows that y is around 0,6 but lower values exponent 0,40 were found in the case of fast drying. When this model is applied, it is found $y = 0,43$ for $C_{5\%}$ et $y = 0,38$ for $C_{10\%}$.

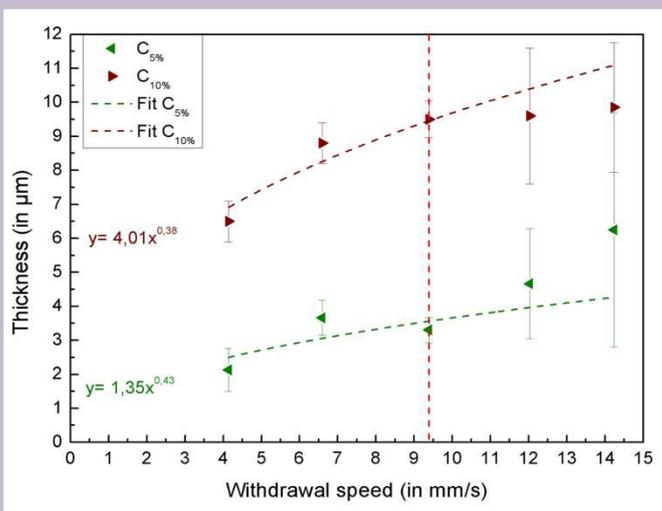


Figure 4 : Evolution of films thicknesses, measured by optical profilometry, as a function of deposits velocity.

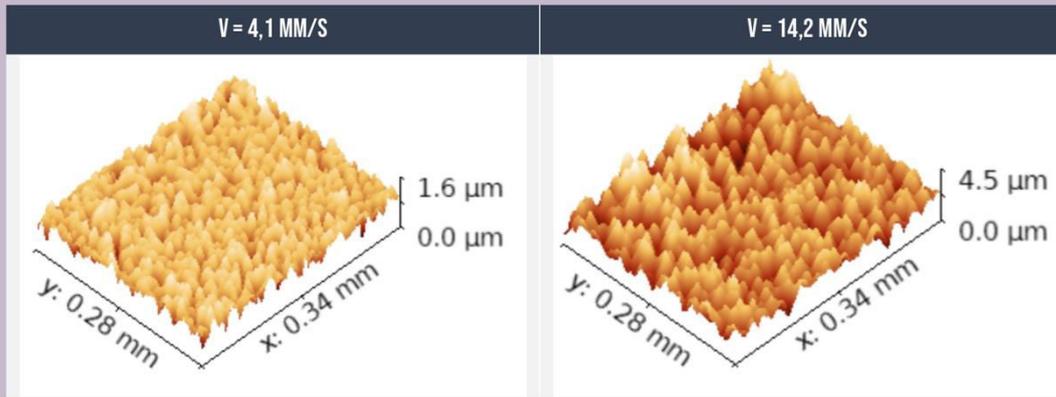
It is recalled that one of the objectives of this study is to produce films with a thickness between 5 and 10 microns in order to be able to remove more easily the film, the concentration chosen is therefore $C_{10\%}$.

Control of the film morphology

A first analysis of the morphology of the $C_{10\%}$ films was made by microscopy. Table 1 shows the presence of numerous ordered spherulites for all speeds tested. This kind of crystalline structure can be found in nearly all crystallisable

organic polymers when polymer is crystallized from solutions at large undercooling.¹² Such structures were already observed for LDPE thinner films deposited by spin coating.⁵ Nevertheless the spherulites obtained during this experimentation are not flat, they have more a 3D structure. So there is enough space for the structure to grow.¹³ In addition to the differences in thickness, it is clear that depending on the speed applied to the slide there are differences in number and size of these spherulites.

Table 1 : Surface topographies of $C_{10\%}$ films by profilometer at 28 x 34 mm.



Evolution in numbers and size of spherulites

Figures 5 shows that diameter of largest spherulites increases with the withdrawal speed. Except for the highest speed, the number of spherulites also increases with the withdrawal speed, which is confirmed by Diahm et al.¹⁴ Besides, it is known that film thickness impact the morphology of spherulites.¹² Nevertheless, it would be desirable to repeat the experiments to confirm these evolutions.

One has to note that difference in number and size of spherulites does not imply difference of degree of crystallinity. To illustrate this, the degree of crystallinity of two films with different morphology and thickness ($C_{5\%}$ and $C_{10\%}$ films for $v = 9.4$ mm/s) were analysed by DSC and a similar degree of crystallinity were measure (i.e. 32%). It would be interesting to carry out more analysis to know the influence of the morphology and the thickness of the films on the crystallinity rate.

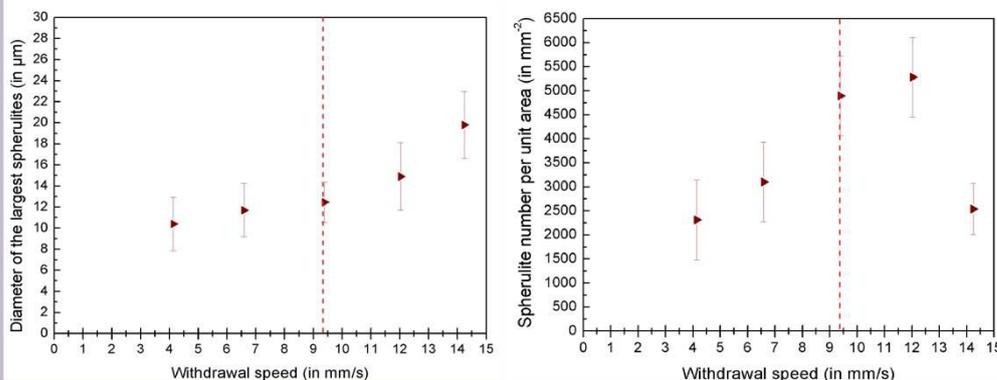


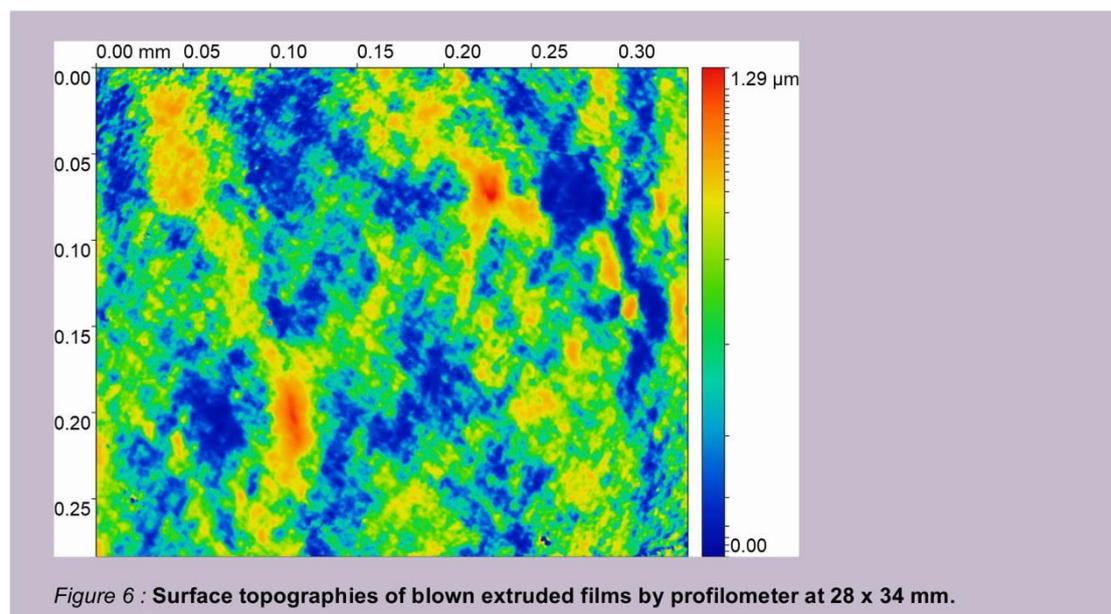
Figure 5 : Evolution of (left) the diameters of the largest spherulites (right) the number of spherulites per unit area according to the withdrawal speed for $C_{10\%}$.

In conclusion, this study makes it possible to develop films:

1. of small thicknesses but sufficiently thick to be removed from the substrate
2. with different morphology, which is extremely important since it has been demonstrated in a previous study that morphology is a determining parameter of the fragmentation mechanisms of plastic films during their aging in the environment.

In order to show that these films could serve as a platform for studying fragmentation

mechanisms, their behavior has been studied and compared to those of film produced by blown-extrusion. Their characteristic is to have thicknesses between 19-21 μm and a degree of crystallinity of 32% (similar to those of the thin films produced). However, the morphologies of these extruded films are different since they have an aligned organization due to the extrusion process which tends to align the crystalline chains (cf. Figure 6).



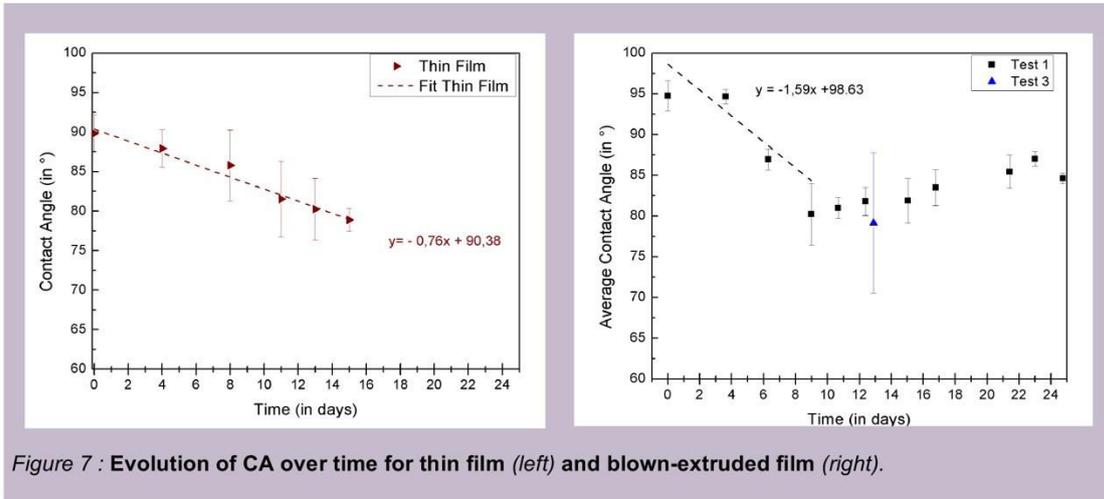
3.3. Chemical changes during photoageing of film

In view of the previous results, film with a concentration $C_{10\%}$ having undergone withdrawal speeds of 9,4 mm/s were selected to follow the chemical modifications during the weathering. These last were monitored by studying the evolution of the water contact angle (surface modification) and the carbonyl index (bulk modification) as function of the weathering time.

Water contact angle (surface modification)

As shown on Figure 7, whether for extruded films or elaborated films, non-aged films have a water contact angles close to 90° which is an expected value for LDPE surface.¹⁵ Then, during the first days of irradiation the CA

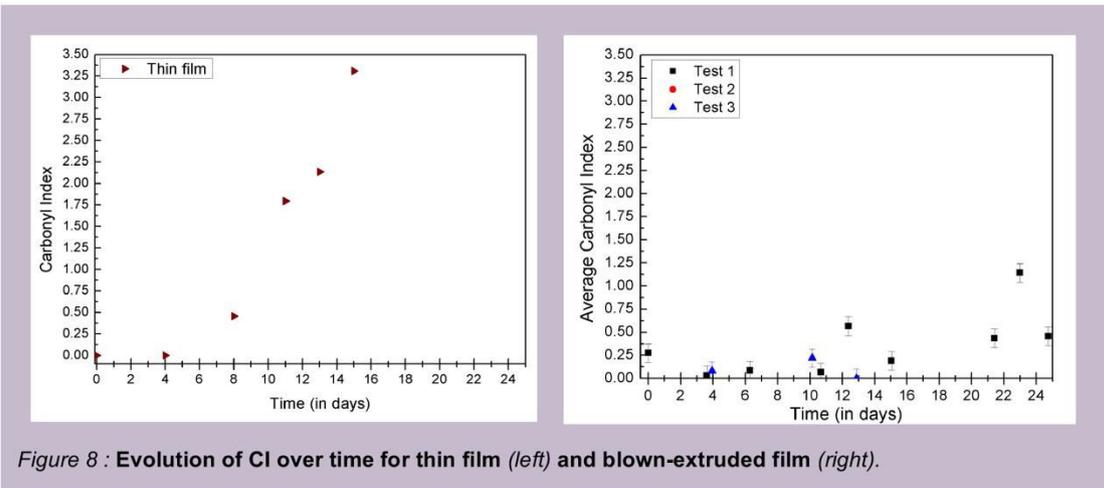
decrease. This evolution shows the apparition of oxidation groups on the surface of the film. Indeed, the oxidation is first in surface and then in the bulk. It's known that the amorphous phase oxidizes more easily than the crystalline phase. Here for a similar crystallinity degree, the kinetics with which the CA decreases during the first 16 days is twice lower for thin film ($-0,76^\circ/\text{days}$) compared to blown-extruded films ($-1,5^\circ/\text{day}$). Since CA are sensitive to the chemical modification of the surface one could have expected that the evolution with weathering time would be thickness independent. Our result seems to show that the morphology or the roughness of the film influence the ageing of the surface.



Oxidation monitored by FTIR (bulk modification)

Regarding chemical modifications in volume, for extruded films or thin films the CI (proportional to the quantity of introduced polar groups during the oxidation) evolution seems to increase linearly with the weathering time. From Figure 8, one may conclude that inversely to the contact angles results, oxidation in volume for thin film looks faster in extruded films. Unfortunately, since transmission mode FTIR

(which probe the total thickness of the film) and ATR mode FTIR (sensitive to the few μm from the surface) were used to determine the CIs of respectively extruded and thin films, this observation can't be confirmed. However, since the thickness of the film and the penetration depth of ATR signal are similar it can be assumed that results may be relevant. Further measures must therefore be carried out to confirm these promising results.



Conclusion

This article presents an optimized protocol for the elaboration of thin film of LDPE film by dip coating. It has been determined that many factors such as substrate surface energy and deposition conditions can be optimized to obtain thin LDPE film with controlled thickness and morphology. Indeed the elaborated films had a respective thickness in the range of

2-10 μm allowing the film to be removed from their substrates. In addition, first weathering tests were performed and even if the results need to be confirmed they demonstrate the potentiality of thin films to be a model platform for the study of plastic fragmentation in the environment.

1. Julienne, F., Delorme, N. & Lagarde, F. From macroplastics to microplastics: Role of water in the fragmentation of polyethylene. *Chemosphere* 124409 (2019).
2. Gaillard, T., George, M., Gastaldi, E., Nallet, F. & Fabre, P. Experimental and theoretical study of the erosion of semi-crystalline polymers and the subsequent generation of microparticles. *Soft Matter* (2019).
3. Zhang, X., Elkoun, S., Aji, A. & Huneault, M. Oriented structure and anisotropy properties of polymer blown films: HDPE, LLDPE and LDPE. *Polymer* 45, 217–229 (2004).
4. Lock, E., Walton, S. & Fernsler, R. Preparation of ultra thin polystyrene, polypropylene and polyethylene films on Si substrate using spin coating technology. (DTIC Document, 2008).
5. Jeon, K. & Krishnamoorti, R. Morphological behavior of thin linear low-density polyethylene films. *Macromolecules* 41, 7131–7140 (2008).
6. Konefał, M. et al. Adjustable self-assembly in polystyrene-block-poly (4-vinylpyridine) dip-coated thin films. *Polymer* 177, 35–42 (2019).
7. Ayche, K. et al. Natural rubber based thin coating for MEMS encapsulation. *Progress in Organic Coatings* 99, 308–313 (2016).
8. Delorme, N., Bardeau, J.-F., Bulou, A. & Poncin-Epaillard, F. Controlled modification of octadecyltrichlorosilane self-assembled monolayer by CO₂ plasma. *Thin Solid Films* 496, 612–618 (2006).
9. Marmur, A. Soft contact: measurement and interpretation of contact angles. *Soft Matter* 2, 12–17 (2006).
10. Rio, E. & Boulogne, F. Withdrawing a solid from a bath: How much liquid is coated? *Advances in Colloid and Interface science* 247, 100–114 (2017).
11. Yimsiri, P. & Mackley, M. R. Spin and dip coating of light-emitting polymer solutions: Matching experiment with modelling. *Chemical Engineering Science* 61, 3496–3505 (2006).
12. Crist, B. & Schultz, J. M. Polymer spherulites: A critical review. *Progress in Polymer Science* 56, 1–63 (2016).
13. Mellbring, O., Kihlman Øiseth, S., Krozer, A., Lausmaa, J. & Hjertberg, T. Spin coating and characterization of thin high-density polyethylene films. *Macromolecules* 34, 7496–7503 (2001).
14. Diahm, S. et al. Dielectric strength of parylene HT. *Journal of Applied Physics* 115, 54102 (2014).
15. Subedi, D. Contact angle measurement for the surface characterization of solids. *Himalayan Physics* 2, 1–4 (2011).

Un vieillissement a également été appliqué aux échantillons de concentrations C_{5%} ayant subi une vitesse de retrait de 9,4 mm/s. Les évolutions des AC et des IC au cours de l'irradiation sont reportées Figures 1-2, il serait intéressant de réitérer l'expérience pour avoir de meilleurs statistiques.

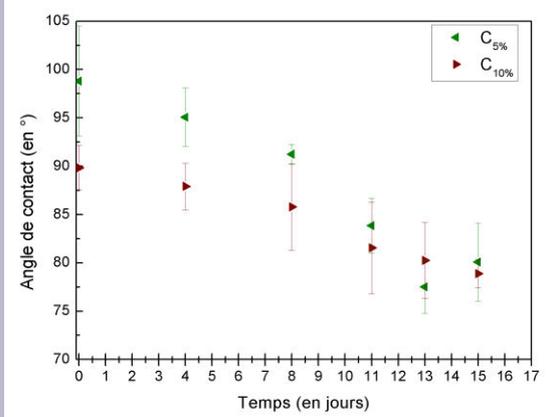


Figure 1 : Evolution des AC pour des films minces de concentrations C_{5%} et C_{10%}.

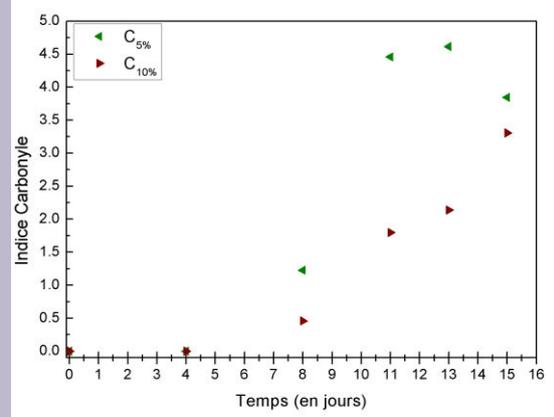


Figure 2 : Evolution des IC pour des films minces de concentrations C_{5%} et C_{10%}.

CONCLUSION

Les résultats obtenus sont très encourageants car il a été démontré la possibilité de préparer des films d'épaisseur micrométriques dont la morphologie cristalline pouvait être modifiée. De même, les premiers tests de vieillissement semblent prometteurs. Cependant il reste plusieurs études à réaliser pour valider notre méthode :

- 1) En termes de protocole d'élaboration des films
 - Confirmer l'influence du substrat sur la morphologie des films
 - Mieux contrôler la vitesse d'évaporation du solvant qui semble être l'élément moteur dans la formation des structures cristallines (des tests de chauffage puis de trempage dans l'azote liquide ont été effectués mais les taux de cristallinités des films minces contrôlés par DSC ne changeaient pas)
 - Essayer d'élaborer des films de PP
- 2) En vieillissement accéléré
 - Etudier la propagation des fissures en fonction de la morphologie cristalline des films en milieu air et eau et comparer avec les résultats obtenus sur les films épais
 - Démontrer que le modèle est acceptable pour des études de vieillissement des plastiques. (Épaisseur suffisante, importance de la présence ou non de substrat...)

V.2 - COMPARAISON DES RÉSULTATS AVEC DES ÉCHANTILLONS VIEILLIS EN ENVIRONNEMENT MARIN

Cette partie très brève a pour objectif de mettre en relation les résultats présentés précédemment et obtenus en laboratoire avec ce qui peut se produire lors d'un vieillissement en conditions naturelles. Les conditions dans lesquelles les films de LDPE et de PP ont vieilli dans les expériences précédentes notamment celles de l'irradiation étaient optimisées pour être représentatives d'un certain environnement. Or, il a été vu Chapitre I.1.b qu'en environnement réel que de nombreux facteurs intervenaient dans le vieillissement. Ainsi, la photodégradation dans l'air présentée précédemment ne subissait pas l'alternance du jour et de la nuit, les variations de paramètres météorologiques (température, humidité...) et les polymères dans l'eau Milli-Q n'étaient pas exposés aux micro-organismes, salinité, différences de pH... Pourtant, il a été conclu grâce aux parties précédentes de ce chapitre que le vieillissement des polymères apparaissait fortement dépendant de l'environnement d'étude. Cette dernière partie proposera donc une comparaison des ordres de grandeur des IC pour des polymères restés dans l'environnement et pour les polymères irradiés en laboratoire. Des observations sur la position des fragments dans une colonne d'eau après leur vieillissement seront également présentées.

V.2.A - VIEILLISSEMENT EN ENVIRONNEMENT NATUREL

V.2.A.α - EXPOSITION PROLONGÉE DE LDPE ET PP DANS L'AIR

Afin de comparer les résultats obtenus sur les polymères modèles étudiés ci-dessus, à des polymères utilisés et vieillis au quotidien, deux échantillons irradiés dans l'air ont été prélevés et analysés. Le premier à gauche de la Figure 3, provient d'une bâche de LDPE d'épaisseur moyenne $77 \pm 3 \mu\text{m}$ utilisée en extérieur puis stockée dans un endroit peu éclairé et non thermostaté pendant environ 30 ans. L'analyse FTIR a montré un IC est de 2,48, ce qui pour un film irradié dans l'air en enceinte XLS+ dans nos conditions correspond à environ 55 jours de vieillissement.

