



HAL
open science

Influence du vieillissement des polymères sur la formation et le comportement des microplastiques en milieu marin

Quentin Deshoules

► **To cite this version:**

Quentin Deshoules. Influence du vieillissement des polymères sur la formation et le comportement des microplastiques en milieu marin. Polymères. Université de Bretagne occidentale - Brest, 2020. Français. NNT : 2020BRES0069 . tel-03589679

HAL Id: tel-03589679

<https://theses.hal.science/tel-03589679v1>

Submitted on 25 Feb 2022

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

L'UNIVERSITE
DE BRETAGNE OCCIDENTALE

ECOLE DOCTORALE N° 598
Sciences de la Mer et du littoral
Spécialité : *Chimie macromoléculaire*

Par

Quentin DESHOULLES

Influence du vieillissement des polymères sur la formation et le comportement des microplastiques en milieu marin.

Thèse présentée et soutenue à Plouzané, le 02/12/2020

Unité de recherche : Laboratoire de Comportement des Structures en Mer, Unité RDT, Ifremer

Rapporteurs avant soutenance :

Bruno FAYOLLE Professeur des Universités, ENSAM, Paris
Paul SOTTA Directeur de recherches au CNRS, LPMA, Lyon

Composition du Jury :

Président du Jury :
Jean-Yves BILLARD Professeur des Universités, IRENAV, Brest

Examineurs :
Bruno FAYOLLE Professeur des Universités, ENSAM, Paris
Paul SOTTA Directeur de recherches au CNRS, LPMA, Lyon
Jean-Luc GARDETTE Professeur des universités, ICCF, Clermont-Ferrand
Ika PAUL-PONT Chargée de recherche au CNRS, LEMAR, Plouzané

Directeur de thèse :
Daniel PRIOUR Directeur de laboratoire HDR, Ifremer, Plouzané

Invitées :
Maelenn LE GALL Ingénieure, Ifremer, Plouzané
Catherine DREANNO Directrice de laboratoire, Ifremer, Brest

Table des matières

Introduction générale	5
1 Devenir des plastiques en milieu marin - État de l'art	9
1.1 Plastique et océan	9
1.2 Dégradation des polymères en milieu marin	18
2 Matériaux et méthodes	43
2.1 Matériaux de l'étude	43
2.2 Vieillissement des échantillons	44
2.3 Techniques expérimentales de caractérisation des matériaux	46
2.4 Techniques expérimentales de caractérisation de la plastisphère	49
3 Conséquences du vieillissement sur les propriétés du PA6	55
3.1 Hydrolyse pure du polyamide 6	57
3.2 Oxydation du polyamide 6	66
3.3 Dégradation du polyamide 6 en eau avec oxygène	77
4 Phénomènes mis en jeu lors du vieillissement du PA6 en eau	89
4.1 Hydrolyse pure	89
4.2 Impact de l'oxygène sur la dégradation en eau	99
5 Compréhension de la formation des microplastiques en milieu marin	107

5.1 Critère de formation des microplastiques	107
5.2 Prédiction de la durée de vie	125
5.3 Fragmentation des polymères : vers les microplastiques	132
6 Bio-colonisation des polymères en milieu marin	141
6.1 Résultats	143
6.2 Discussion	155
Conclusion générale et perspectives	163
Abréviations	189

Introduction générale

La présence de déchets plastiques en mer est reportée depuis les années 70. Le sujet a peu à peu pris en ampleur scientifique (figure 1) et en médiatisation avec notamment la révélation du 7^e continent. L'étendue de cette pollution, son impact sur la biosphère ainsi que le devenir de ces déchets font partie des problématiques les plus étudiées du domaine.

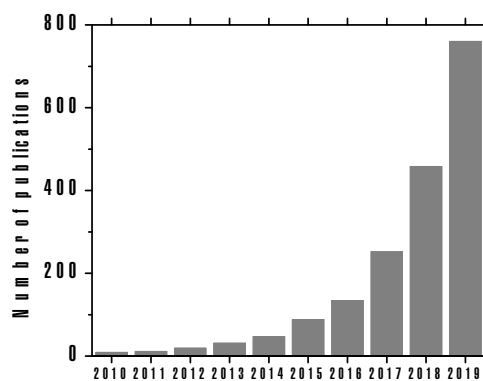


FIGURE 1 – Nombre de publications contenant le mot "microplastic" ou "microplastics" dans le titre selon le site Webofknowledge.com

Les plastiques sont des matériaux polymères, de plus en plus utilisés depuis la fin de la seconde guerre mondiale. Chaque année, une partie de ces matériaux terminent dans les océans du fait d'une mauvaise gestion de leur fin de vie. En milieu marin, ces déchets sont exposés à diverses contraintes environnementales : des contraintes mécaniques (dues à l'action des vagues, de la turbulence et des sédiments), un vieillissement chimique (lié à l'exposition au rayonnement UV, à l'eau et à l'oxygène) et une interaction avec les organismes vivants. Ces contraintes entraînent la fragmentation de macroplastiques en microplastiques secondaires, particules de taille inférieure à 5 mm.