Le second échantillon à droite sur la Figure 3, est une pochette plastique de polypropylène d'épaisseur moyenne $58 \pm 2 \mu\text{m}$ laissée environ 7 ans derrière un pare-brise de voiture. L'analyse FTIR a montré que ce matériau possédait un IC de 13,4, soit un IC équivalent à celui obtenu après 17 jours de vieillissement accéléré dans l'enceinte.

Le LDPE et le PP vieillis dans l'air en environnement naturel ont des ICs plus faibles que ce qui pourrait être attendu après 30 ans et 7 ans de vieillissement. En effet, bien qu'ils soient plus épais que les échantillons extrudés, les IC pour ces matériaux sont comparables puisque les mêmes pics d'oxydation et de référence ont été sélectionnés. Plusieurs pistes peuvent expliquer cet écart



entre les ICs de plastiques vieilliss en environnement réel et ceux des plastiques provenant d'environnement modèle. D'une part, la composition chimique des plastiques récoltés n'est pas connue et peut donc contenir des additifs comme des antioxydants dont le but est justement de ralentir le vieillissement (cf. Figures 4-5). D'autre part la chambre à vieillissement accélérée augmente la cinétique du vieillissement d'un facteur important,^{2,3} alors que dans les deux cas (pare-brise et pénombre) malgré les temps de vieillissement important, la quantité de rayonnement reçu est limitée.

Cette comparaison avec des échantillons réels permet de confirmer que les observations faites durant ce manuscrit basées sur des études de vieillissements accélérés de 3 mois au maximum correspondent probablement à des temps de vieillissement en milieu naturel extrêmement longs (de plusieurs dizaines d'années).

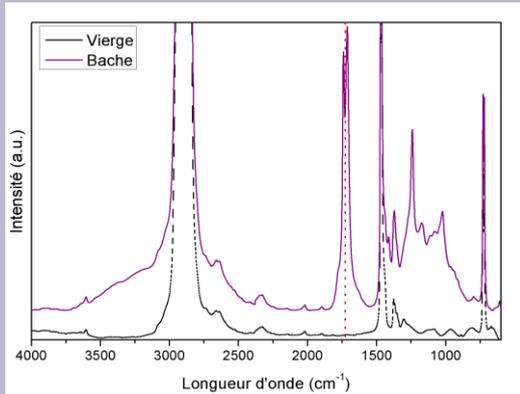


Figure 4 : Spectre IR d'un film de LDPE extrudé au CTTM non-vieilli et d'un fragment de bâche vieilli 30 ans dans l'air.

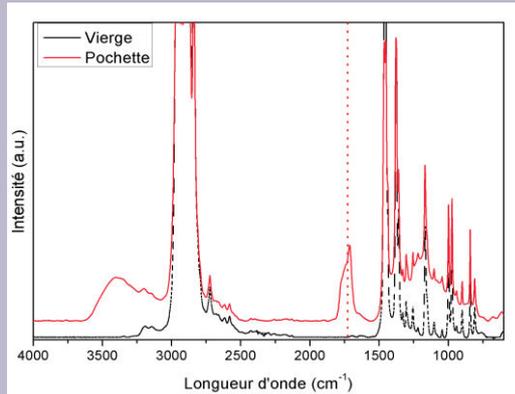


Figure 5 : Spectre IR d'un film de PP extrudé au CTTM non-vieilli et d'un fragment de pochette plastique vieilli 7 ans dans l'air.

V.2.A.β - EXPOSITION EN MILIEU MARIN

Des films de LDPE élaborés par la méthode d'extrusion soufflage et dont les épaisseurs sont indiquées dans le *Tableau 1* ont été envoyés au LEMAR de Brest afin d'être placés du 24/07/2017 au 09/10/2017 en rade de Brest sur quatre sites naturels différents : sur la plage ; immergés toutes les 6 heures (marée); attachés à une bouée (recouvert d'environ 5 cm d'eau) ; totalement immergés (entre 2 à 10 m de profondeur).

Tableau 1 : Moyenne des épaisseurs des deux films placés en milieu marin.

ENVIRONNEMENT	PLAGE	MOITIÉ/MOITIÉ	BOUÉE	IMMERGÉ
MOYENNE DES EPAISSEURS ± ERREUR	67.90 ± 2.04	42.70 ± 8.14	60.50 ± 9.92	50.60 ± 12.42

Le *Tableau 2* montre les photographies des échantillons prélevés après plus de 2 mois de vieillissement sur les différents sites. Il peut être noté que les échantillons ayant été avec contact de l'eau de mer (marée, immersion légère et immersion profonde) présentent un dépôt coloré caractéristique de la formation d'un biofilm composé d'une grande diversité d'organismes (procaryotes, eucaryotes...). Afin d'évaluer le degré de vieillissement de ces différents échantillons un nettoyage a donc dû être effectué afin d'éliminer le biofilm en suivant le protocole proposé par Ter Halle et al. (2016)⁴ : 48h dans une solution d' 1M d'hydroxyde de sodium puis abondamment rincés à l'eau distillée et séché sous hotte.

Tableau 2 : Films de LDPE irradiés dans les différents sites avant et après nettoyage, dont le film « Echantillon 1 – Après nettoyage » sur la plage observé en lumière polarisée.

	ECHANTILLON 1 AVANT NETTOYAGE	ECHANTILLON 1 APRÈS NETTOYAGE	ECHANTILLON 2 AVANT NETTOYAGE	ECHANTILLON 2 APRÈS NETTOYAGE
PLAGE				
PLAGE ET MER				
IMMERSION LÉGÈRE				
IMMERSION PROFONDE				

Après nettoyage une analyse FTIR en transmission a été effectuée sur tous les échantillons (cf. Figure 6). En spectroscopie infrarouge, les biofilms émettent généralement des bandes d'absorption entre $1540-1640\text{ cm}^{-1}$ causées par leurs groupements amides. Pour des échantillons irradiés en milieu marin les spectres peuvent également être modifiés par la présence de sels dans la région $3000-4000\text{ cm}^{-1}$.⁵ L'absence de ces bandes sur les différents spectres semble indiquer que le nettoyage est efficace, bien que la disparition du dépôt coloré ne soit que partielle.

Seuls les échantillons disposés sur la plage présentent une bande caractéristique des groupements carbonyles (indiquée par ligne pointillée sur Figure 6). Des différences de spectres dans la région $900-1000\text{ cm}^{-1}$ sont également à noter mais ces différences ne sont pas forcément significatives car potentiellement liées au positionnement de l'échantillon lors de l'analyse. Les échantillons placés en contact de l'eau de mer ne présentent pas de signature spectroscopique caractéristique de l'oxydation et ne montrent aucune trace de vieillissement chimique. Ceci suggère pour les échantillons en contact avec l'eau de mer que la formation du biofilm est très rapide et protège les films du rayonnement UV et de la photodégradation. Ce résultat confirme les observations d'Andrady et al. (1990), Gewert et al. (2015) et Suhrhoff et al. (2016).⁶⁻⁸ L'IC déterminé pour les échantillons vieilliss 2 mois sur la plage est inférieur à 0,1 ce qui montre que même avec peu de biofilm et en l'absence d'additifs le temps de vieillissement du film de LDPE sera très long comparativement à l'étude faite en chambre de vieillissement accéléré. Une étude approfondie des films pour vérifier l'état de leurs surfaces (fissures, rugosité, érosion) serait nécessaire mais elle n'a pas pu être menée dans le cadre de cette thèse.

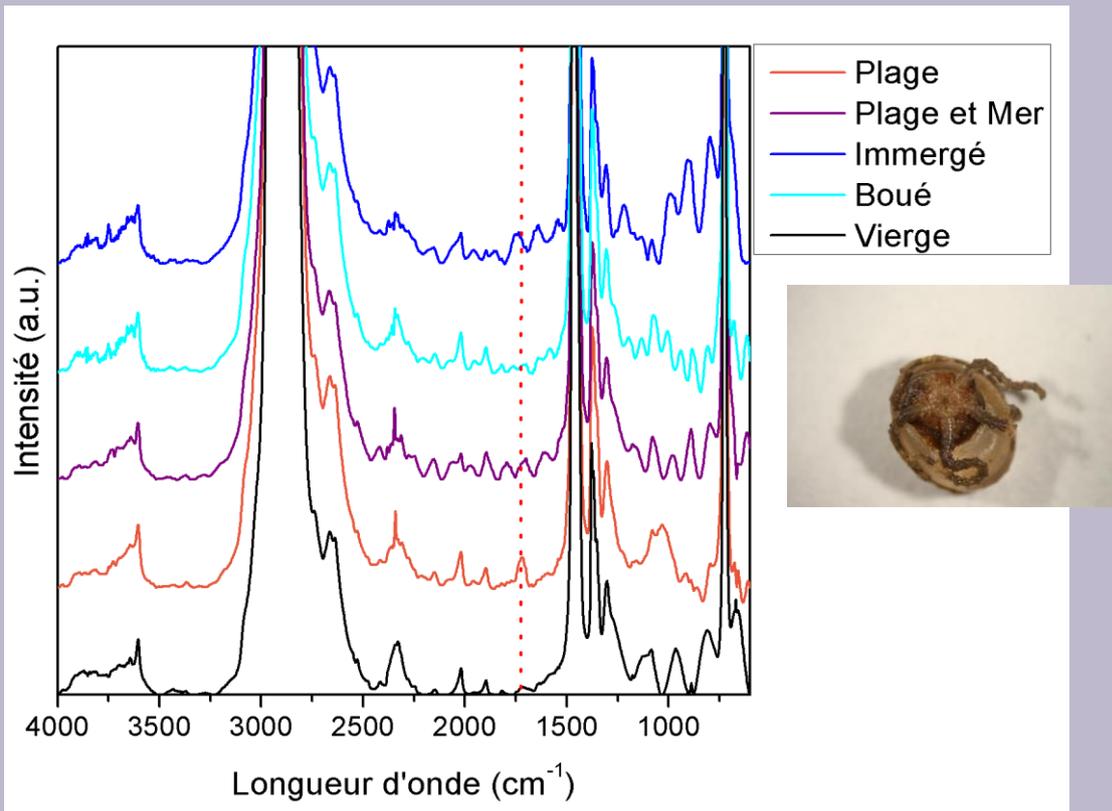


Figure 6 : Spectres FTIR des films de LDPE irradié dans les quatre sites après nettoyage. Photographie d'organisme fixé sur une pellet.

CONCLUSION

Ces comparaisons confirment que les études en laboratoire présentées dans ce manuscrit représentent des temps de vieillissement extrêmement longs dans l'environnement naturel dans le cas du vieillissement dans l'air (pour les échantillons utilisés probablement de plusieurs dizaines). Cela ne signifie pas forcément que la fragmentation ne se fera qu'après des temps aussi longs d'exposition car, comparativement à l'étude en laboratoire, les échantillons sur la plage seront soumis à de l'érosion mécanique due aux grains de sables transportés par le vent, à des variations de températures et de taux d'humidité importantes qui pourraient induire des contraintes mécaniques qui faciliteront sa fragmentation.

Ainsi des études modèles telle que celle présentée ici peuvent paraître assez peu représentatives de ce qui se passe en environnement réel. Néanmoins, les différences de cinétiques relevées illustrent bien l'importance d'études telles que là notre car en environnement réel, il serait impossible de pouvoir déterminer les paramètres physico-chimiques influant la fragmentation des polymères.

Remarque : La fragmentation et la fissuration d'objets rejetés sur diverses plages ont été observées. Les photographies sont disponibles en [Annexe V.1](#).

V.2.B- POSITION DANS LA COLONNE D'EAU

Pour mieux comprendre l'impact des microplastiques sur le milieu marin, il est nécessaire de bien comprendre au-delà de leur niveau de contamination leur répartition.⁹ Le LDPE est un polymère ayant une densité inférieure à celle de l'eau (= 0.91-0.93 g/cm³) ainsi lorsqu'il est mis dans l'eau le film flotte à la surface. Cependant au cours des différentes expériences de vieillissement présentées dans ce manuscrit plusieurs fragments de LDPE vieillis sont descendus dans la colonne d'eau (cf. Figure 7). Sur la base de ces observations plusieurs hypothèses sont proposées, afin de commencer à comprendre ce phénomène. Des études comme celle de Shen et al. (2001)¹⁰ ont listé les paramètres expliquant la séparation sélective par flottaison des plastiques comme le poids; la poussée d'Archimède; la présence de bulles d'air ; la température; la densité de l'objet avec/sans bulle; la forme; la nature chimique....

Hypothèse 1 :

Dans la littérature un des facteurs pouvant entraîner une augmentation de densité des films est sa colonisation biologique. Ici les tests sont réalisés en conditions abiotiques et sur la majeure partie des échantillons qui coulaient et notamment dans le test pour lequel les échantillons ont été irradiés In-situ et dont les cellules n'ont jamais été ouvertes (cf. Figure 7), aucune présence de microorganismes ni signature FTIR (présence d'un pic caractéristique autour de 1600 cm⁻¹) n'ont pu être relevés sur les fragments devenus plus denses que l'eau. La présence de microorganismes a été suspectée sur un seul des films ayant coulés lors du Test 1 (cf. Figure 8). L'hypothèse d'une colonisation biologique semble donc peu probable.

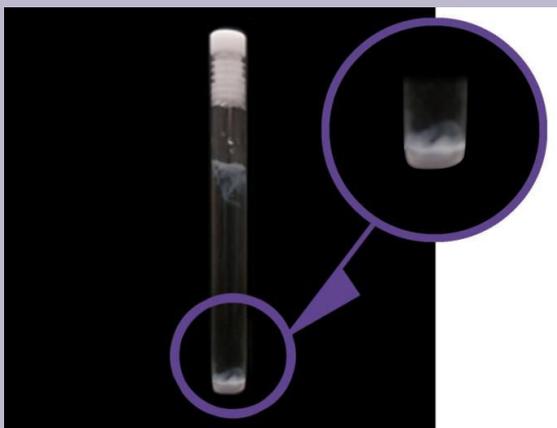


Figure 7 : Cellules In-situ avec répartition des fragments de LDPE dans la colonne d'eau.

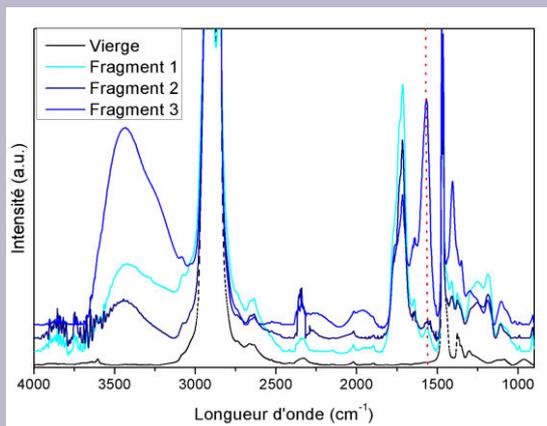


Figure 8 : Spectre IR de fragments de LDPE colonisés (pic à 1570 cm⁻¹) avec et d'un film non-vieilli.

Hypothèse 2 :

La seconde hypothèse s'est portée sur la présence des fissures détectées lors du vieillissement du LDPE (perpendiculaires à la direction d'extrusion). Après avoir différencié les fragments flottants de ceux qui coulaient, un décompte et des mesures des dimensions des fissures a été fait. L'analyse d'image a permis de dénombrer 1592 fissures/mm² ayant des longueurs moyennes de 21,70 µm pour les fragments qui coulaient et 14020 fissures/mm² ayant des longueurs moyennes de 3,25 µm pour les fragments qui flottaient (cf. Figures 9-10). Ainsi les fragments qui coulaient avaient tendance à comporter des fissures plus longues. La question est de savoir si c'est le fait d'être immergé qui entraîne l'augmentation de la taille des fissures (il a été démontré dans ce manuscrit que l'eau facilitait la propagation des fissures dans le chapitre III partie 2) ou bien si c'est la présence de ces grandes fissures qui permettent au film de couler. Théoriquement, la pénétration de l'eau dans le matériau entrainerait une augmentation de la densité, mais ne lui permettrait jamais de dépasser la valeur de la densité de l'eau et ne pourrait donc pas expliquer le

fait que le film coule. De plus, des fragments d'un film irradié dans l'air durant les Tests 1 et 2 ne présentant ni fissures ni présence de microorganismes, coulaient dès lors qu'ils étaient mis dans de l'eau Milli-Q. L'hypothèse d'une pénétration de l'eau dans la matrice polymère ne semble donc pas être la seule explication.

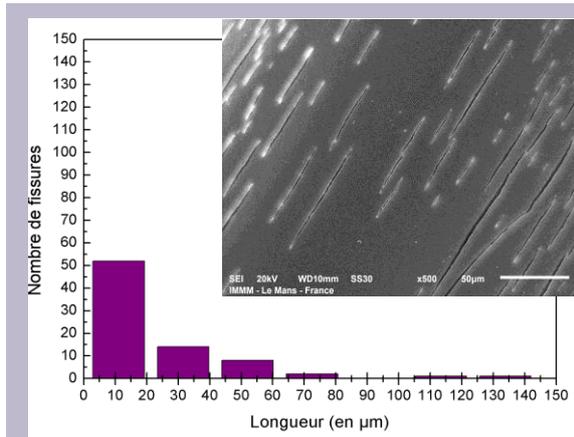


Figure 9 : Histogramme du nombre de fissures en fonction de leurs longueurs à partir d'une image MEB de 257 x 192 µm d'un fragment qui coule.

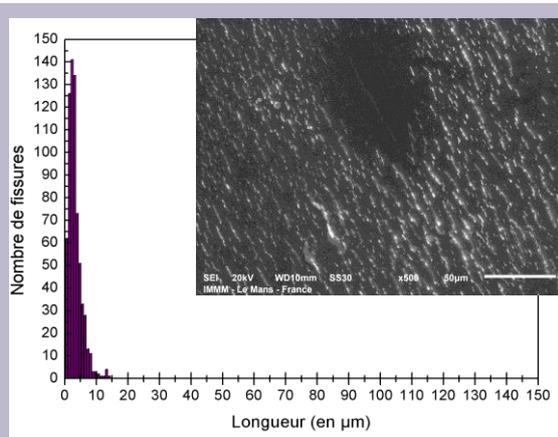


Figure 10 : Histogramme du nombre de fissures en fonction de leurs longueurs à partir d'une image MEB de 257 x 192 µm d'un fragment qui flotte.

Remarque : N'ayant pas à suivre l'évolution du nombre de fissures au cours du temps les classes ont été définies selon la loi de Scott (cf. Chapitre IV partie 1)

Hypothèse 3 :

Une augmentation de la densité liée aux mécanismes de photodégradation pourrait expliquer cette nouvelle répartition des fragments dans la colonne d'eau. En effet, il est connu que le vieillissement conduit à l'introduction d'oxygène dans le volume du polymère (élément avec une masse atomique plus importante que celle du carbone ou de l'hydrogène) et l'augmentation possible de la masse du matériau due au vieillissement photochimique est déjà partiellement décrite dans la littérature ancienne mais, à notre connaissance, elle n'est jamais quantifiée. Les mesures faites sur les échantillons du Test in-situ ont montré que l'indice carbonyle des échantillons qui flottaient était légèrement plus faible que ceux des fragments qui coulaient, respectivement 2.22 ± 0.10 contre 2.58 ± 0.15 , montrant une légère différence d'oxydation et donc une présence plus importante d'atomes d'oxygène. Néanmoins, la différence de valeurs reste modérée et des IC plus élevés ont été mesurés sur d'autres fragments sans pour autant constater la sédimentation de ces fragments. De plus, l'oxydation conduit à une augmentation de la cristallinité rendant également le matériau plus dense. En effet, lorsque la cristallinité du polymère augmente sa densité augmente également car la phase cristalline est plus dense que la phase amorphe ($d_{\text{cristal}} = 1.004 \text{ g/cm}^3 > d_{\text{amorphe}} = 0.853 \text{ g/cm}^3$).¹¹ Cependant il semble que pour que l'augmentation de cristallinité permette à l'échantillon de couler, il doit y avoir une cristallisation quasi-totale du matériau, or les taux de cristallinité mesurés en fin d'expérience ne dépassent pas 58,7 %. Cependant si le polymère se dégrade, ce dernier peut perdre de la matière oxydée ou non, ce qui pourrait également faire diminuer sa densité, mais aucune érosion n'a pu être observée pour le LDPE au cours de ce manuscrit.

Hypothèse 4 :

Une quatrième hypothèse serait que la taille et la forme des fragments influencent leurs positions dans la colonne d'eau. Un équilibre entre la surface oxydée qui est plus lourde et le volume du polymère non-oxydé dont la densité resterait inférieure à 1 pourrait donc exister. Mais d'autres expérimentations sont nécessaires pour vérifier cette hypothèse.

Hypothèse 5 :

La dernière possibilité consiste à considérer non pas le polymère vieilli mais l'eau. D'une part, lorsque la température de l'eau augmente sa densité diminue¹² et d'autre part, il pourrait y avoir un mouvement de convection très lent dû à un gradient de température. Cette hypothèse est peu fiable car après plusieurs jours hors de l'enceinte, donc à température ambiante, certains fragments restaient toujours au fond.

CONCLUSION

Une multitude de raisons ou bien la somme de plusieurs phénomènes pourraient expliquer la densification apparente de certains fragments de polymères vieillis non colonisés observée lors des études de ce manuscrit. Cette modification est importante car elle pourrait expliquer en partie la faible quantité des microplastiques retrouvés en surface du milieu aquatique, en effet cette augmentation de densité au cours du vieillissement va entraîner un transfert vertical dans la colonne d'eau, qui s'ajoute aux phénomènes biotiques déjà connus et décrits (intégration à la neige marine par exemple). Cependant pour vérifier et surtout quantifier ces processus, il reste de nombreuses études en laboratoire à mener et répéter pour comprendre cette évolution, en effectuant un suivi très strict de tous les paramètres qui pourraient influencer (présence de bulles d'air, cristallinité des fragments, mesures précises de tailles et formes, ...)

CONCLUSION

Sur la base des résultats présentés dans ce manuscrit et celle de la littérature du domaine, il semble exister trois étapes principales et successives qui puissent permettre de décrire les mécanismes de dégradation du LDPE et du PP. Ces étapes et leurs cinétiques sont fortement influencées par les conditions extérieures appliquées sur le matériau et par ses propriétés physico-chimiques, notamment sa morphologie cristalline en partie liée à sa méthode de production. Ces trois étapes illustrées par la *Figure 1*, sont décrites ci-dessous :

Etape 1 **VIEILLISSEMENT CHIMIQUE**

Période de vieillissement de la surface

L'étape 1 se manifeste par une modification chimique (oxydation) qui débute en surface du matériau. Cette étape est d'une durée d'environ dix jours (soit une irradiation de ≈ 52500 KJ/m²) pour les films de LDPE et de PP sans additifs, avec les conditions de vieillissement accélérés appliquées dans ce travail. Pendant cette période, les effets de la photodégradation ne sont pas visibles en spectroscopie infrarouge du fait de son manque de sensibilité aux modifications de surface. La variation des angles de contact avec l'eau, indicateurs de modifications de l'extrême surface, permet de démontrer que dès les premiers jours il existe une oxydation surfacique des polymères. Durant cette période l'influence du milieu sur la nature des groupements chimiques présents en surface a été démontrée. En effet, les surfaces en contact direct avec l'eau présentent une hydrophilie plus importante que celle observée pour les surfaces en contact avec l'air. Pour expliquer ce phénomène, la réorientation des groupements polaires due à l'hydrophobicité de l'air a été proposée (phénomène observé dans le domaine de la fonctionnalisation des surfaces polymères par plasma) (*cf. Chapitre III.1 et Chapitre III.3*). Il s'est avéré que l'oxydation surfacique du PP était 1,5 fois plus rapide que celle du LDPE (*cf. Chapitre III.3*).

Période de vieillissement en volume

Une fois l'oxydation surfacique complète (l'angle de contact ne varie plus) les indices de vieillissement commencent à augmenter. Il n'a pas été noté de différences réellement significatives entre les échantillons vieillis dans l'air et dans l'eau en termes de modifications chimiques (*cf. Chapitre III.1*). Néanmoins pour un même milieu, il est confirmé que le PP s'oxyde plus rapidement que le LDPE (entre 1,5 et 1,75 fois plus rapide dans cette étude) (*cf. Chapitre III.3*), ce qui peut être expliqué par la plus grande stabilité des radicaux formés lors de la photodégradation du PP.

Ces modifications chimiques conduisent à des scissions de chaînes et des réarrangements dont le nombre est suffisamment important pour que le taux de cristallinité augmente. Contrairement aux indices carbonyle, les variations du taux de cristallinité semblent être du même ordre de grandeur pour les deux matériaux (*cf. Chapitre III.3*).

Etape 2 **FORMATION ET PROPAGATION DES FISSURES EN SURFACE**

Il est connu que la propagation de fissures dans un matériau polymère est liée à ses propriétés mécaniques. Durant ce travail, aucune corrélation n'a pu être mise en évidence entre un indice carbonyle spécifique et la propagation de fissures. Il a été démontré que la fissuration des films était grandement impactée par l'environnement dans lequel le polymère vieillit. En effet, dans le cas du LDPE vieilli dans l'air, l'augmentation importante de la rigidité de surface ne favorise pas la propagation des fissures, la relaxation des contraintes mécaniques se fait donc par déformation du film (enroulement sur lui-même). A contrario, l'eau limite l'augmentation de la rigidité de surface ce qui facilite la propagation de microfissures (*cf. Chapitre III.2*). De plus, lorsque l'eau pénètre dans les fissures, elle joue un rôle d'accélérateur de la

propagation. Dans le cas du PP des fissures ont été initiées aussi bien dans l'eau que dans l'air. Ceci s'explique par l'augmentation modérée du module élastique du PP lors de son vieillissement dans l'air, qui est insuffisante pour empêcher les fissures de se propager (cf. [Chapitre III.1](#)).

Il a été démontré que les fissures ne se propagent pas aléatoirement dans le matériau et que leurs trajectoires sont liées à la structure des chaînes polymères dépend de leur mise en forme et donc de la structure cristalline du matériau. Ainsi, pour un film de LDPE extrudé, les fissures se propagent perpendiculairement à la direction d'extrusion, ce qui est également le cas pour les films de PP, mais à cette direction s'ajoutent des fissures radiales se propageant depuis les centres des sphérulites (cf. [Chapitre III.3](#)).

Etape finale 3 LA FRAGMENTATION

Les distributions en taille, forme et nombre sont directement impactées par ces mécanismes de propagation des fissures. Dans le cas de ce travail, le facteur de forme moyen des films de LDPE photo-irradiés est 5 fois plus important que celui des films de PP, d'où des formes davantage allongées dans le premier cas et presque carrées (ou ronde) dans le second (cf. [Chapitre IV.1](#)).

Une fois le polymère fragmenté, il est pertinent de s'intéresser au devenir potentiel des fragments générés et à leur durée de vie dans le milieu. Les résultats obtenus durant ce manuscrit tendent à montrer qu'il existerait différentes cinétiques de dégradation en fonction de la taille des fragments vieillis. Plus explicitement, le mécanisme de fragmentation par propagation de fissures serait d'autant plus efficace que les tailles initiales sont grandes. Ces résultats tendent à montrer l'existence d'une distance limite entre les fissures (corroboré par la littérature), qui borne la taille des fragments générés par ce mécanisme (cf. [Chapitre IV.1 et Chapitre IV.2](#)).

Bien que la signature de chaînes extrêmement oxydées ait été détectée par analyse Raman dans le milieu de vieillissement, il semble qu'en milieu abiotique malgré de longs temps d'irradiation, les nanoparticules ($< 1 \mu\text{m}$) ne puisse être détectées en quantités significatives ($< 10^{-6} \text{ g/L}$ ce qui représente environ 0,005 % de la masse initiale). Même en partant de particules de LDPE de taille micrométrique aucune diminution en taille n'a pu être observée. Les images AFM réalisées sur des échantillons de PP vieillis dans l'eau ont montré que le phénomène d'érosion de surface ne pouvait pas être ignoré dans le mécanisme de production de particules. Cependant la taille des trous observés était de l'ordre de la taille des sphérulites (cf. [Chapitre IV.2](#)). Ce résultat semble confirmer les observations faites par Gaillard et al.(2019)¹ lors de l'hydrolyse enzymatique de PLA cristallins. Cependant, les conditions d'analyse (sans agent érodant) et les résultats de ces travaux ne permettent pas de conclure sur le rôle exact du phénomène d'érosion dans la production de nanoplastique.

La double vision environnementale et modèle physico-chimique est particulièrement intéressante et nécessite parfois des compromis. D'un point de vue strictement physico-chimique, puisque les évolutions en nombres, formes et tailles de fragments dépendent de la nature du polymère étudié, les modèles environnementaux visant à donner des distributions devraient théoriquement prendre en compte les quantités de chaque type de polymères présents au départ mais également leurs propriétés physico-chimiques (forme, taille, nature, structure cristalline, densité, leur indice carbonyle, ...). Cela semble très illusoire, car en environnement réel ce serait quasiment impossible de prendre toutes ces variables en compte. Concernant la fragmentation les résultats obtenus semblent sous-entendre que l'écart entre le modèle de fragmentations successives et les quantités réellement relevées dans l'environnement n'est pas, dans le cas abiotique, dû à la présence de quantité importante de nanoparticules. De plus, la question ouverte sur l'existence d'une taille limite de fragments, liée à la structure cristalline du polymère, qui irait dans le sens de plusieurs publications comme celles de Ter Halle et al.(2017).²

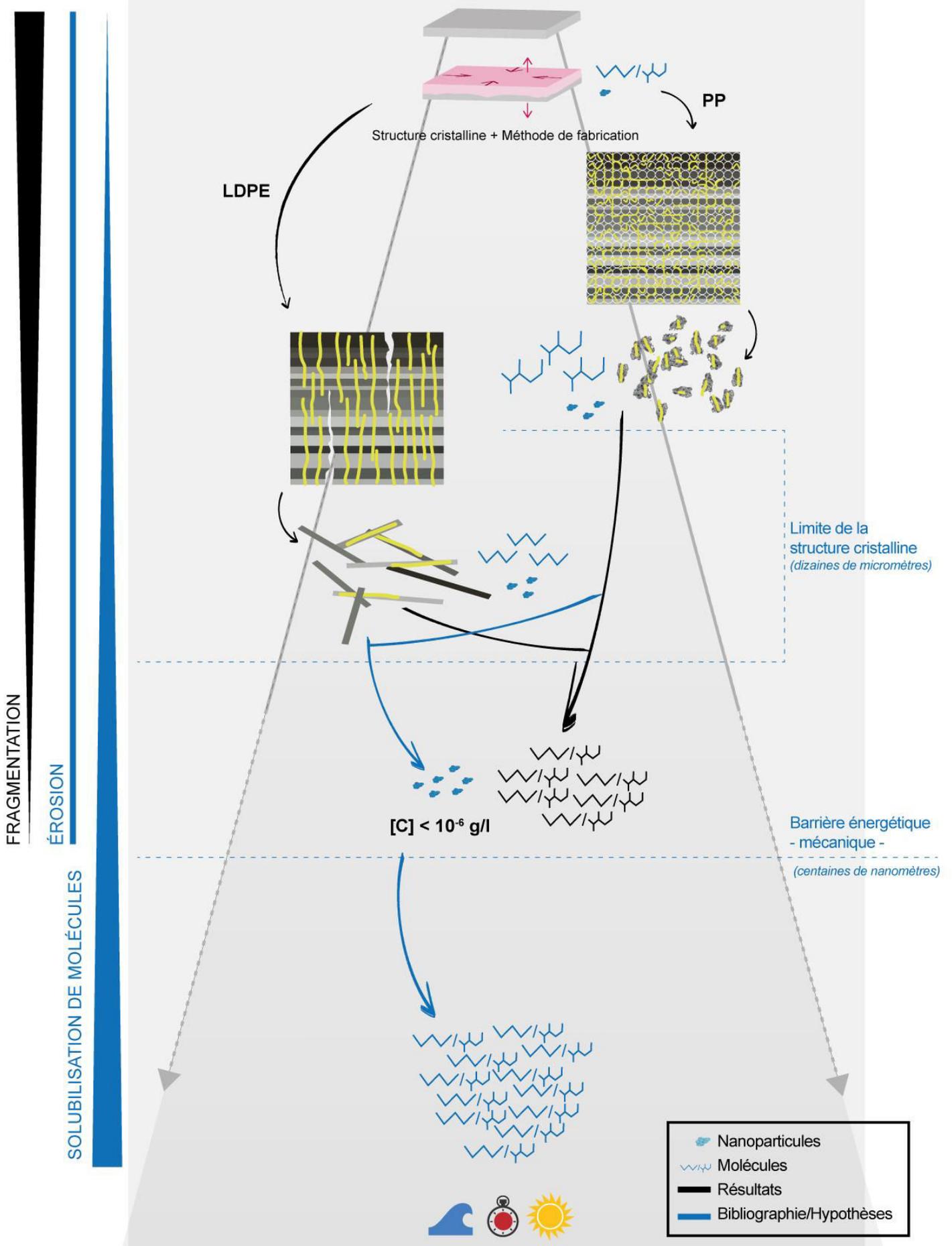


Figure 1 : Schéma bilan des résultats et de la bibliographie/hypothèses résumant les mécanismes de dégradations et leurs cinétiques.

LIMITES ET PERSPECTIVES

Certaines perspectives ont déjà été abordées au [Chapitre V](#), mais l'étude du vieillissement effectuée lors de ce travail pourrait être complétée par un suivi de l'évolution des propriétés mécaniques qui impactent la propagation des fissures. De plus de nombreux verrous méthodologiques, ont été rencontrés au cours de ce travail, le plus important d'entre eux étant de pouvoir caractériser dans un même échantillon des échelles de tailles aussi différentes (du centimètre au nanomètre). Par exemple, l'étude des mécanismes de fragmentation ainsi que les résultats pourraient être améliorés en se focalisant sur les tailles de fragments comprises entre la limite de détection du montage à lumière polarisée ($\approx 200 \mu\text{m}$) et celles des tailles nanométriques. Des méthodes microscopiques peuvent permettre de répondre à ce problème hélas en l'état actuel de nos connaissances le gain de résolution se fait au détriment du temps d'analyse et des protocoles de préparation des échantillons. Afin de répondre à cette problématique du temps d'étude, il a été mis en évidence au [Chapitre V.1](#) que les films minces pourraient être une perspective attrayante.

En outre, un phénomène de solubilisation de molécules a été démontré (*cf. Chapitre IV.2*), il serait par conséquent intéressant de faire un suivi de la perte de matière sous forme particulaire au cours de l'irradiation. Pour finir, il semble également important d'étudier l'effet du phénomène d'érosion afin d'en comprendre l'impact sur la production des produits de dégradation.

CONCLUSION PERSONNELLE

Bien que le plastique ait de nombreux désavantages dont celui de sa persistance environnementale, il reste néanmoins un matériau avec de nombreuses propriétés et est également une véritable aubaine économique depuis son industrialisation. Selon le rapport 2018 de plastic Europe³, l'industrie européenne du plastique procurait plus de 1,5 million de poste en Europe et affichait une balance commerciale de plus de 17 milliards d'euros en 2017. Il n'est donc pas envisageable d'abandonner la production de matières plastiques du jour au lendemain mais bien d'en réduire les usages et de mettre en place des structures pour améliorer la gestion de fin de vie de ces matières.

Certaines normes et lois récentes comme la loi Egalim du 30 octobre 2018, ouvre la voie à l'interdiction d'objets en plastique à usage unique. Au-delà de l'importance des mesures institutionnelles, la problématique de la pollution plastique ne saurait se résoudre sans une prise de conscience collective et une modification des modes de consommations. Si les pouvoirs publics doivent s'engager plus fermement contre le gaspillage ou la production excessive de matières polluantes, l'accumulation de gestes individuels visant à adopter une consommation plus responsable reste la condition nécessaire au maintien de l'utilisation de la matière plastique dans un écosystème durable.

ANNEXES

ANNEXE II. - PARTIE EXPÉRIMENTALE

II.1 - MISE EN PLACE EXPÉRIMENTALE

II.1.A - CHOIX ET PRÉPARATION DES POLYMÈRES – POLYMÈRES UTILISÉS

La variation de masse par analyse thermogravimétrique d'un échantillon de LDPE, *Figure 1*, semble confirmer qu'aucun additif n'y est présent. Quant au PP si des additifs sont présents dans le polymère, ils se dégradent à une température supérieure à 700°C (*cf. Figure 2*).

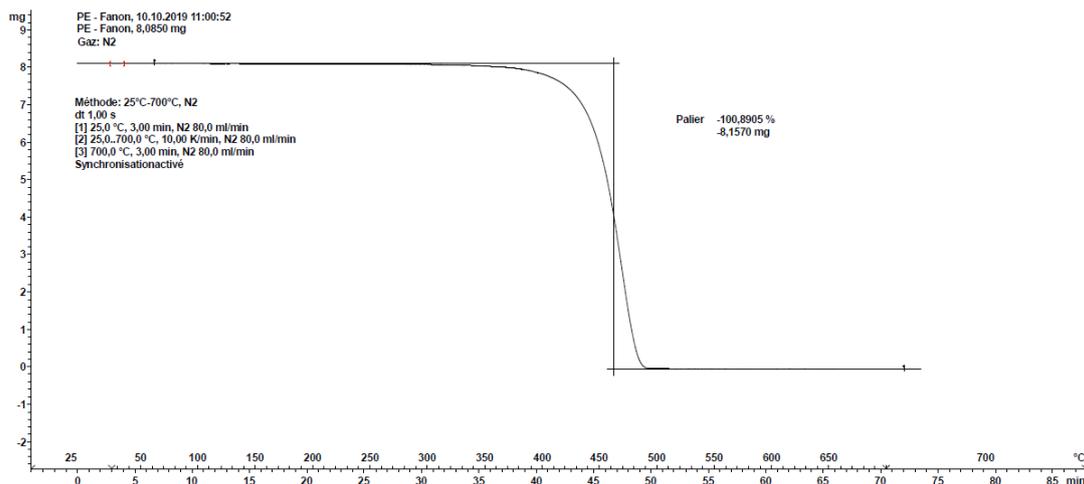


Figure 1 : Analyse thermogravimétrique du LDPE.

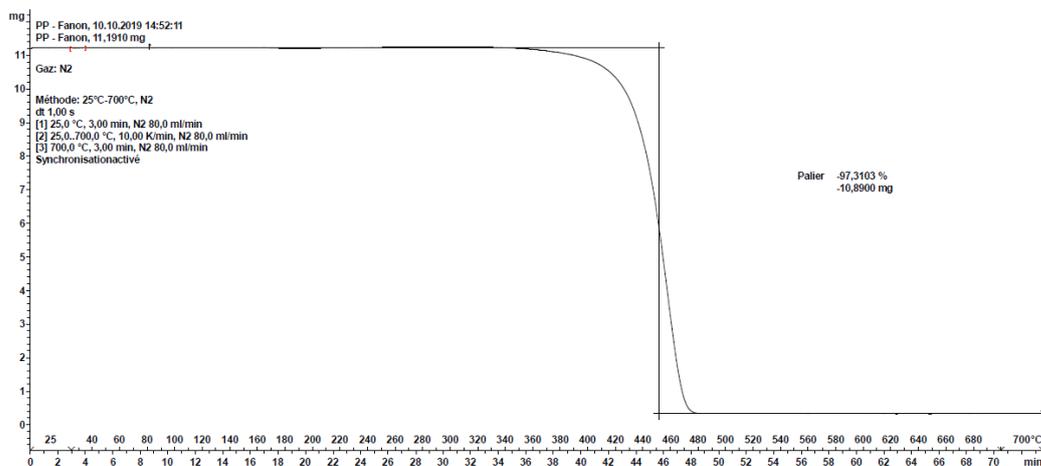


Figure 2 : Analyse thermogravimétrique du LDPE.

II.1.B - CHOIX DE LA SOURCE D'IRRADIATION – PARAMÈTRES À CONTRÔLER

Influence de la température

Dans le but de vérifier que la température dans l'enceinte à vieillissement accéléré ne modifiait pas les paramètres physico-chimique observés au long de ce manuscrit, des films ont été préparés, nettoyés puis placés dans les pots en quartz contenant l'air et l'eau Milli-Q. Les pots ont ensuite été disposés dans une étuve à 50°C, température supérieure au maximum atteint dans l'enceinte XLS+ (*cf. Tableau 1*). Les analyses ont été effectuées en parallèle du Test 3.

Tableau 1 : Différence de températures moyennes dans l'enceinte XLS+ et l'enceinte thermostatée en fonction des environnements.

	CONSIGNE	AIR	EAU
ENCEINTE (DANS LE NOIR)	50	47	47
ENCEINTE DE VIEILLISSEMENT	-	59	53

Aucune modification chimique réellement significative n'a été observée en analysant les IC par FTIR *Figure 3* et l'évolution de l'hydrophile par AC *Figure 4*, contrairement à des échantillons irradiés dans l'enceinte XLS+ pour de tels temps d'irradiations. Les *Figures 5* témoignent également du fait que les taux de cristallinités des films de LDPE et de PP dans le noir n'aient pas augmenté dû à une éventuelle thermooxydation.

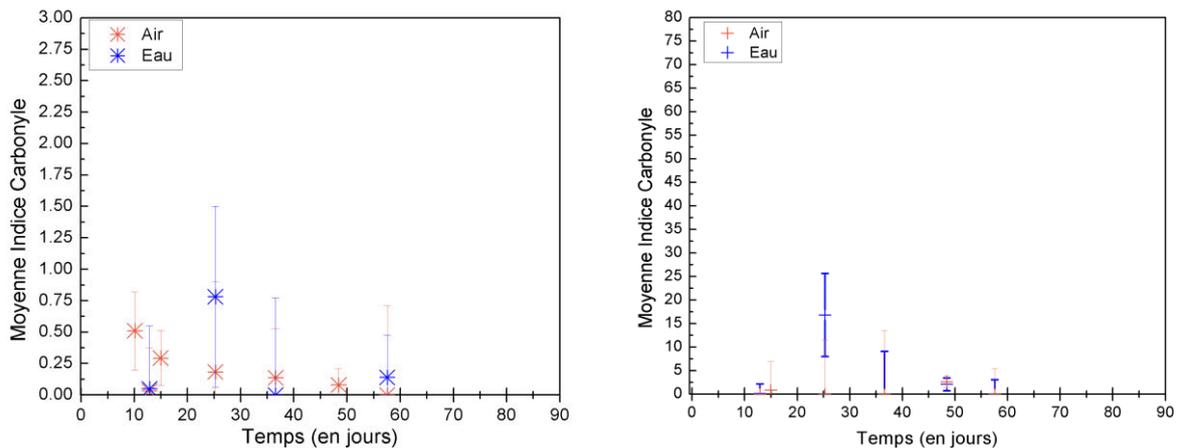


Figure 3 : Evolution des ICs moyens des films de LDPE (gauche) et de PP (droite).

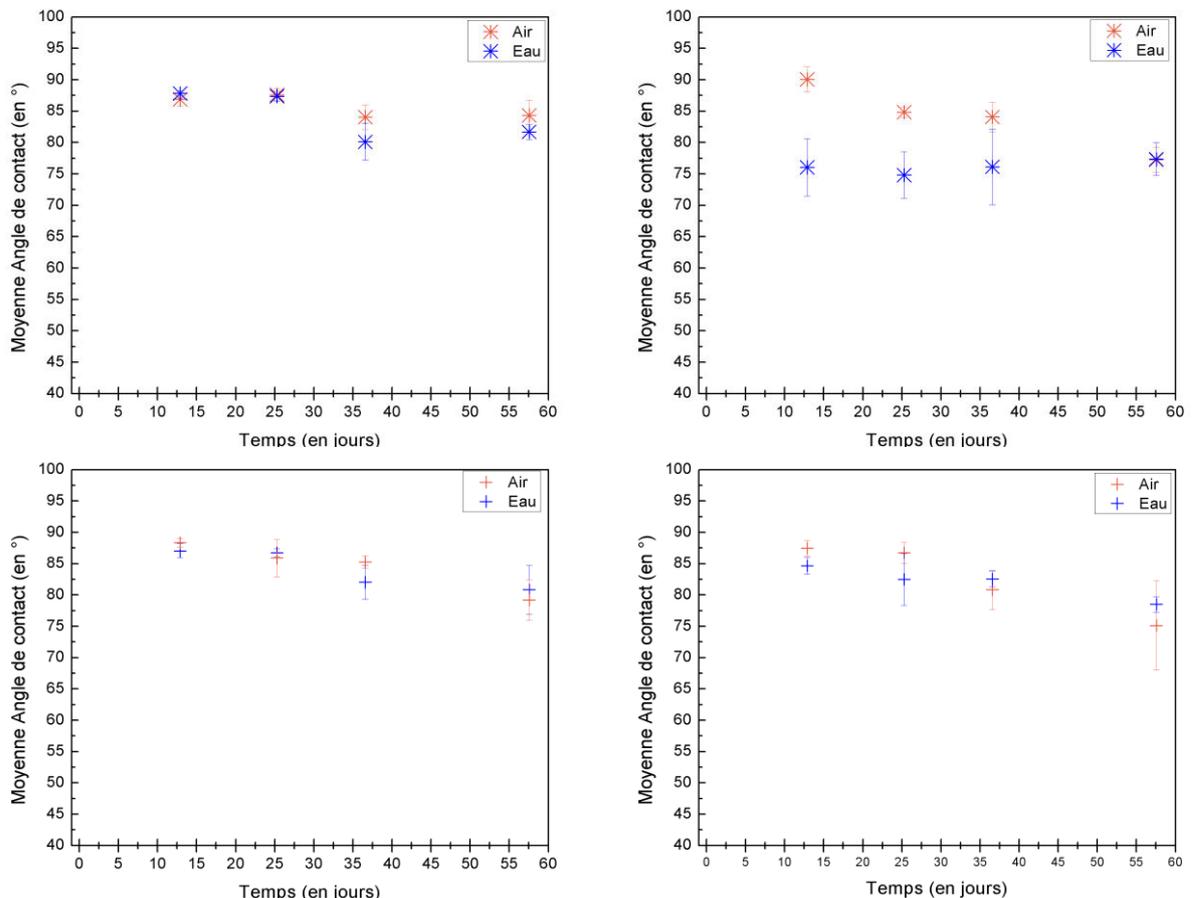


Figure 4 : Evolution de la moyenne des AC par test pour les faces supérieures (coté lampe) (colonne de gauche) et les faces inférieures (colonne de droite) pour des films de LDPE (première ligne) et de PP (deuxième ligne).

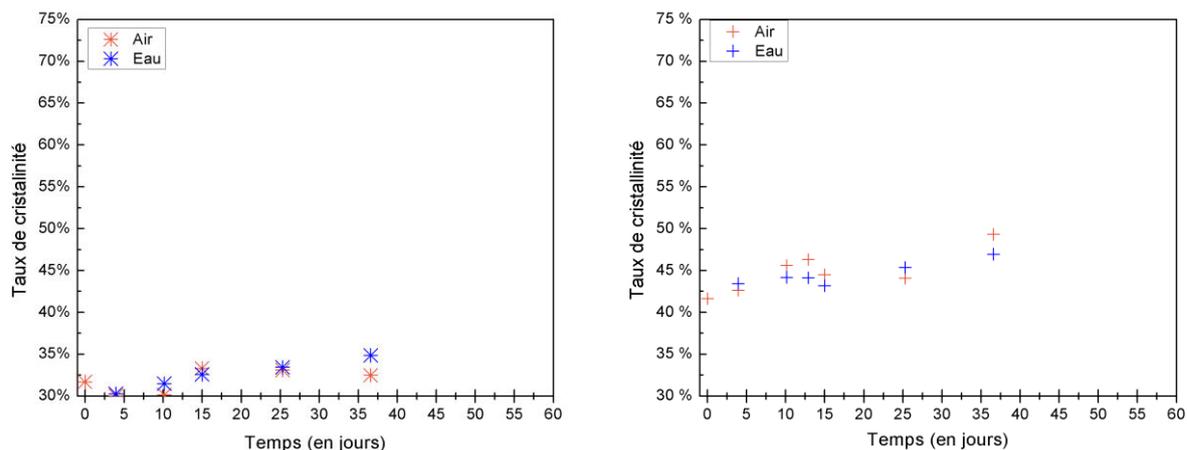


Figure 5 : Evolution des taux de cristallinité des films de LDPE (gauche) et de PP (droite) dans le noir.

Après 58 jours à 50°C aucunes fissures n'ont été constatées sur les films de LDPE et de PP dans les deux environnements (cf. Figure 6).

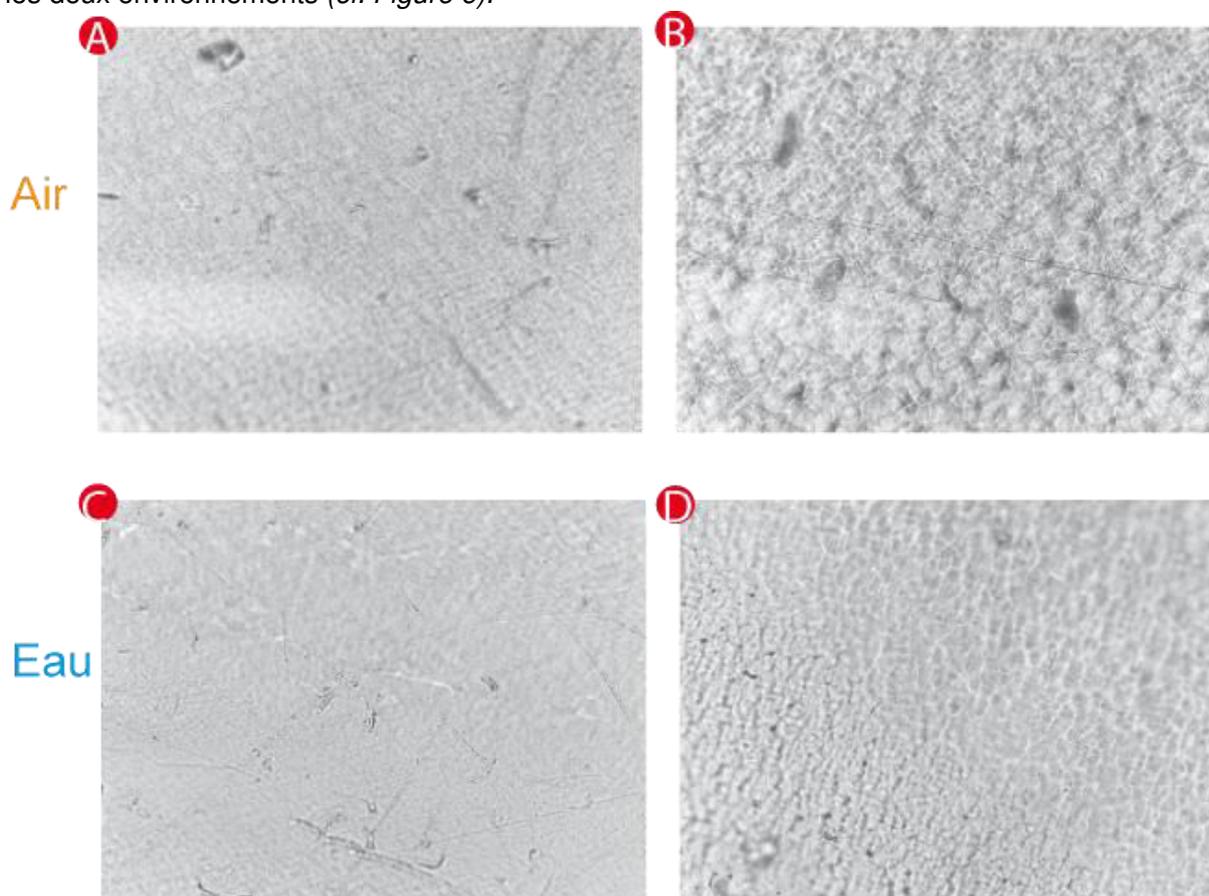


Figure 6 : Image de Microscopie Optique en 351,56 µm x 263,56 µm pour des films placés A)B) dans l'air C)D) dans l'eau, pour un films de A)C) LDPE B)D) PP.

Influence de l'épaisseur

Dans le but d'observer l'influence de l'épaisseur sur le vieillissement et la fragmentation, quatre films extrudés d'épaisseur 100 fois plus importantes 231,60 +/- 5,01 que ceux étudiés dans ce manuscrit ont été disposés dans des pots en quartz remplis d'eau Milli-Q puis dans l'enceinte à vieillissement accéléré durant le Test 1. La FTIR a révélé une oxydation volumique plus lente pour les films épais et plus particulièrement dans les premiers instants du vieillissement, ce qui corrobore l'étude faite au [Chapitre V partie 1](#). En effet, Kalogerakis et al.¹, ont examinés des

échantillons de 0,7 mm d'épaisseur mais n'ont pas pu observer de fragmentation après 6 mois d'irradiation, contrairement aux films de 0.1 mm d'épaisseur.

De la même façon que pour les films fins les faces supérieures des films épais ont montré une légère diminution des AC, puis une stabilisation autour de 85°C. Néanmoins l'oxydation surfacique des films épais s'est différenciée de celle des films fins de par leurs faces en contact avec l'eau. En effet les valeurs d'AC des faces inférieures sont restées similaires à celles des faces supérieures, et la deuxième diminution n'a pas été observée.

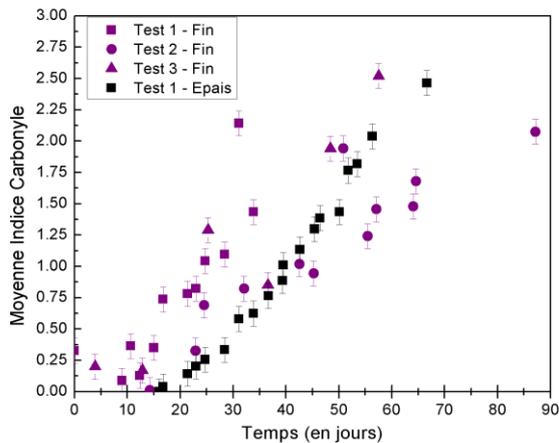


Figure 7 : Evolution des ICs moyens des films fins et épais de LDPE.

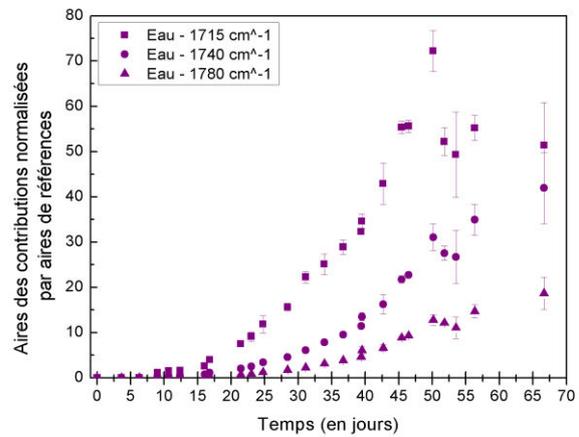


Figure 8 : Evolution des aires moyennes des différentes contributions des carbonyles après une déconvolution avec PeakFit®, pour les films épais de LDPE du Test 1.

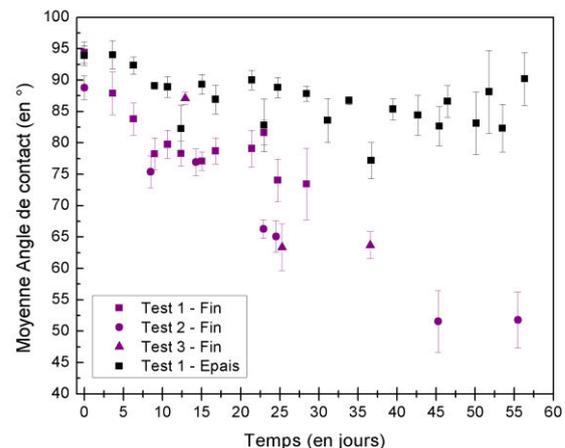
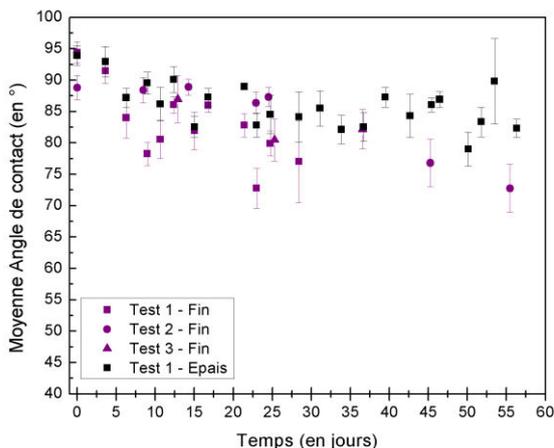


Figure 9 : Evolution de la moyenne des AC par test pour les faces supérieures (coté lampe) (gauche) et les faces inférieures (droite) des films fins et épais de LDPE.

Il aurait pu être envisagé que l'absence de deuxième pente pour les films épais, Figure 9, soit liée à l'absence de fissures. Ce qui a été réfuté par des analyses en microscopie optique (cf. Figure 10) et qui confirme l'importance de l'eau dans l'initiation de la fissuration.

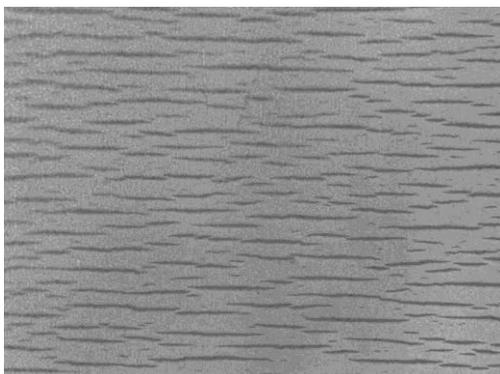


Figure 10 : Image par microscopie optique 351,56 μm x 263,56 μm , d'une surface d'un film épais après un long temps de photoirradiation.

ANNEXE III. - FACTEURS INFLUENÇANT L'INITIATION DE LA FRAGMENTATION

III.1 - ETUDE DES PREMIÈRES ÉTAPES DU VIEILLISSEMENT DU LDPE

III.1.A - MODIFICATION CHIMIQUE DU LDPE – SUIVI DE L'OXYDATION PAR FTIR

Cas du LDPE sans additifs

Lors du vieillissement des polymères, plusieurs zones du spectre sont modifiées : les principales représentent les vibrations des groupements carbonyles ($1560-1970\text{ cm}^{-1}$) ; vinyles ($885-940\text{ cm}^{-1}$) ; hydroxyles ($3200-3940\text{ cm}^{-1}$) qui apparaissent durant la photodégradation alors qu'elles ne sont pas présentes dans le LDPE et le PP non oxydés. Lors de ce travail le principal indice utilisé est l'indice carbonyle. Néanmoins les évolutions des indices hydroxyle et vinyliques sur plusieurs campagnes ont été tracées *Tableaux 2 et 3*.

Tableau 2 : Evolution des IH moyens des films de LDPE et PP dans l'air et dans l'Eau.

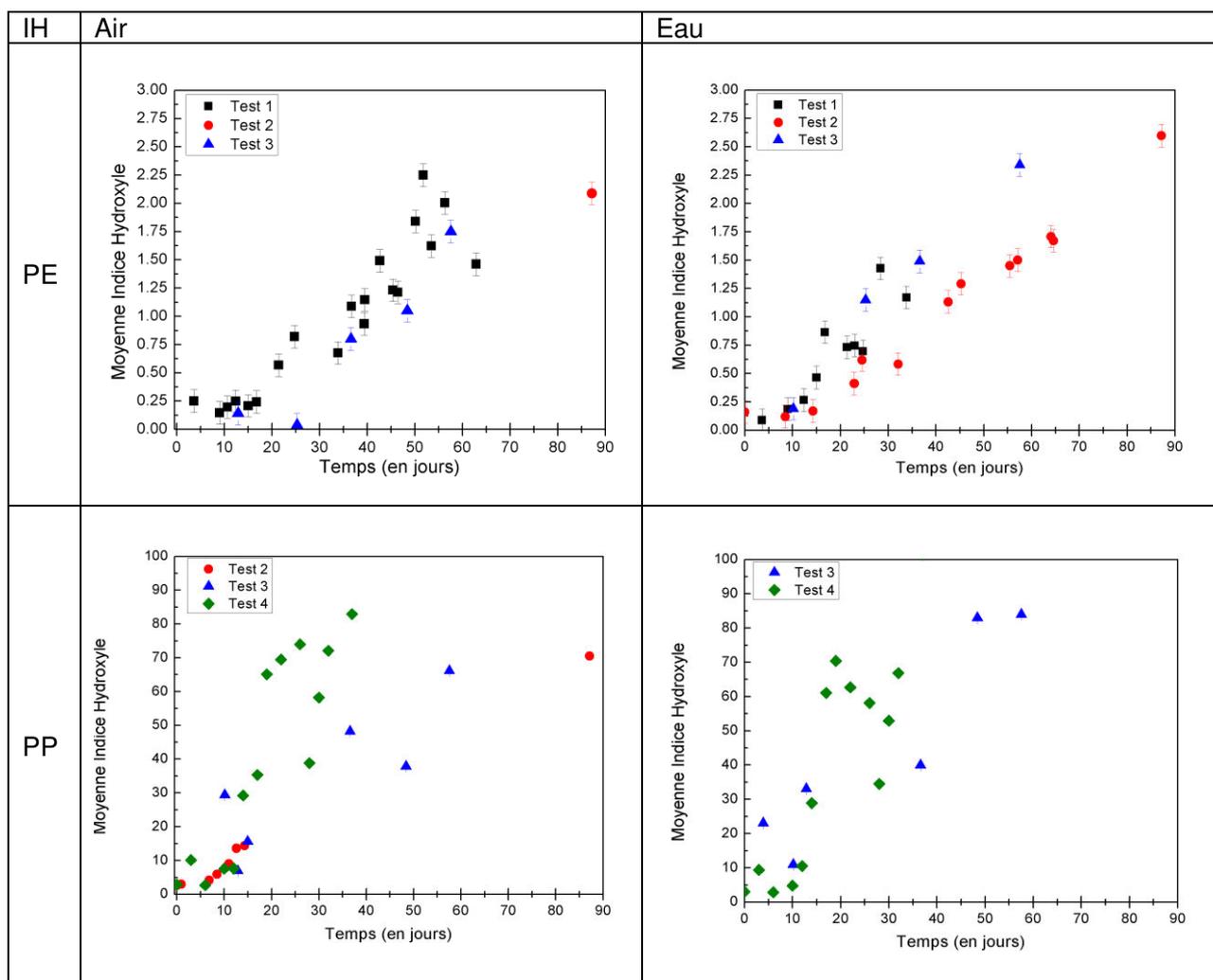
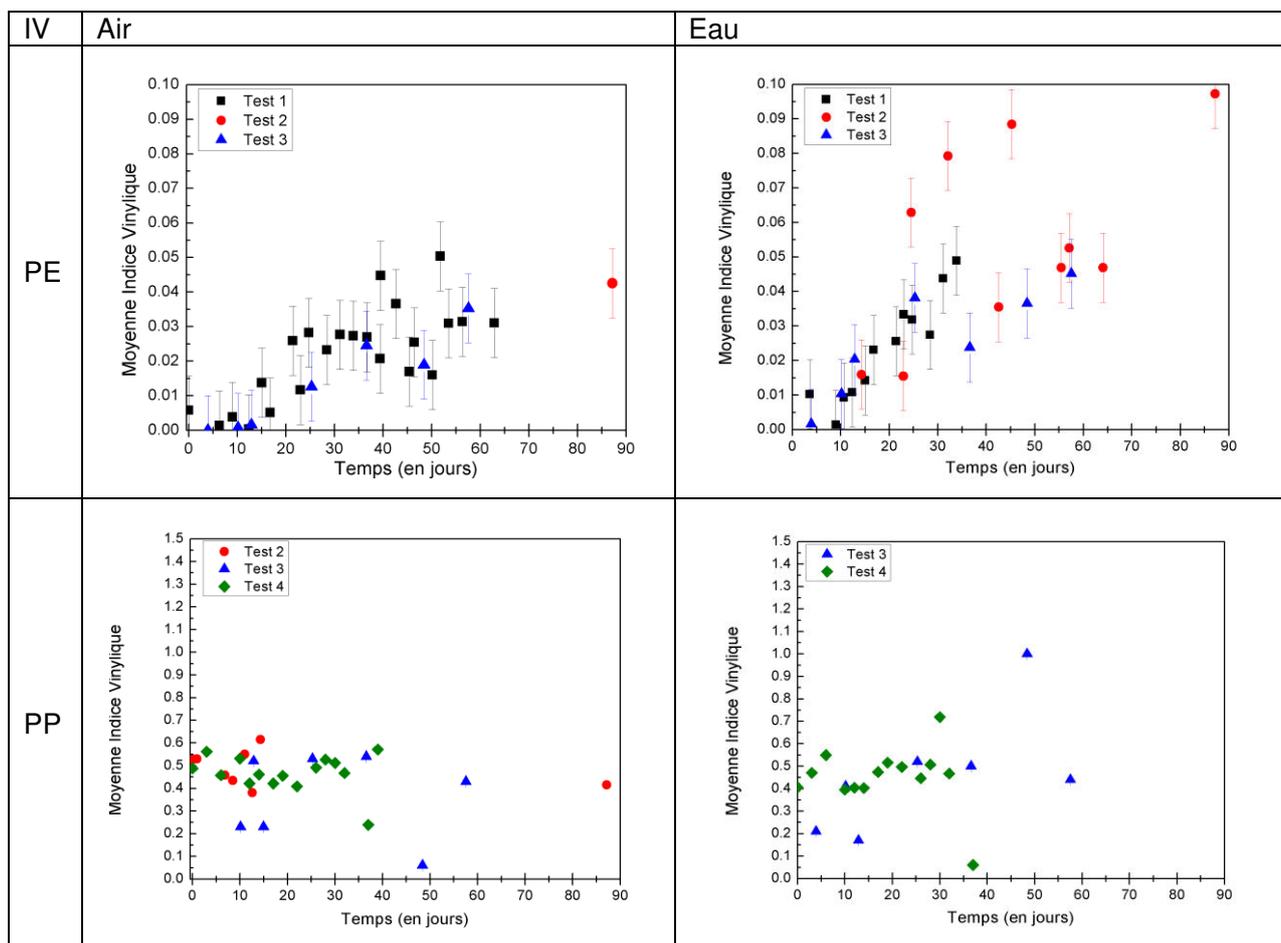


Tableau 3 : Evolution des IV moyens des films de LDPE et PP dans l'air et dans l'Eau.



Cas du LDPE sans additifs

Une grande variété d'additifs peut être ajoutée aux polymères pour optimiser les propriétés physiques et augmenter la durée de vie du produit. En moyenne, les additifs constituent 7 % en masse des matières plastiques non fibreuses.² Le *Tableau 4* présente un aperçu des additifs couramment ajoutés au PE. Le nom des différentes catégories d'additifs indique leur objectif. Des plastifiants sont ajoutés pour améliorer la flexibilité, l'extensibilité et / ou la maniabilité, tandis que les charges servent de renforcement ou réduisent les coûts de production. Bien que la plupart des additifs ne soient pas liés chimiquement, certains sont incorporés dans la chaîne du polymère pour éviter le lessivage / volatilisation, tels que les antioxydants du méthacrylamide.^{3,4}

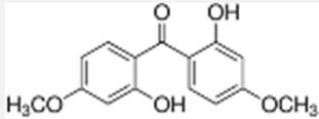
Outre les additifs, les polymères contiennent souvent des impuretés du processus de fabrication telles que des monomères, catalyseurs, solvants et lubrifiants n'ayant pas réagi. Les produits de réaction secondaire sont également courants, par exemple l'incorporation de groupes (hydro) peroxydes dans la chaîne du polymère par des réactions avec O₂, qui sont supposés être des initiateurs de la photooxydation dans des polymères par ailleurs stables aux UV, tels que le PE. L'évaluation des risques des polymères doit donc inclure la toxicité potentielle du polymère lui-même, des additifs et des impuretés de fabrication et leur potentiel de lixiviation. En effet, pour les polymères qui se retrouvent dans l'environnement, le potentiel de lixiviation⁵ est important avant même la dégradation du polymère, toutefois une grande partie des additifs ou leurs produits de dégradation finiront par être libérés en raison de la fragmentation et de la minéralisation, la décomposition complète du polymère.

Tableau 4 : Additives commun dans le polyéthylène PE.

CATÉGORIES D'ADDITIVES	EXEMPLES	TOXICITÉ ²	LIXIVIATION ⁶
ANTIOXYDANTS	<i>Butylated hydroxytoluene (BHT)</i>		X
	<i>Bumetrizode</i>		
	<i>Irgafors (e.g. 168, TNPP)</i>	X	X
	<i>Irganox (e.g. 1010, 1076)</i>		X
	<i>Isoprene 1680</i>		
BIOCIDE	<i>Arsenic (composés)</i>	X	
	<i>Triclosan</i>	X	X
COLORANTS	<i>Azo colorants</i>	X	
	<i>Inorganic (Pb, Cr, Cd)</i>	X	X
RETARDATEUR DE FLAMME	<i>Boricacid</i>	X	
	<i>Brominated flame retardants (e.g. HBCDD)</i>	X	
PLASTIFIANTS	<i>Phthalates (e.g. DEHP, DBP, DIBP)</i>	X	X
	<i>Benzyl benzoate</i>		
FILLERS	<i>Glass</i>		
	<i>Carbon black</i>		
STABILISANTS UV	<i>Benzophenones</i>		X
	<i>Benzotrazoles</i>		X
	<i>Hindered amines</i>		
OPACIFIANTS	<i>TiO₂, ZnO, Kaolin, Craie, Talc, Noir de carbone</i>		

Des films de LDPE ont été préparés au CTTM en y incorporant dans un cas un anti-uv et dans un second cas une charge (cf. Tableau 5). Les températures d'extrusion d'un même polymère avec ou sans additif sont les similaires, car elles sont dictées par la matrice. Certains additifs modifient le comportement de la matière lors de l'extrusion par exemple l'Irgaphos 168 fluidifie la matière et le DBPO rend l'extrusion très difficile (les bulles se perces, fait des fils...).

Tableau 5 : Propriétés des films de LDPE avec additifs extrudés au CTTM.

POLYMÈRE	DEGRÉ DE CRISTALLINITÉ (DSC)	PART
PE+Charge TiO ₂	28 %	2
PE+Anti-UV (2,2'-Dihydroxy-4,4'-dimethoxybenzophenone)	28 % 	2

A nouveau les méthodes d'angle de contact avec l'eau et de FTIR ont été utilisées pour pouvoir suivre l'oxydation surfacique et volumique des films. (cf. Tableau 6 et Figure 11)

Tableau 6 : Evolution des IC, IH et IV moyens des films de LDPE dans l'air et dans l'Eau.

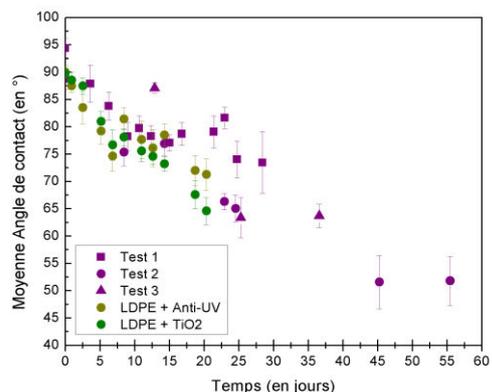
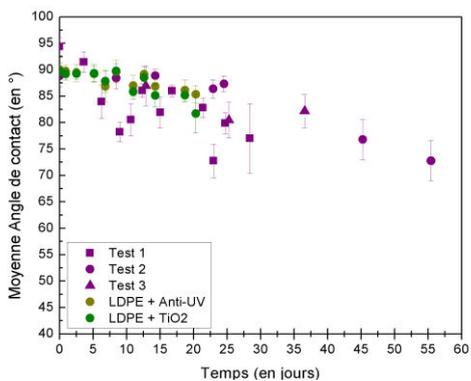
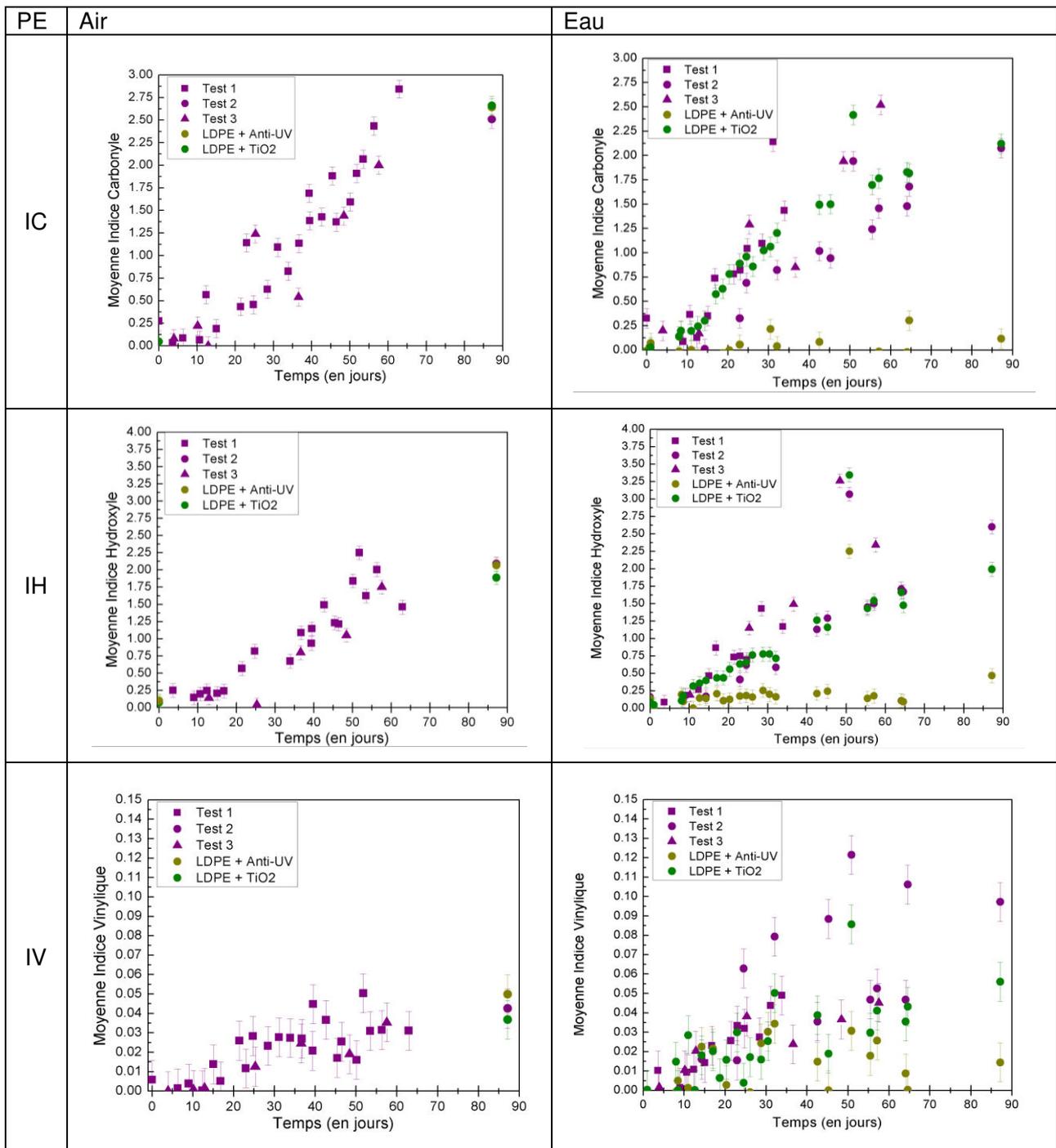


Figure 11 : Evolution de la moyenne des AC par test pour les faces supérieures (coté lampe) (gauche) et les faces inférieures (droite) des films avec et sans additifs.

ANNEXE IV. - FRAGMENTATION DES POLYMÈRES EN ENVIRONNEMENT AQUEUX

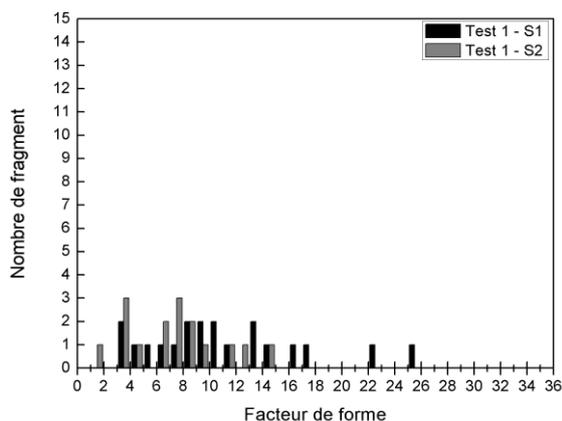
IV.1 - EVOLUTION DES DISTRIBUTIONS EN FORME ET EN TAILLE DES FRAGMENTS GÉNÉRÉS

IV.1.A - EVOLUTION DES DISTRIBUTIONS DES FACTEURS DE FORMES

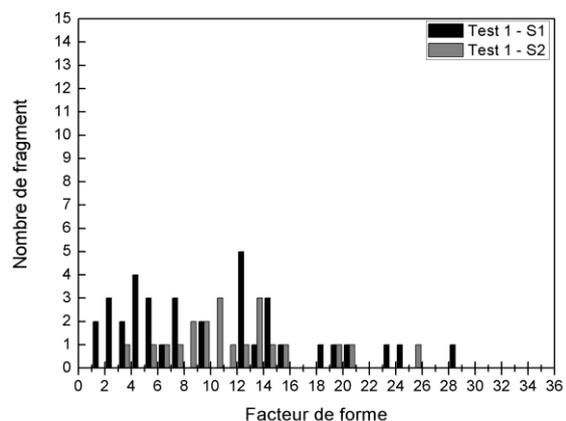
Les distributions des facteurs de formes en nombre sont beaucoup plus dispersées pour les fragments de LDPE que pour ceux de PP. Ce résultat confirme que la forme des fragments est différente pour le LDPE (large distribution de fragments de formes allongées) et le PP (distribution étroite de fragments de forme isotrope). Que ce soit pour le LDPE ou le PP les formes des distributions ne semble pas évoluer, confirmant qu'indépendamment du temps de vieillissement, les fragments de LDPE ont toujours une forme plus allongées que les fragments de PP, mais également qu'à chaque étape de la fragmentation, des fragments ayant le même facteur de forme sont formés.

Cas du LDPE

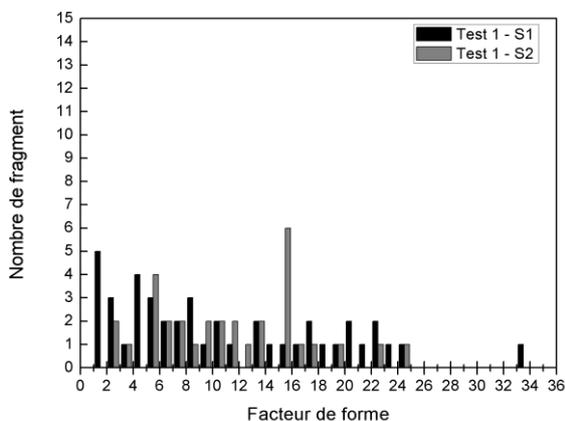
40 Jours – Test 1



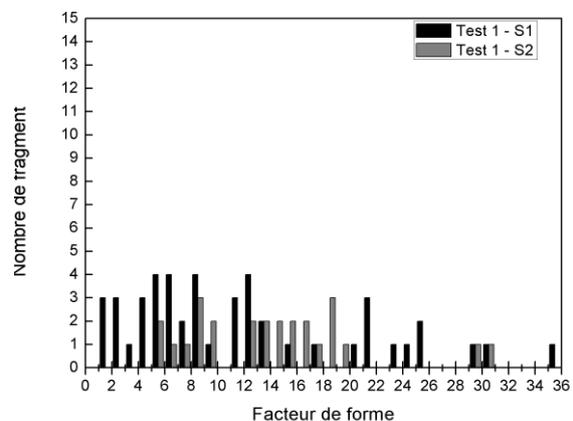
45 Jours – Test 1



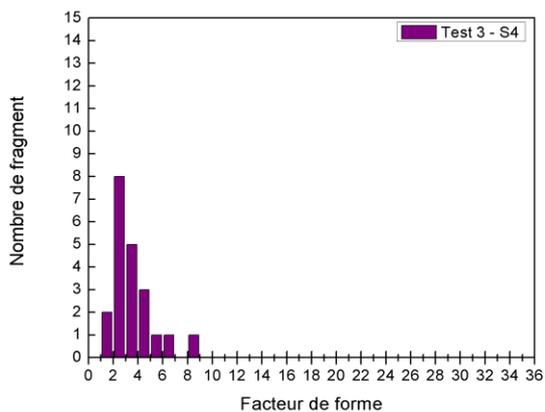
50 Jours – Test 1



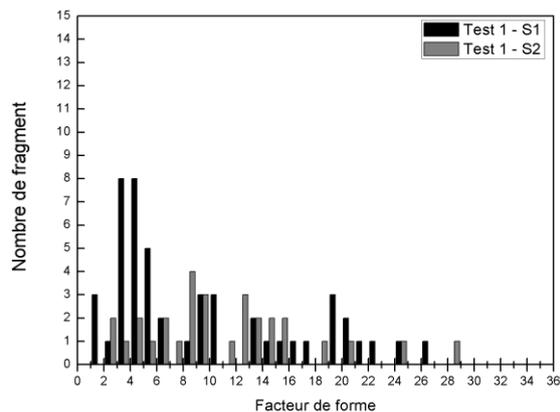
56 Jours – Test 1



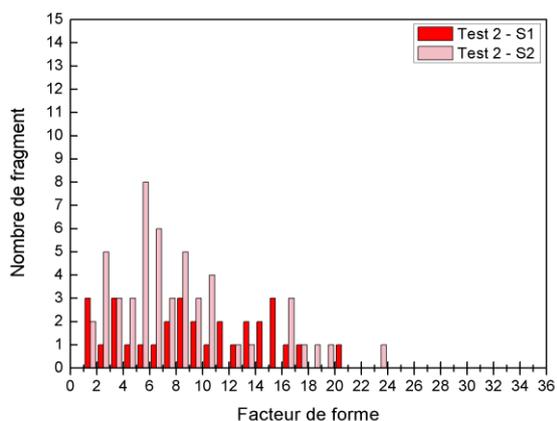
58 Jours – Test 3



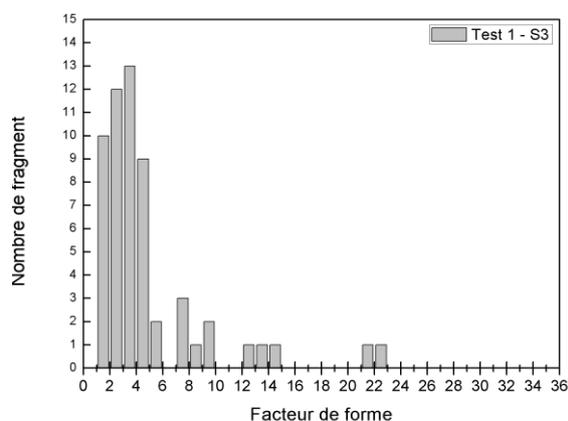
63 Jours – Test 1



172 Jours – Test 2

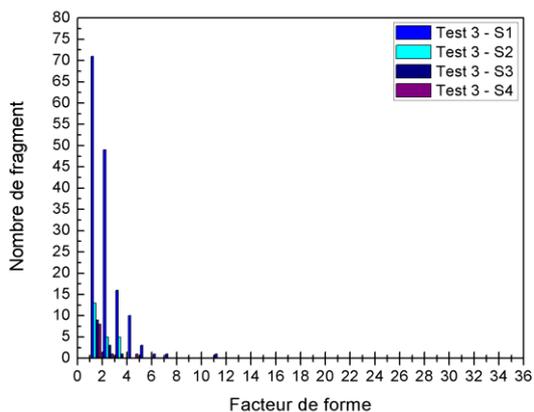


176 Jours – Test 1

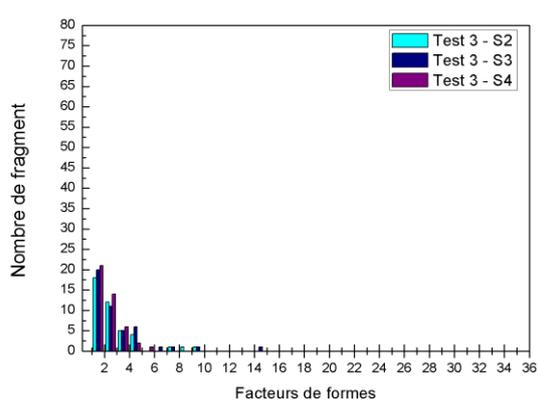


Cas du PP

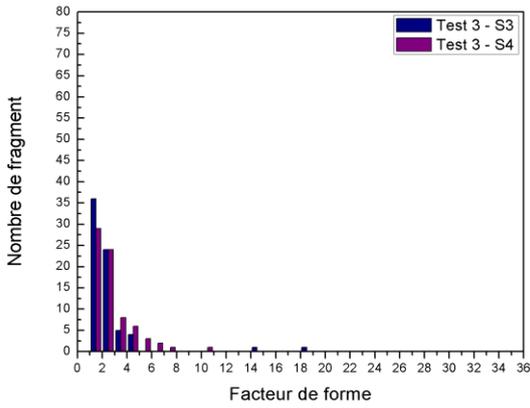
13 Jours – Test 3



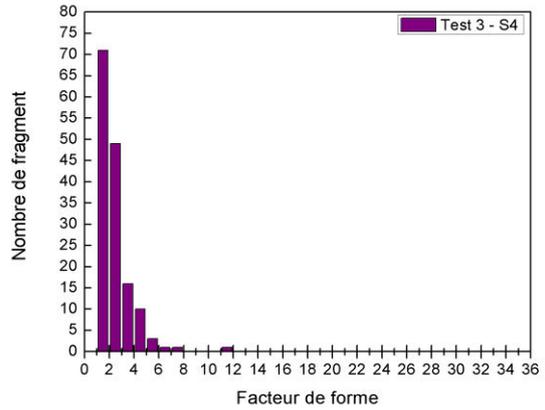
25 Jours – Test 3



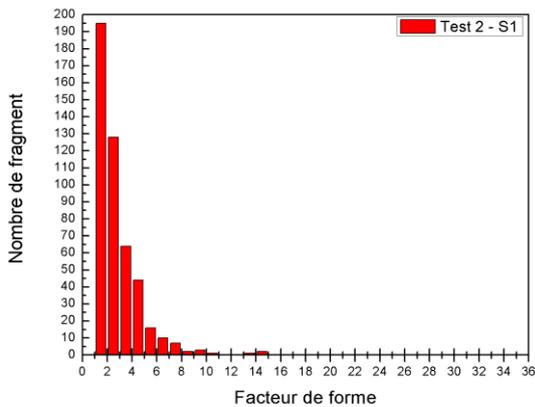
37 Jours – Test 3



58 Jours – Test 3



172 Jours – Test 2

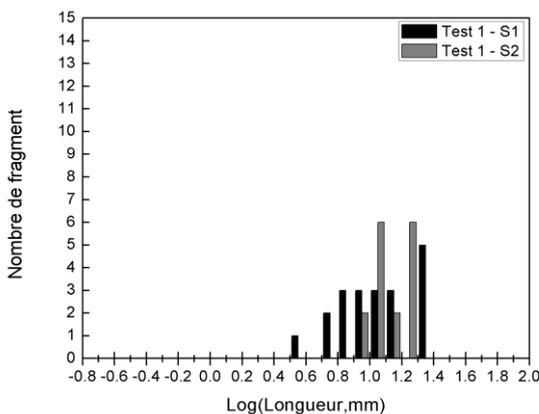


IV.1.B - EVOLUTION DES DISTRIBUTIONS DES GRANDES DIMENSIONS

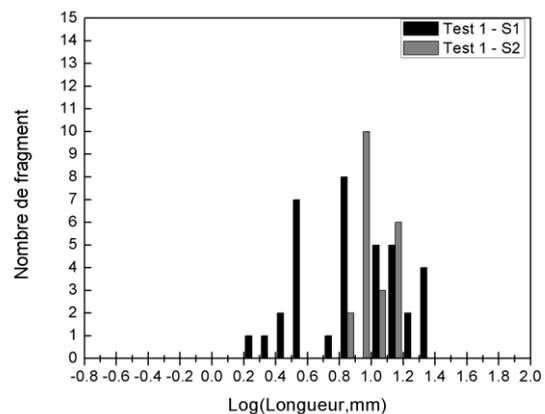
Contrairement aux évolutions des distributions des facteurs de forme, il semble y avoir un décalage des distributions des longueurs maximales des fragments vers les dimensions les plus petites. Il paraît que ce décalage est d'autant plus rapide dans le cas du PP. Contrairement au PP, certains échantillons de LDPE, notamment entre 40 et 63 jours présentent des dimensions importantes qui changent peu dans le temps. Pour les deux polymères, il peut être constaté une plus grande modification des fragments lors des premières étapes de la fragmentation.

Cas du LDPE

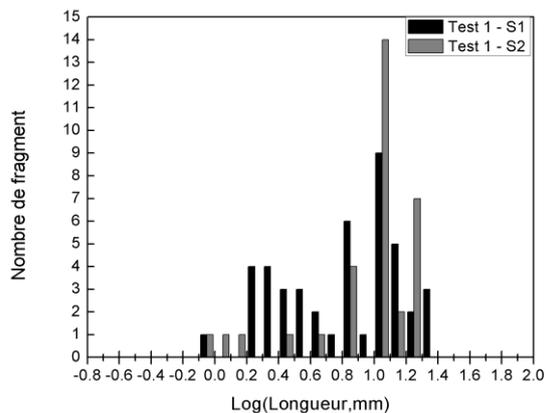
40 Jours – Test 1



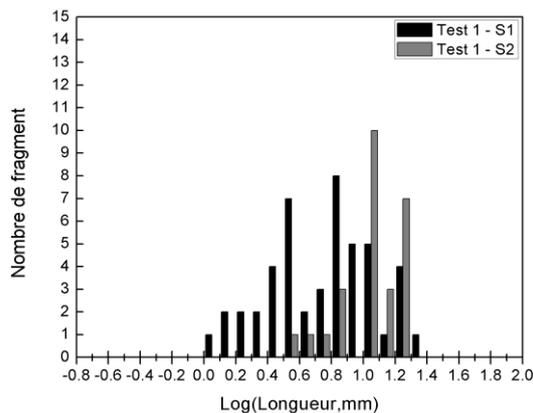
45 Jours – Test 1



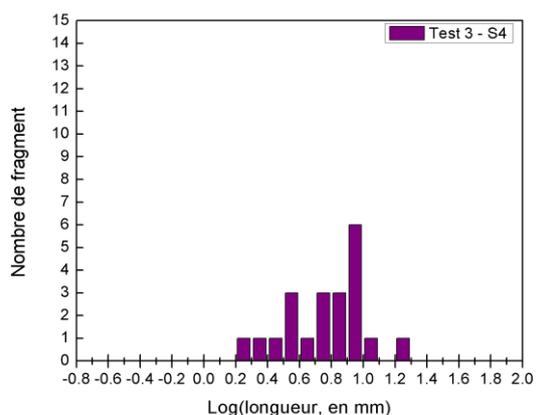
50 Jours – Test 1



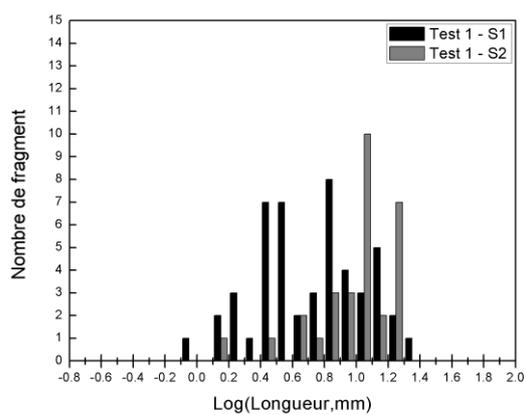
56 Jours – Test 1



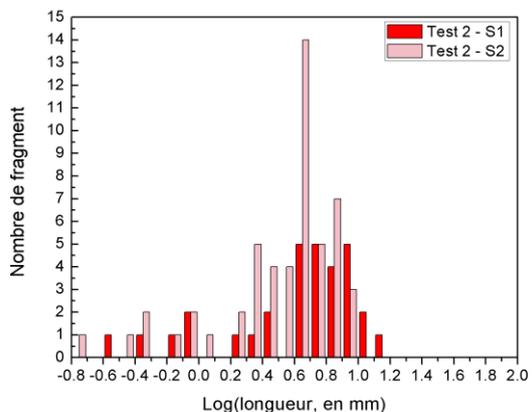
58 Jours – Test 3



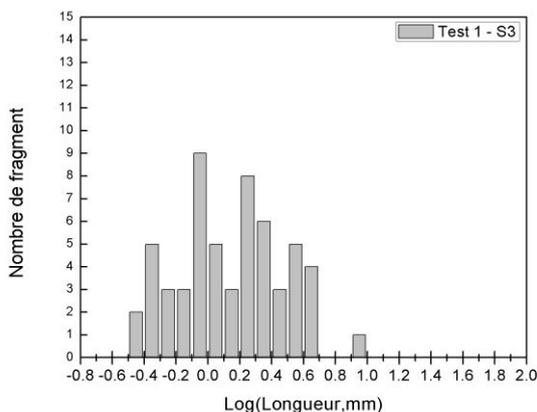
63 Jours – Test 1



172 Jours – Test 2

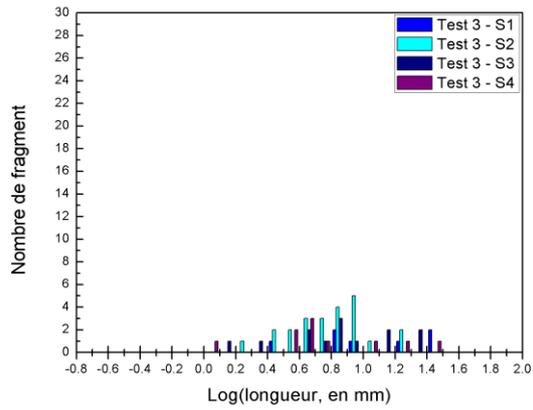


176 Jours – Test 1

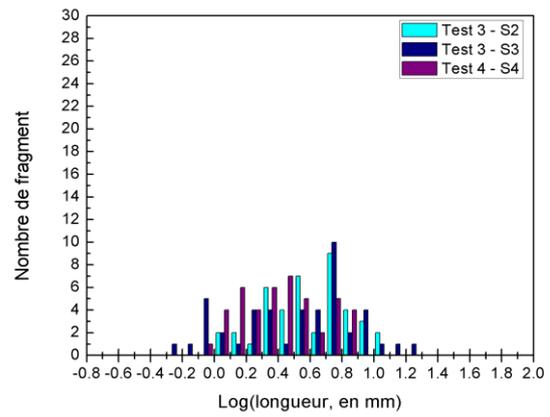


Cas du PP

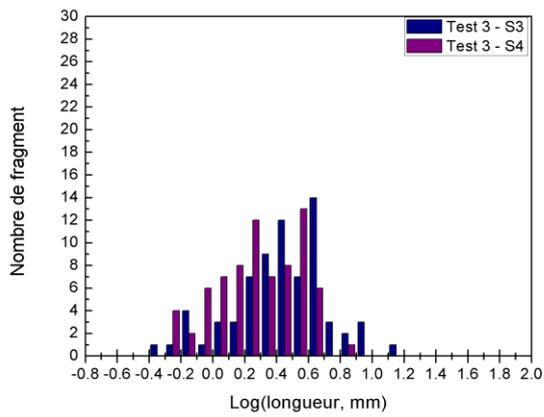
13 Jours – Test 4



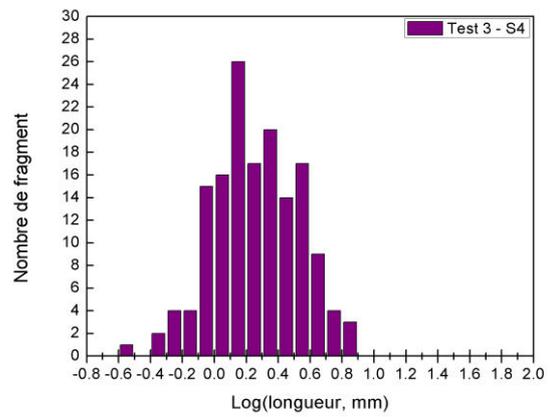
25 Jours – Test 4



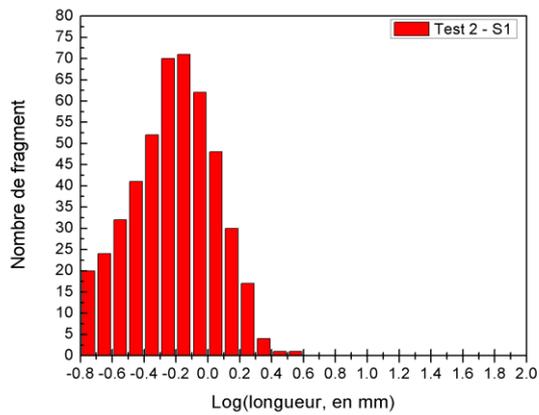
37 Jours – Test 4



58 Jours – Test 4



172 Jours – Test 2



ANNEXE V - RÉSULTATS PRÉLIMINAIRES ET PERSPECTIVES : OPTIMISATION DU VIEILLISSEMENT ET COMPARAISON À L'ENVIRONNEMENT NATUREL

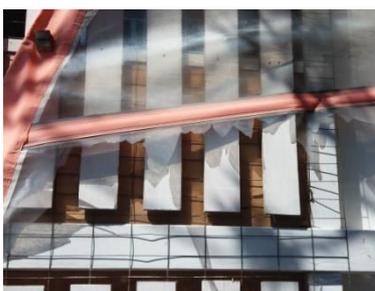
v.1 - COMPARAISON DES RÉSULTATS AVEC DES ÉCHANTILLONS VIEILLIS EN ENVIRONNEMENT MARIN – LIMITES DES MODÈLES DE CE TRAVAIL

Dans l'eau, les distributions en tailles et en nombres des fragments plastiques, générés lors de la photodégradation des polymères, apparaissent fortement dépendantes de la nature du polymère mais également de son procédé de fabrication. Ces résultats ont été obtenus pour des films de LDPE et PP d'environ 25 μm d'épaisseur. Mais qu'en est-il des objets plastiques du quotidien retrouvé sur les plages qui sont beaucoup plus épais et ont des formes aussi diverses qu'aléatoires ? Quelques objets plastiques présents sur des côtes de Lorient-France (30.12.2018), La Rochelle-France (14.05.2018) et Messine-Sicile (10.02.2019), ont été pris en photographie (cf. *Tableau 7*) et observés.

Bien qu'aucune conclusion ne puisse être tirée sans connaître « l'histoire de ces objets » et sans études plus approfondies (IC, Résistance à la traction...), il semble que les zones ayant été particulièrement travaillées pour donner à l'objet plastique sa forme (torsions ; collage ; chauffage...) et celles ayant des différences de rigidité (bord des gobelets,...) soient davantage sujettes à la fragmentation. Ceci semble logique puisqu'en science de l'ingénieur et en mécanique classique ce sont déjà des points de faiblesse des structures. Une perspective intéressante pour l'étude de la fragmentation en environnement naturel serait donc de comprendre en quoi la forme donnée à des objets influence leur fragmentation lors de l'application d'un stress mécanique extérieur.

Ainsi si les fissures sont prédéfinies par la morphologie initiale du polymère, il semble qu'à plus grande échelle ce sont les « zones travaillées » du matériau qui prédéfinissent la fragmentation. Une des suites de ce travail pourrait donc être d'étudier l'influence du process et de la mise en forme d'un matériau sur son vieillissement et son devenir dans l'environnement.

Tableau 7 : Photographie de polymères fragmentés en bord de plage.



INTRODUCTION

1. Vert, M. *et al.* Terminology for biorelated polymers and applications (IUPAC Recommendations 2012). *Pure Appl. Chem.* **84**, 377–410 (2012).
2. Shah, A. A., Hasan, F., Hameed, A. & Ahmed, S. Biological degradation of plastics: a comprehensive review. *Biotechnol. Adv.* **26**, 246–265 (2008).
3. Reddy, M. M., Vivekanandhan, S., Misra, M., Bhatia, S. K. & Mohanty, A. K. Biobased plastics and bionanocomposites: Current status and future opportunities. *Prog. Polym. Sci.* **38**, 1653–1689 (2013).
4. Andrady, A. L. & Neal, M. A. Applications and societal benefits of plastics. *Philos. Trans. R. Soc. Lond. B Biol. Sci.* **364**, 1977–1984 (2009).
5. Plastics Europe. *Annual Review 2017-2018*.
6. Europe, P. Plastics Europe Market Research Group (PEMRG) / Consultic Marketing & Industrieberatung GmbH. *Plast. Eur.*
7. Jambeck, J. R. *et al.* Plastic waste inputs from land into the ocean. *Science* **347**, 768–771 (2015).
8. Buchan, R. & Yarar, B. Recovering plastics for recycling by mineral processing techniques. *JOM* **47**, 52–55 (1995).
9. Reisser, J. *et al.* The vertical distribution of buoyant plastics at sea. *Biogeosciences Discuss* **11**, 16207–16226 (2014).
10. Gewert, B., Plassmann, M. M. & MacLeod, M. Pathways for degradation of plastic polymers floating in the marine environment. *Environ. Sci. Process. Impacts* **17**, 1513–1521 (2015).
11. UNEP's Regional Seas Programme. *Marine litter: an analytical overview*. (UNEP, 2005).
12. McIlgorm, A., Campbell, H. F. & Rule, M. J. The economic cost and control of marine debris damage in the Asia-Pacific region. *Ocean Coast. Manag.* **54**, 643–651 (2011).
13. Cheshire, A. & Adler, E. UNEP/IOC guidelines on survey and monitoring of marine litter. (2009).
14. Law, K. L. *et al.* Plastic accumulation in the North Atlantic subtropical gyre. *Science* **329**, 1185–1188 (2010).
15. Eriksen, M. *et al.* Plastic pollution in the world's oceans: more than 5 trillion plastic pieces weighing over 250,000 tons afloat at sea. *PLoS One* **9**, e111913 (2014).
16. Obbard, R. W. *et al.* Global warming releases microplastic legacy frozen in Arctic Sea ice. *Earths Future* **2**, 315–320 (2014).
17. Waller, C. L. *et al.* Microplastics in the Antarctic marine system: an emerging area of research. *Sci. Total Environ.* **598**, 220–227 (2017).
18. Van Sebille, E. *et al.* A global inventory of small floating plastic debris. *Environ. Res. Lett.* **10**, 124006 (2015).
19. Ter Halle, A. *et al.* Nanoplastic in the North Atlantic Subtropical Gyre. *Environ. Sci. Technol.* **51**, 13689–13697 (2017).
20. Kooi, M. *et al.* The effect of particle properties on the depth profile of buoyant plastics in the ocean. *Sci. Rep.* **6**, (2016).
21. Kukulka, T., Proskurowski, G., Morét-Ferguson, S., Meyer, D. & Law, K. The effect of wind mixing on the vertical distribution of buoyant plastic debris. *Geophys. Res. Lett.* **39**, (2012).
22. Cózar, A. *et al.* Plastic debris in the open ocean. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **111**, 10239–10244 (2014).
23. Cole, M. *et al.* Microplastics alter the properties and sinking rates of zooplankton faecal pellets. *Environ. Sci. Technol.* **50**, 3239–3246 (2016).
24. Law, K. L. *et al.* Distribution of surface plastic debris in the eastern Pacific Ocean from an 11-year data set. *Environ. Sci. Technol.* **48**, 4732–4738 (2014).
25. Eerkes-Medrano, D., Thompson, R. C. & Aldridge, D. C. Microplastics in freshwater systems: a review of the emerging threats, identification of knowledge gaps and prioritisation of research needs. *Water Res.* **75**, 63–82 (2015).
26. Hidalgo-Ruz, V., Gutow, L., Thompson, R. C. & Thiel, M. Microplastics in the marine environment: a review of the methods used for identification and quantification. *Environ. Sci. Technol.* **46**, 3060–3075 (2012).
27. Andrady, A. L. Microplastics in the marine environment. *Mar. Pollut. Bull.* **62**, 1596–1605 (2011).
28. Arthur, C., Baker, J. E. & Bamford, H. A. Proceedings of the International Research Workshop on the Occurrence, Effects, and Fate of Microplastic Marine Debris, September 9-11, 2008, University of Washington Tacoma, Tacoma, WA, USA. (2009).
29. Galgani, F., Hanke, G., Werner, S. & De Vrees, L. Marine litter within the European marine strategy framework directive. *ICES J. Mar. Sci.* **70**, 1055–1064 (2013).
30. Van Cauwenberghe, L., Vanreusel, A., Mees, J. & Janssen, C. R. Microplastic pollution in deep-sea sediments. *Environ. Pollut.* **182**, 495–499 (2013).
31. Imhof, H. K., Schmid, J., Niessner, R., Ivleva, N. P. & Laforsch, C. A novel, highly efficient method for the separation and quantification of plastic particles in sediments of aquatic environments. *Limnol. Oceanogr. Methods* **10**, 524–537 (2012).
32. Jahnke, A. *et al.* Reducing uncertainty and confronting ignorance about the possible impacts of weathering plastic in the marine environment. *Environ. Sci. Technol. Lett.* **4**, 85–90 (2017).
33. Filella, M. Questions of size and numbers in environmental research on microplastics: methodological and conceptual aspects. *Environ. Chem.* **12**, 527–538 (2015).
34. Gillibert, R. *et al.* Raman Tweezers for Small Microplastics and Nanoplastics Identification in Seawater. *Environ. Sci. Technol.* **53**, 9003–9013 (2019).
35. ter Halle, A. *et al.* Understanding the fragmentation pattern of marine plastic debris. *Environ. Sci. Technol.* **50**, 5668–5675 (2016).
36. Reisser, J. *et al.* Marine plastic pollution in waters around Australia: characteristics, concentrations, and pathways. *PLoS One* **8**, e80466 (2013).
37. Andrady, A. L. *Degradation of Plastics in the Environment. Chp6*, (John Wiley & Sons, 2015).
38. Andrady, A. L. Persistence of plastic litter in the oceans. in *Marine anthropogenic litter 57–72* (Springer, 2015).
39. Fendall, L. S. & Sewell, M. A. Contributing to marine pollution by washing your face: microplastics in facial cleansers. *Mar. Pollut. Bull.* **58**, 1225–1228 (2009).
40. Gregory, M. R. Plastic 'scrubbers' in hand cleansers: a further (and minor) source for marine pollution identified. *Mar. Pollut. Bull.* **32**, 867–871 (1996).
41. Zitko, V. & Hanlon, M. Another source of pollution by plastics: skin cleaners with plastic scrubbers. *Mar. Pollut. Bull.* **22**, 41–42 (1991).
42. Cole, M., Lindeque, P., Halsband, C. & Galloway, T. S. Microplastics as contaminants in the marine environment: a review. *Mar. Pollut. Bull.* **62**, 2588–2597 (2011).
43. UNEP, G. Arendal. Marine Litter Vital Graphics. United Nations Environment Programme and GRID-Arendal. Nairobi and Arendal. (2016).
44. Watson, R., Revenga, C. & Kura, Y. Fishing gear associated with global marine catches: II. Trends in trawling and dredging. *Fish. Res.* **79**, 103–111 (2006).
45. Gregory, M. R. Environmental implications of plastic debris in marine settings—entanglement, ingestion, smothering, hangers-on, hitch-hiking and alien invasions. *Philos. Trans. R. Soc. Lond. B Biol. Sci.* **364**, 2013–2025 (2009).

46. Rocha-Santos, T. & Duarte, A. C. A critical overview of the analytical approaches to the occurrence, the fate and the behavior of microplastics in the environment. *TrAC Trends Anal. Chem.* **65**, 47–53 (2015).
47. Lambert, S., Sinclair, C. & Boxall, A. Occurrence, degradation, and effect of polymer-based materials in the environment. in *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology, Volume 227* 1–53 (Springer, 2014).
48. Katsnelson, A. News Feature: Microplastics present pollution puzzle. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **112**, 5547–5549 (2015).
49. Barnes, D. K., Galgani, F., Thompson, R. C. & Barlaz, M. Accumulation and fragmentation of plastic debris in global environments. *Philos. Trans. R. Soc. Lond. B Biol. Sci.* **364**, 1985–1998 (2009).
50. Gouin, T., Roche, N., Lohmann, R. & Hodges, G. A thermodynamic approach for assessing the environmental exposure of chemicals absorbed to microplastic. *Environ. Sci. Technol.* **45**, 1466–1472 (2011).
51. Beckingham, B. & Ghosh, U. Differential bioavailability of polychlorinated biphenyls associated with environmental particles: Microplastic in comparison to wood, coal and biochar. *Environ. Pollut.* **220**, 150–158 (2017).
52. Koelmans, A. A., Bakir, A., Burton, G. A. & Janssen, C. R. Microplastic as a vector for chemicals in the aquatic environment: critical review and model-supported reinterpretation of empirical studies. *Environ. Sci. Technol.* **50**, 3315–3326 (2016).
53. Herzke, D. *et al.* Negligible impact of ingested microplastics on tissue concentrations of persistent organic pollutants in northern fulmars off coastal Norway. *Environ. Sci. Technol.* **50**, 1924–1933 (2016).
54. Barnes, D. K. Biodiversity: invasions by marine life on plastic debris. *Nature* **416**, 808 (2002).
55. Rajakumar, K., Sarasvathy, V., Chelvan, A. T., Chitra, R. & Vijayakumar, C. Natural weathering studies of polypropylene. *J. Polym. Environ.* **17**, 191 (2009).
56. Da Costa, J. P. *et al.* Degradation of polyethylene microplastics in seawater: Insights into the environmental degradation of polymers. *J. Environ. Sci. Health Part A* **1–10** (2018).
57. Kalogerakis, N. *et al.* Microplastics generation: onset of fragmentation of polyethylene films in marine environment mesocosms. *Front. Mar. Sci.* **4**, 84 (2017).
58. Gigault, J., Pedrono, B., Maxit, B. & Ter Halle, A. Marine plastic litter: the unanalyzed nano-fraction. *Environ. Sci. Nano* **3**, 346–350 (2016).
7. Valadez-Gonzalez, A., Cervantes-Uc, J. & Veleza, L. Mineral filler influence on the photo-oxidation of high density polyethylene: I. Accelerated UV chamber exposure test. *Polymer Degradation and Stability* **63**, 253–260 (1999).
8. Corrales, T., Catalina, F., Peinado, C., Allen, N. & Fontan, E. Photooxidative and thermal degradation of polyethylenes: interrelationship by chemiluminescence, thermal gravimetric analysis and FTIR data. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **147**, 213–224 (2002).
9. Mendes, L., Rufino, E., De Paula, F. O. & Torres Jr, A. Mechanical, thermal and microstructure evaluation of HDPE after weathering in Rio de Janeiro City. *Polymer Degradation and Stability* **79**, 371–383 (2003).
10. Plastics Europe. *Annual Review 2017-2018*.
11. Europe, P. Plastics—the Facts 2014/2015 An analysis of European plastics production, demand and waste data. *Plastic Europe* (2015).
12. K ppler, A. *et al.* Identification of microplastics by FTIR and Raman microscopy: a novel silicon filter substrate opens the important spectral range below 1300 cm⁻¹ for FTIR transmission measurements. *Analytical and bioanalytical chemistry* **407**, 6791–6801 (2015).
13. Furukawa, T. *et al.* Molecular structure, crystallinity and morphology of polyethylene/polypropylene blends studied by Raman mapping, scanning electron microscopy, wide angle X-ray diffraction, and differential scanning calorimetry. *Polymer journal* **38**, 1127 (2006).
14. Koopmans, R. *D fauts d'extrusion*. (Ed. Techniques Ingénieur, 2002).
15. Andrady, A. L. *Degradation of Plastics in the Environment. Chp6*, (John Wiley & Sons, 2015).
16. Muthukumar, T. *et al.* Fouling and stability of polymers and composites in marine environment. *International Biodeterioration & Biodegradation* **65**, 276–284 (2011).
17. Gewert, B., Plassmann, M. M. & MacLeod, M. Pathways for degradation of plastic polymers floating in the marine environment. *Environmental Science: Processes & Impacts* **17**, 1513–1521 (2015).
18. Rajakumar, K., Sarasvathy, V., Chelvan, A. T., Chitra, R. & Vijayakumar, C. Natural weathering studies of polypropylene. *Journal of Polymers and the Environment* **17**, 191 (2009).
19. Shimizu, K., Tokuta, Y., Oishi, A., Kuriyama, T. & Kunioka, M. Weatherability of polypropylene by accelerated weathering tests and outdoor exposure tests in Japan. *Journal of Polymers* **2016**, (2016).
20. Andrady, A. L. Weathering of polyethylene (LDPE) and enhanced photodegradable polyethylene in the marine environment. *Journal of Applied Polymer Science* **39**, 363–370 (1990).
21. Climate-data. <https://fr.climate-data.org/amerique-du-nord/etats-unis-d-amerique/floride/miami-1641/>.
22. Climate-data. <https://fr.climate-data.org/location/1468/>.
23. Climate-data. <https://fr.climate-data.org/location/7761/>.
24. ter Halle, A. *et al.* Understanding the fragmentation pattern of marine plastic debris. *Environmental science & technology* **50**, 5668–5675 (2016).
25. Kalogerakis, N. *et al.* Microplastics generation: onset of fragmentation of polyethylene films in marine environment mesocosms. *Frontiers in Marine Science* **4**, 84 (2017).
26. Andrady, A. L. Environmental degradation of plastics under land and marine exposure conditions. in 2–7 (1989).
27. Ho, K.-L. G., Pometto, A. L. & Hinz, P. N. Effects of temperature and relative humidity on polylactic acid plastic degradation. *Journal of environmental polymer degradation* **7**, 83–92 (1999).
28. CIE, pub 50-1987. <http://www.cie.co.at/>.
29. Khan Academy. <https://fr.khanacademy.org/science/physics/light-waves/introduction-to-light-waves/a/light-and-the-electromagnetic-spectrum>.
30. Yakimets-Pilot, I. Elaboration d'un modèle viscoélastique et son application au comportement d'un polypropylène sous sollicitations mécaniques complexes et physico-chimiques. (2004).
31. Yakimets, I., Lai, D. & Guigon, M. Effect of photo-oxidation cracks on behaviour of thick polypropylene samples. *Polymer Degradation and Stability* **86**, 59–67 (2004).

CHAPITRE 1 :

Vieillessement, dégradation des polyoléfines : Etat de l'art

1. Douminge, L. Etude du comportement du polyéthylène haute densité sous irradiation ultraviolette ou sollicitation mécanique par spectroscopie de fluorescence. (2010).
2. Addiego, F. Caractérisation de la variation volumique du Polyéthylène au cours de la déformation plastique en traction et en fluage. (2006).
3. Rault, J. *Les polymères solides: amorphes, élastomères, semi-cristallins: propriétés microscopiques et macroscopiques*. (C padu s, 2002).
4. Bunn, C. W. The crystal structure of long-chain normal paraffin hydrocarbons. The 'shape' of the < CH₂ group. *Transactions of the Faraday Society* **35**, 482–491 (1939).
5. David, L. & Etienne, S. Introduction   la physique des polymères. *Dunod editions* **56**, (2002).
6. Wu, S., Ji, G. & Shen, J. A study on ultraviolet irradiation modification of high-density polyethylene and its effect in the compatibility of HDPE/PVA fibre composites. *Materials Letters* **57**, 2647–2650 (2003).

32. Université Catholique de Louvain. <http://www.md.ucl.ac.be/tutorial/tutorial/didacphys/vraifaux/rayonnements/photons/vf1.html?ans=true>.
33. Gardette, M. *et al.* Photo- and thermal-oxidation of polyethylene: Comparison of mechanisms and influence of unsaturation content. *Polymer degradation and stability* **98**, 2383–2390 (2013).
34. Gijsman, P. & Dozeman, A. Comparison of the UV-degradation chemistry of unstabilized and HALS-stabilized polyethylene and polypropylene. *Polymer degradation and stability* **53**, 45–50 (1996).
35. Guadagno, L., Naddeo, C., Vittoria, V., Camino, G. & Cagnani, C. Chemical and morphological modifications of irradiated linear low density polyethylene (LLDPE). *Polymer degradation and stability* **72**, 175–186 (2001).
36. Tidjani, A. & Aranud, R. Formation of treeing figures during the photooxidation of polyolefins. *Polymer* **36**, 2841–2844 (1995).
37. Gigault, J., Pedrono, B., Maxit, B. & Ter Halle, A. Marine plastic litter: the unanalyzed nano-fraction. *Environmental Science: Nano* **3**, 346–350 (2016).
38. Rabello, M. & White, J. The role of physical structure and morphology in the photodegradation behaviour of polypropylene. *Polymer Degradation and Stability* **56**, 55–73 (1997).
39. Rabello, M. & White, J. Crystallization and melting behaviour of photodegraded polypropylene—II. Recrystallization of degraded molecules. *Polymer* **38**, 6389–6399 (1997).
40. White, J. & Shyichuk, A. Effect of stabilizer on scission and crosslinking rate changes during photo-oxidation of polypropylene. *Polymer Degradation and Stability* **92**, 2095–2101 (2007).
41. Gulmine, J. & Akcelrud, L. Correlations between structure and accelerated artificial ageing of XLPE. *European polymer journal* **42**, 553–562 (2006).
42. Shyichuk, A., White, J., Craig, I. & Syrotynska, I. Comparison of UV-degradation depth-profiles in polyethylene, polypropylene and an ethylene-propylene copolymer. *Polymer degradation and stability* **88**, 415–419 (2005).
43. Stark, N. M. & Matuana, L. M. Surface chemistry changes of weathered HDPE/wood-flour composites studied by XPS and FTIR spectroscopy. *Polymer Degradation and Stability* **86**, 1–9 (2004).
44. Carlsson, D. & Wiles, D. The photooxidative degradation of polypropylene. Part I. Photooxidation and photoinitiation processes. *Journal of Macromolecular Science—Reviews in Macromolecular Chemistry* **14**, 65–106 (1976).
45. Delprat, P., Duteurtre, X. & Gardette, J.-L. Photooxidation of unstabilized and HALS-stabilized polyphasic ethylene-propylene polymers. *Polymer degradation and stability* **50**, 1–12 (1995).
46. Philippart, J.-L., Posada, F. & Gardette, J.-L. Mass spectroscopy analysis of volatile photoproducts in photooxidation of polypropylene. *Polymer Degradation and Stability* **49**, 285–290 (1995).
47. Wilhelm, C. & Gardette, J. Infrared identification of carboxylic acids formed in polymer photooxidation. *Journal of Applied Polymer Science* **51**, 1411–1420 (1994).
48. Rouillon, C. *et al.* Is carbonyl index a quantitative probe to monitor polypropylene photodegradation? *Polymer Degradation and Stability* **128**, 200–208 (2016).
49. Fu, Q., Men, Y. & Strobl, G. Understanding of the tensile deformation in HDPE/LDPE blends based on their crystal structure and phase morphology. *Polymer* **44**, 1927–1933 (2003).
50. Dupend Brussels, N. Comportement viscoélastoplastique d'un polymère semi-cristallin, le polypropylène, avant la striction: caractérisation expérimentale et modélisation phénoménologique. (2000).
51. Ehrenstein, G. W. & Montagne, F. *Matériaux polymères: structure, propriétés et applications*. (Hermès science publications, 2000).
52. Fayolle, B., Richaud, E., Colin, X. & Verdu, J. degradation-induced embrittlement in semi-crystalline polymers having their amorphous phase in rubbery state. *Journal of materials science* **43**, 6999–7012 (2008).
53. Robelin-Souffache, E. & Rault, J. Origin of the long period and crystallinity in quenched semicrystalline polymers. 1. *Macromolecules* **22**, 3581–3594 (1989).
54. Bédoui, F., Diani, J. & Régner, G. Micromechanical modeling of elastic properties in polyolefins. *Polymer* **45**, 2433–2442 (2004).
55. Guisández, J., Tiemblo, P. & Gómez-Elvira, J. Change of thermal and dynamic-mechanical behaviour of a metallocene isotactic polypropylene during low-temperature thermo-oxidation. *Polymer degradation and stability* **87**, 543–553 (2005).
56. Michler, G. H. & Balta-Calleja, F. J. *Mechanical properties of polymers based on nanostructure and morphology*. **71**, (CRC Press, 2016).
57. Flores, A., Ania, F. & Baltá-Calleja, F. From the glassy state to ordered polymer structures: a microhardness study. *Polymer* **50**, 729–746 (2009).
58. Fayolle, B. Fragilisation du polypropylène induite par oxydation. (2001).
59. Tidjani, A. Comparison of formation of oxidation products during photo-oxidation of linear low density polyethylene under different natural and accelerated weathering conditions. *Polymer degradation and Stability* **68**, 465–469 (2000).
60. Gijsman, P. & Sampers, J. The influence of oxygen pressure and temperature on the UV-degradation chemistry of polyethylene. *Polymer degradation and stability* **58**, 55–59 (1997).
61. Philippart, J. & Gardette, J. Thermo-oxidation of isotactic polypropylene in 32O₂–36O₂: comparison of the mechanisms of thermo- and photo-oxidation. *Polymer Degradation and Stability* **73**, 185–187 (2001).
62. Real, L. P., Ferraria, A. & do Rego, A. B. The influence of weathering conditions on the properties of poly (vinyl chloride) for outdoor applications. An analytical study using surface analysis techniques. *Polymer testing* **26**, 77–87 (2007).
63. Funabashi, M. *et al.* Highly accelerated aging method for poly (ethylene terephthalate) film using xenon lamp with heating system. *Journal of Polymers* **2016**, (2016).
64. Tsukada, M., Shiozaki, H. & Crighton, J. S. The preparation of poly [N (n-butoxymethyl) methacrylamide] grafted silk fibers by polymerization using a low pH system. *Journal of applied polymer science* **48**, 1409–1416 (1993).
65. Morreale, M., Dintcheva, N. T. & La Mantia, F. Accelerated weathering of PP based nanocomposites: Effect of the presence of maleic anhydride grafted polypropylene. *eXPRESS Polymer Letters* **7**, (2013).
66. Azuma, Y., Takeda, H., Watanabe, S. & Nakatani, H. Outdoor and accelerated weathering tests for polypropylene and polypropylene/talc composites: A comparative study of their weathering behavior. *Polymer Degradation and Stability* **94**, 2267–2274 (2009).
67. Iida, S., Takayanagi, H. & Yabe, M. Introduction to accelerated weathering test methods. *Research on Coatings* **145**, 22–37 (2006).
68. Choi, B.-H. *et al.* Experimental and theoretical investigation of stress corrosion crack (SCC) growth of polyethylene pipes. *Polymer degradation and stability* **94**, 859–867 (2009).
69. Chudnovsky, A. Crack layer theory. (1984).
70. Choi, B.-H. *et al.* Fracture initiation associated with chemical degradation: observation and modeling. *International Journal of Solids and Structures* **42**, 681–695 (2005).
71. Choi, B.-H., Chudnovsky, A. & Sehanobish, K. Stress corrosion cracking in plastic pipes: Observation and modeling. *International Journal of Fracture* **145**, 81–88 (2007).
72. Pinter, G., Haager, M., Wolf, C. & Lang, R. W. Thermo-Oxidative Degradation during Creep Crack Growth of PE-HD Grades as Assessed by FT-IR Spectroscopy. in **217**, 307–316 (Wiley Online Library, 2004).
73. Bigg, D. *et al.* Analysis of the degradation of poly (1-butene) pipe through oxidation induction time tests. *Advances in Polymer Technology: Journal of the Polymer Processing Institute* **24**, 215–225 (2005).
74. Da Costa, J. P. *et al.* Degradation of polyethylene microplastics in seawater: Insights into the environmental

- degradation of polymers. *Journal of Environmental Science and Health, Part A* 1–10 (2018).
75. Vasile, C. & Pascu, M. *Practical guide to polyethylene*. (iSmithers Rapra Publishing, 2005).
 76. Leonas, K. K. The disintegration rate of traditional and chemically modified plastic films in simulated fresh-and sea-water environments. *Journal of applied polymer science* **47**, 2103–2110 (1993).
 77. Cózar, A. *et al.* Plastic debris in the open ocean. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **111**, 10239–10244 (2014).
 78. Eriksen, M. *et al.* Plastic pollution in the world's oceans: more than 5 trillion plastic pieces weighing over 250,000 tons afloat at sea. *PLoS one* **9**, e111913 (2014).
 79. Gibb, R., Bunce, M., Mee, L. D., Rodwell, L. D. & Rewhorn, S. Sources, fate and effects of microplastics in the marine environment: a global assessment. *Global Change Biology* **9**, 10 (2017).
 80. Bergmann, M., Gutow, L. & Klages, M. *Marine anthropogenic litter*. (Springer, 2015).
 81. Ter Halle, A. *et al.* Nanoplastic in the North Atlantic Subtropical Gyre. *Environmental Science & Technology* **51**, 13689–13697 (2017).
 82. Lambert, S. & Wagner, M. Characterisation of nanoplastics during the degradation of polystyrene. *Chemosphere* **145**, 265–268 (2016).
 83. Lambert, S. & Wagner, M. Formation of microscopic particles during the degradation of different polymers. *Chemosphere* **161**, 510–517 (2016).
 84. Reisser, J. *et al.* The vertical distribution of buoyant plastics at sea. *Biogeosciences Discuss* **11**, 16207–16226 (2014).
 85. Kooi, M. *et al.* The effect of particle properties on the depth profile of buoyant plastics in the ocean. *Scientific Reports* **6**, (2016).
 86. Pham, C. K. *et al.* Marine litter distribution and density in European seas, from the shelves to deep basins. *PLoS one* **9**, e95839 (2014).
 87. Shen, H., Forssberg, E. & Pugh, R. Selective flotation separation of plastics by particle control. *Resources, Conservation and Recycling* **33**, 37–50 (2001).
 88. Kukulka, T., Proskurowski, G., Morét-Ferguson, S., Meyer, D. & Law, K. The effect of wind mixing on the vertical distribution of buoyant plastic debris. *Geophysical Research Letters* **39**, (2012).
 10. Türkçü, H. N. Investigation of the crystallinity and orientation of polypropylene with respect to temperature changes using FT-IR, WRD, and Raman techniques. (2004).
 11. Yagoubi, W., Abdelhafidi, A., Sebaa, M. & Chabira, S. Identification of carbonyl species of weathered LDPE films by curve fitting and derivative analysis of IR spectra. *Polym. Test.* **44**, 37–48 (2015).
 12. Gardette, M. *et al.* Photo-and thermal-oxidation of polyethylene: Comparison of mechanisms and influence of unsaturation content. *Polym. Degrad. Stab.* **98**, 2383–2390 (2013).
 13. Terselius, B., Gedde, U. & Jansson, J. Structure and morphology of thermally oxidized high density polyethylene pipes. *Polym. Eng. Sci.* **22**, 422–431 (1982).
 14. Karlsson, K., Smith, G. & Gedde, U. Molecular structure, morphology, and antioxidant consumption in medium density polyethylene pipes in hot-water applications. *Polym. Eng. Sci.* **32**, 649–657 (1992).
 15. Philippart, J.-L., Sinturel, C., Arnaud, R. & Gardette, J.-L. Influence of the exposure parameters on the mechanism of photooxidation of polypropylene. *Polym. Degrad. Stab.* **64**, 213–225 (1999).
 16. Andradý, A. L. Weathering of polyethylene (LDPE) and enhanced photodegradable polyethylene in the marine environment. *J. Appl. Polym. Sci.* **39**, 363–370 (1990).
 17. Geuskens, G. & Kabamba, M. Photo-oxidation of polymers—part V: a new chain scission mechanism in polyolefins. *Polym. Degrad. Stab.* **4**, 69–76 (1982).
 18. Lacoste, J., Arnaud, R., Singh, R. P. & Lemaire, J. Modelization of the photocatalyzed oxidation of polyolefins, 3. Oxidation of model hydrocarbons with ZnO. *Makromol. Chem. Macromol. Chem. Phys.* **189**, 651–661 (1988).
 19. Mellor, D., Moir, A. & Scott, G. The effect of processing conditions on the UV stability of polyolefins. *Eur. Polym. J.* **9**, 219–225 (1973).
 20. Allen, N. & McKellar, J. Photostabilization of commercial polypropylene by a Hindered Amine Stabilizer. *J. Appl. Polym. Sci.* **22**, 3277–3282 (1978).
 21. Allen, N. S. & Edge, M. *Fundamentals of polymer degradation and stabilization*. (Springer Science & Business Media, 1992).
 22. Allen, N. S. Photo-stabilising performance of a hindered piperidine compound in polypropylene film: anti-oxidant/light stabiliser effects. *Polym. Degrad. Stab.* **2**, 129–135 (1980).
 23. Delprat, P., Duteurtre, X. & Gardette, J.-L. Photooxidation of unstabilized and HALS-stabilized polyphasic ethylene-propylene polymers. *Polym. Degrad. Stab.* **50**, 1–12 (1995).
 24. Andradý, A. L. *Degradation of Plastics in the Environment. Chp6*, (John Wiley & Sons, 2015).
 25. Roy, P., Surekha, P., Rajagopal, C., Chatterjee, S. & Choudhary, V. Studies on the photo-oxidative degradation of LDPE films in the presence of oxidised polyethylene. *Polym. Degrad. Stab.* **92**, 1151–1160 (2007).
 26. Ebe, K. & Sekino, N. Surface deterioration of wood plastic composites under outdoor exposure. *J. Wood Sci.* **61**, 143–150 (2015).
 27. ter Halle, A. *et al.* Understanding the fragmentation pattern of marine plastic debris. *Environ. Sci. Technol.* **50**, 5668–5675 (2016).
 28. Gigault, J., Pedrono, B., Maxit, B. & Ter Halle, A. Marine plastic litter: the unanalyzed nano-fraction. *Environ. Sci. Nano* **3**, 346–350 (2016).
 29. Albertsson, A.-C., Andersson, S. O. & Karlsson, S. The mechanism of biodegradation of polyethylene. *Polym. Degrad. Stab.* **18**, 73–87 (1987).
 30. Chiellini, E., Corti, A., D'antone, S. & Baciú, R. Oxo-biodegradable carbon backbone polymers—Oxidative degradation of polyethylene under accelerated test conditions. *Polym. Degrad. Stab.* **91**, 2739–2747 (2006).
 31. Rajakumar, K., Sarasvathy, V., Chelvan, A. T., Chitra, R. & Vijayakumar, C. Natural weathering studies of polypropylene. *J. Polym. Environ.* **17**, 191 (2009).
 32. Rabello, M. & White, J. The role of physical structure and morphology in the photodegradation behaviour of polypropylene. *Polym. Degrad. Stab.* **56**, 55–73 (1997).

CHAPITRE 2 :

Partie expérimentale

1. Geyer, R., Jambeck, J. R. & Law, K. L. Production, use, and fate of all plastics ever made. *Sci. Adv.* **3**, e1700782 (2017).
2. Kalogerakis, N. *et al.* Microplastics generation: onset of fragmentation of polyethylene films in marine environment mesocosms. *Front. Mar. Sci.* **4**, 84 (2017).
3. Shimizu, K., Tokuta, Y., Oishi, A., Kuriyama, T. & Kunioka, M. Weatherability of polypropylene by accelerated weathering tests and outdoor exposure tests in Japan. *J. Polym.* **2016**, (2016).
4. Badre, C. Étude de la réactivité de surface par mesure d'angle de contact: influence de la fonctionnalisation et de la structure. Applications aux films d'oxyde de zinc électrodéposés. (2007).
5. Virgilio, C. Caractérisation du mouillage de surfaces micro/nanostructurées par méthode acoustique haute fréquence: application aux traitements humides dans l'industrie de la microélectronique. (2017).
6. Schwartz, A. M. Capillarity-theory and practice. *Ind. Eng. Chem.* **61**, 10–21 (1969).
7. De Gennes, P., Brochard-Wyart, F. & Quéré, D. *Capillarity and Wetting Phenomena*, 2004.
8. Bower, D. I. & Maddams, W. *The vibrational spectroscopy of polymers*. (Cambridge University Press, 1992).
9. Gregoriou, V. G. *et al.* Dynamic rheo-optical characterization of a low-density polyethylene/perdeuterated high-density polyethylene blend by two-dimensional step-scan FTIR spectroscopy. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **31**, 1769–1777 (1993).

33. Rouillon, C. *et al.* Is carbonyl index a quantitative probe to monitor polypropylene photodegradation? *Polym. Degrad. Stab.* **128**, 200–208 (2016).
34. Mendes, L., Rufino, E., De Paula, F. O. & Torres Jr, A. Mechanical, thermal and microstructure evaluation of HDPE after weathering in Rio de Janeiro City. *Polym. Degrad. Stab.* **79**, 371–383 (2003).
35. Dintcheva, N. T., Alessi, S., Arrigo, R., Przybytniak, G. & Spadaro, G. Influence of the e-beam irradiation and photo-oxidation aging on the structure and properties of LDPE-OMMT nanocomposite films. *Radiat. Phys. Chem.* **81**, 432–436 (2012).
36. Artham, T. *et al.* Biofouling and stability of synthetic polymers in sea water. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* **63**, 884–890 (2009).
37. Sudhakar, M. *et al.* Biofouling and biodegradation of polyolefins in ocean waters. *Polym. Degrad. Stab.* **92**, 1743–1752 (2007).
38. Waldman, W. & De Paoli, M. A. Thermo-mechanical degradation of polypropylene, low-density polyethylene and their 1: 1 blend. *Polym. Degrad. Stab.* **60**, 301–308 (1998).
39. Sheikh, N. *et al.* Formulation of a photosensitized polyethylene film; its structure and property variation under the weathering conditions of tehran. *J. Polym. Environ.* **14**, 103–109 (2006).
40. Kaci, M., Sadoun, T. & Cimmino, S. HALS stabilization of LDPE films used in agricultural applications. *Macromol. Mater. Eng.* **278**, 36–42 (2000).
41. Darie, R. N., Bercea, M., Kozlowski, M. & Spiridon, I. Evaluation of properties of LDPE/oak wood composites exposed to artificial ageing. *Cellul. Chem Technol* **45**, 127–135 (2011).
42. Pegoretti, A., Ashkar, M., Migliaresi, C. & Marom, G. Relaxation processes in polyethylene fibre-reinforced polyethylene composites. *Compos. Sci. Technol.* **60**, 1181–1189 (2000).
43. Fu, Q., Men, Y. & Strobl, G. Understanding of the tensile deformation in HDPE/LDPE blends based on their crystal structure and phase morphology. *Polymer* **44**, 1927–1933 (2003).
44. Sirotkin, R. & Brooks, N. The dynamic mechanical relaxation behaviour of polyethylene copolymers cast from solution. *Polymer* **42**, 9801–9808 (2001).
45. Addiego, F. Caractérisation de la variation volumique du Polyéthylène au cours de la déformation plastique en traction et en fluage. (2006).
46. Sato, H. *et al.* Raman spectra of high-density, low-density, and linear low-density polyethylene pellets and prediction of their physical properties by multivariate data analysis. *J. Appl. Polym. Sci.* **86**, 443–448 (2002).
47. Nielsen, A. S., Batchelder, D. & Pyrz, R. Estimation of crystallinity of isotactic polypropylene using Raman spectroscopy. *Polymer* **43**, 2671–2676 (2002).
48. Furukawa, T. *et al.* Molecular structure, crystallinity and morphology of polyethylene/polypropylene blends studied by Raman mapping, scanning electron microscopy, wide angle X-ray diffraction, and differential scanning calorimetry. *Polym. J.* **38**, 1127 (2006).
49. Guadagno, L., Naddeo, C., Vittoria, V., Camino, G. & Cagnani, C. Chemical and morphological modifications of irradiated linear low density polyethylene (LLDPE). *Polym. Degrad. Stab.* **72**, 175–186 (2001).
50. Zerbi, G., Gallino, G., Del Fanti, N. & Bainsi, L. Structural depth profiling in polyethylene films by multiple internal reflection infra-red spectroscopy. *Polymer* **30**, 2324–2327 (1989).
51. Hagemann, H., Snyder, R., Peacock, A. & Mandelkern, L. Quantitative infrared methods for the measurement of crystallinity and its temperature dependence: polyethylene. *Macromolecules* **22**, 3600–3606 (1989).
52. Stark, N. M. & Matuana, L. M. Surface chemistry changes of weathered HDPE/wood-flour composites studied by XPS and FTIR spectroscopy. *Polym. Degrad. Stab.* **86**, 1–9 (2004).
53. Lin, W., Cossar, M., Dang, V. & Teh, J. The application of Raman spectroscopy to three-phase characterization of polyethylene crystallinity. *Polym. Test.* **26**, 814–821 (2007).
54. Kaci, M., Sadoun, T. & Cimmino, S. Crystallinity measurements of unstabilized and HALS-stabilized LDPE films exposed to natural weathering by FT-IR, DSC and WAXS analyses. *Int. J. Polym. Anal. Charact.* **6**, 455–464 (2001).
55. Yakimets, I., Lai, D. & Guigon, M. Effect of photo-oxidation cracks on behaviour of thick polypropylene samples. *Polym. Degrad. Stab.* **86**, 59–67 (2004).
56. Fayolle, B. Fragilisation du polypropylène induite par oxydation. (2001).
57. Samuels, R. J. *Structured polymer properties.* (Wiley, 1974).
58. Földes, E., Szabó, Z., Janecska, Á., Nagy, G. & Pukánszky, B. Quantitative analysis of functional groups in HDPE powder by DRIFT spectroscopy. in **202**, 97–116 (Wiley Online Library, 2003).
59. Abramowitz, M. & Davidson, M. Introduction to microscopy. *Mol. Expr.* 08–22 (2007).
60. Bradbury, S., Bracegirdle, B., Bradbury, S. & Bracegirdle, B. *Introduction to light microscopy.* (Bios Scientific Publishers Oxford, 1998).
61. Erni, R., Rossell, M. D., Kisielowski, C. & Dahmen, U. Atomic-resolution imaging with a sub-50-pm electron probe. *Phys. Rev. Lett.* **102**, 96101 (2009).
62. McMullan, D. Scanning electron microscopy 1928–1965. *Scanning* **17**, 175–185 (1995).
63. Binnig, G., Quate, C. F. & Gerber, C. Atomic force microscope. *Phys. Rev. Lett.* **56**, 930 (1986).
64. Chen, T. Développement de biocapteurs hyperfréquences microfluidiques pour la spectroscopie diélectrique non-invasive de la cellule unique: applications en cancérologie. (2012).
65. Ayche, K. Propriétés mécaniques et structurales d'encapsulants polymères utilisés en microélectronique: effet de la température et de l'humidité. (2017).
66. Lock, E., Walton, S. & Fernsler, R. Preparation of ultra thin polystyrene, polypropylene and polyethylene films on Si substrate using spin coating technology. (DTIC Document, 2008).
67. Oliver, W. C. & Pharr, G. M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *J. Mater. Res.* **7**, 1564–1583 (1992).
68. Pharr, G., Oliver, W. & Brotzen, F. On the generality of the relationship among contact stiffness, contact area, and elastic modulus during indentation. *J. Mater. Res.* **7**, 613–617 (1992).
69. Sader, J. E., Chon, J. W. & Mulvaney, P. Calibration of rectangular atomic force microscope cantilevers. *Rev. Sci. Instrum.* **70**, 3967–3969 (1999).
70. Jee, A.-Y. & Lee, M. Comparative analysis on the nanoindentation of polymers using atomic force microscopy. *Polym. Test.* **29**, 95–99 (2010).

CHAPITRE 3 :

Facteurs influençant l'initiation de la fragmentation

1. Rajakumar, K., Sarasvathy, V., Chelvan, A. T., Chitra, R. & Vijayakumar, C. Natural weathering studies of polypropylene. *J. Polym. Environ.* **17**, 191 (2009).
2. Mellor, D., Moir, A. & Scott, G. The effect of processing conditions on the UV stability of polyolefins. *Eur. Polym. J.* **9**, 219–225 (1973).
3. Allen, N. S. Photo-stabilising performance of a hindered piperidine compound in polypropylene film: anti-oxidant/light stabiliser effects. *Polym. Degrad. Stab.* **2**, 129–135 (1980).
4. Allen, N. S., Mudher, M. & Green, P. Photo-stabilising action of ortho-hydroxy aromatic compounds in polypropylene film: UV absorption versus radical scavenging. *Polym. Degrad. Stab.* **7**, 83–94 (1984).
5. Allen, N. S. & Edge, M. *Fundamentals of polymer degradation and stabilization.* (Springer Science & Business Media, 1992).
6. Yagoubi, W., Abdelhafidi, A., Sebaa, M. & Chabira, S. Identification of carbonyl species of weathered LDPE films by curve fitting and derivative analysis of IR spectra. *Polym. Test.* **44**, 37–48 (2015).

7. Subedi, D. Contact angle measurement for the surface characterization of solids. *Himal. Phys.* **2**, 1–4 (2011).
8. Behnisch, J., Holländer, A. & Zimmermann, H. Factors influencing the hydrophobic recovery of oxygen-plasma-treated polyethylene. *Surf. Coat. Technol.* **59**, 356–358 (1993).
9. Craig, I., White, J., Shyichuk, A. & Syrotynska, I. Photo-induced scission and crosslinking in LDPE, LLDPE, and HDPE. *Polym. Eng. Sci.* **45**, 579–587 (2005).
10. Stark, N. M. & Matuana, L. M. Surface chemistry changes of weathered HDPE/wood-flour composites studied by XPS and FTIR spectroscopy. *Polym. Degrad. Stab.* **86**, 1–9 (2004).
11. DETREZ, F. http://fabrice.detrez.free.fr/Doc/Polym_struc.pdf.
12. Rouillon, C. *et al.* Is carbonyl index a quantitative probe to monitor polypropylene photodegradation? *Polym. Degrad. Stab.* **128**, 200–208 (2016).
13. Yakimets, I., Lai, D. & Guigon, M. Effect of photo-oxidation cracks on behaviour of thick polypropylene samples. *Polym. Degrad. Stab.* **86**, 59–67 (2004).
14. Choi, B.-H. *et al.* Experimental and theoretical investigation of stress corrosion crack (SCC) growth of polyethylene pipes. *Polym. Degrad. Stab.* **94**, 859–867 (2009).
15. Ojeda, T. *et al.* Degradability of linear polyolefins under natural weathering. *Polym. Degrad. Stab.* **96**, 703–707 (2011).
16. Kalogerakis, N. *et al.* Microplastics generation: onset of fragmentation of polyethylene films in marine environment mesocosms. *Front. Mar. Sci.* **4**, 84 (2017).
6. Andrady, A. L. Weathering of polyethylene (LDPE) and enhanced photodegradable polyethylene in the marine environment. *J. Appl. Polym. Sci.* **39**, 363–370 (1990).
7. Gewert, B., Plassmann, M. M. & MacLeod, M. Pathways for degradation of plastic polymers floating in the marine environment. *Environ. Sci. Process. Impacts* **17**, 1513–1521 (2015).
8. Suhrhoff, T. J. & Scholz-Böttcher, B. M. Qualitative impact of salinity, UV radiation and turbulence on leaching of organic plastic additives from four common plastics—A lab experiment. *Mar. Pollut. Bull.* **102**, 84–94 (2016).
9. Kooi, M. *et al.* The effect of particle properties on the depth profile of buoyant plastics in the ocean. *Sci. Rep.* **6**, (2016).
10. Shen, H., Forssberg, E. & Pugh, R. Selective flotation separation of plastics by particle control. *Resour. Conserv. Recycl.* **33**, 37–50 (2001).
11. Kroschwitz, J. I. *Encyclopedia of polymer science and engineering.* **17**, (John Wiley & Sons New York, 1990).
12. Kell, G. S. Density, thermal expansivity, and compressibility of liquid water from 0. deg. to 150. deg.. Correlations and tables for atmospheric pressure and saturation reviewed and expressed on 1968 temperature scale. *J. Chem. Eng. Data* **20**, 97–105 (1975).

Conclusion

1. Gaillard, T., George, M., Gastaldi, E., Nallet, F. & Fabre, P. Experimental and theoretical study of the erosion of semi-crystalline polymers and the subsequent generation of microparticles. *Soft Matter* (2019).
2. Ter Halle, A. *et al.* Nanoplastic in the North Atlantic Subtropical Gyre. *Environ. Sci. Technol.* **51**, 13689–13697 (2017).
3. Plastics Europe. *Annual Review 2017-2018*. <https://www.plasticseurope.org/fr/resources/market-data>.

CHAPITRE 4 :

Fragmentation des polymères en environnement aqueux

1. Koelmans, A., Kooi, M. & Reisser, J. All is not lost: fragmentation of plastic at sea. in (2016).
2. Cózar, A. *et al.* Plastic debris in the open ocean. *PNAS* (2014). doi:10.1073/pnas.1314705111
3. Tavassoli, Z. & Shirvani, A. E. Models of fragmentation with power law log-normal distributions. *Phys. Stat. Mech. Its Appl.* **286**, 29–44 (2000).
4. Ter Halle, A. *et al.* Nanoplastic in the North Atlantic Subtropical Gyre. *Environ. Sci. Technol.* **51**, 13689–13697 (2017).
5. Kalogerakis, N. *et al.* Microplastics generation: onset of fragmentation of polyethylene films in marine environment mesocosms. *Front. Mar. Sci.* **4**, 84 (2017).

Annexes

1. Kalogerakis, N. *et al.* Microplastics generation: onset of fragmentation of polyethylene films in marine environment mesocosms. *Front. Mar. Sci.* **4**, 84 (2017).
2. Geyer, R., Jambeck, J. R. & Law, K. L. Production, use, and fate of all plastics ever made. *Science advances* **3**, e1700782 (2017).
3. Ellis, B. & Smith, R. *Polymers: a property database*. (CRC Press, 2008).
4. Chalmers, J. M. & Meier, R. J. *Molecular characterization and analysis of polymers*. vol. 53 (Elsevier, 2008).
5. Da Costa, J. P. *et al.* Degradation of polyethylene microplastics in seawater: Insights into the environmental degradation of polymers. *Journal of Environmental Science and Health, Part A* 1–10 (2018).
6. Suhrhoff, T. J. & Scholz-Böttcher, B. M. Qualitative impact of salinity, UV radiation and turbulence on leaching of organic plastic additives from four common plastics—A lab experiment. *Marine pollution bulletin* **102**, 84–94 (2016).

CHAPITRE 5 :

Résultats préliminaires et perspectives : Optimisation du vieillissement et comparaison à l'environnement naturel

1. Ayche, K. Propriétés mécaniques et structurales d'encapsulants polymères utilisés en microélectronique: effet de la température et de l'humidité. (2017).
2. Azuma, Y., Takeda, H., Watanabe, S. & Nakatani, H. Outdoor and accelerated weathering tests for polypropylene and polypropylene/talc composites: A comparative study of their weathering behavior. *Polym. Degrad. Stab.* **94**, 2267–2274 (2009).
3. Shimizu, K., Tokuta, Y., Oishi, A., Kuriyama, T. & Kunioka, M. Weatherability of polypropylene by accelerated weathering tests and outdoor exposure tests in Japan. *J. Polym.* **2016**, (2016).
4. ter Halle, A. *et al.* Understanding the fragmentation pattern of marine plastic debris. *Environ. Sci. Technol.* **50**, 5668–5675 (2016).
5. Da Costa, J. P. *et al.* Degradation of polyethylene microplastics in seawater: Insights into the environmental degradation of polymers. *J. Environ. Sci. Health Part A* 1–10 (2018).

Titre : Fragmentation des plastiques : effet de l'environnement et de la nature du polymère sur la taille et la forme des fragments générés

Mots clés : Polyéthylène basse densité ; Polypropylène ; Photodégradation ; Mécanismes de fragmentation ; Environnement de vieillissement ; Cristallinité ; Distribution en nombres tailles et formes ; Macro- Micro- Nano- Plastiques.

Résumé : Les déchets plastiques s'accumulent depuis plusieurs décennies dans les océans où ils se fragmentent en particules appelés microplastiques lorsque leur taille est inférieure à 5 mm. Ces microplastiques sont retrouvés dans toutes les eaux du globe, dans les sédiments ainsi que dans de nombreux organismes marins. Le devenir physico-chimique à long terme de ces particules et leur possible fragmentation en nanoplastiques sont complexes, encore peu documentés et nécessitent des études en laboratoire.

Afin de comprendre les processus liés à la photodégradation et à la fragmentation des polymères dans l'environnement, mais également dans le but d'appréhender l'évolution des fragments générés au cours de l'irradiation, un protocole de vieillissement accéléré en milieu abiotique a été mis en place sur des polymères modèles. Le suivi de l'oxydation et de

la fragmentation des deux polymères étudiés, polyéthylène basse densité et polypropylène, a été mené à l'aide de techniques spectroscopiques (infrarouge, Raman), DSC, angles de contact, et microscopiques (microscopie optique, sous lumière polarisée, MEB, AFM...).

Ce travail a permis de mettre en évidence l'influence significative de l'environnement et de la morphologie initiale des polymères sur leurs cinétiques de vieillissement et leurs mécanismes de fissuration. Ainsi des distributions en nombres, tailles et formes de fragments très différentes ont été obtenues pour les deux polymères selon la présence d'eau. Enfin, après un long temps d'irradiation, des produits de dégradation ont pu être détectés mais la production significative de nanoplastiques n'a pas été démontrée. L'hypothèse d'une taille limite de fragmentation devrait être envisagée.

Title : Fragmentation of plastics: effect of the environment and the nature of the polymer on the size and shape of the generated fragments

Keywords : Low density polyethylene ; Polypropylene ; Photodegradation ; Fragmentation mechanisms ; Ageing environment ; Crystallinity ; Numbers, sizes and shapes distributions ; Macro- Micro- Nano- Plastics.

Abstract : Plastic wastes have been accumulating for several decades in the oceans where they break up into particles called microplastics when their size is less than 5 mm. These microplastics are found in all earth's waters, in sediments and in many marine organisms. Their long-term physico-chemical fate and their possible fragmentation into nanoplastics are complex, still poorly documented and require laboratory studies.

In order to understand the processes related to photodegradation and fragmentation of polymers, but also in order to understand the evolution of these fragments during irradiation, an accelerated aging protocol in abiotic conditions has been set up. The oxidation and fragmentation of two model polymers, low density polyethylene and polypropylene, were

monitored using spectroscopic techniques (Infrared, Raman), DSC, contact angles and microscopic technics (light microscopy, polarized light, SEM, AFM ...)

This work has demonstrated a significant influence of the environment and the initial morphology of the polymers on their kinetics of aging and cracking mechanisms. This lead to significantly different distributions in numbers, sizes and shapes of the generated fragments. Moreover, after a long time of irradiation, other degradation products could be detected but the significant production of nanoplastics has not been demonstrated. The possibility of a size limit below which the fragmentation rate of plastics would strongly decrease should be considered.