Les mécanismes de vieillissement des polymères ainsi que leurs impacts sont

étudiés depuis des dizaines d'années dans le cadre de travaux visant à déterminer, entre autres, la durée de vie de ces matériaux dans des applications diverses. Leur durée de vie pouvant être de plusieurs dizaines voire centaines d'années, les vieillissements doivent être accélérés artificiellement. Pour cela une augmentation de la température est généralement utilisée en les plaçant dans un environnement proche du milieu dans lequel ils évoluent. Cependant, le vieillissement des polymères n'est que rarement étudié une fois ce critère de fin de vie applicatif atteint, qui correspond généralement à un faible niveau de dégradation. Dans le cadre de la formation des microplastiques, il apparaît important de considérer les vieillissements au-delà de ce critère, jusqu'à la perte totale de tenue mécanique. L'étude du vieillissement des polymères à fort niveau de dégradation apparaît comme un sujet novateur et s'inscrit dans la démarche de compréhension de la formation des microplastiques en milieu marin.

L'objectif de cette thèse est d'étudier le devenir des polymères en milieu marin. Le polyamide 6, largement utilisé dans le domaine maritime et peu retrouvé lors des campagnes d'échantillonnages en milieu marin, a été choisi comme matériau modèle. Afin de mener à bien cette étude, il est nécessaire d'étudier différents points :

1. Identifier quels sont les mécanismes de dégradation impliqués dans le vieillissement des polymères en milieu marin, en particulier pour le polyamide 6.
2. Réaliser une étude entre propriétés et structure afin d'identifier les paramètres permettant de décrire la fragilisation des polymères.
3. Déterminer les conditions pour lesquelles la formation de microplastiques est envisageable.
4. Examiner l'influence de la nature du polymère et de son état de dégradation sur la capacité des organismes procaryotes à coloniser ces surfaces.

Cette thèse a été menée à l'Institut Français de Recherche pour l'Exploitation de la Mer (Ifremer) de Brest dans l'unité Recherches et Développement Technologiques (RDT). Ce projet est l'aboutissement d'un travail pluridisciplinaire entre deux thématiques du laboratoire Comportement des Structures en Mer (LCSM), la partie matériau spécialisée dans la durabilité des polymères et composites et la partie hydrodynamique spécialisée dans le comportement des structures en mer ainsi qu'avec le laboratoire Détection Capteur et Mesures (LDCM), dont une partie de l'activité est orientée sur la compréhension et la maîtrise de la biocolonisation. Cette étude a pour objectif de décrire le vieillissement du polyamide en milieu marin à fort niveau de dégradation, les mécanismes impliqués dans sa dégradation, les conséquences sur les propriétés physico-

chimiques et mécaniques ainsi que le mécanisme de fragilisation. L'objectif étant de définir des conditions pour potentiellement former des microplastiques. Les travaux permettront également de déterminer l'influence de la nature du polymère et de son niveau de dégradation sur la diversité des communautés bactériennes.

Le **Chapitre 1** sera dédié à une analyse des connaissances existantes dans la littérature sur le devenir des plastiques en milieu marin. Il s'attachera à comprendre comment est apparue la problématique des déchets plastiques et s'intéressera aux interactions développées avec l'environnement biotique et abiotique. L'importance du vieillissement dans le mécanisme de formation des microplastiques sera mise en évidence. Les mécanismes de dégradation à considérer seront présentés ainsi que leurs conséquences sur les propriétés physico-chimiques et mécaniques. Ce chapitre sera conclu par une description de la stratégie d'étude mise en œuvre.

Le **Chapitre 2** sera consacré aux matériaux choisis pour cette étude, aux environnements de vieillissement mis en place ainsi qu'aux techniques expérimentales utilisées pour caractériser les matériaux mais également l'interaction de ces derniers avec le microbiote.

Le **Chapitre 3** s'intéressera à l'impact du vieillissement à fort niveau de dégradation sur le polyamide 6. Les conséquences du vieillissement sur les propriétés physico-chimiques et mécaniques seront exposées. Ce chapitre regroupera les résultats obtenus selon chaque environnement de vieillissement mis en place afin de permettre une meilleure discussion dans les chapitres suivants.

Le **Chapitre 4** correspondra à l'analyse des phénomènes mis en jeu lors du vieillissement en eau du polyamide 6. Il s'agira d'identifier quel est l'impact de l'eau en absence et en présence d'oxygène dans la dégradation en milieu marin. Une modélisation du processus sera proposée lorsque le mécanisme est identifié.

Le **Chapitre 5** sera consacré à l'analyse des conséquences du vieillissement sur les propriétés mécaniques en traction. Des corrélations entre propriétés et structure seront réalisées afin de décrire le rôle que joue chaque paramètre dans l'évolution des propriétés mécaniques et de définir un critère à partir duquel la formation de microplastiques serait envisageable. Ce critère sera ensuite utilisé afin de prédire, dans les conditions réelles, les durées potentielles pour que le matériau se fragmente. La pertinence de ce critère sera ensuite analysée par la mise en place d'un dispositif expérimental unique

qui tente de représenter des sollicitations hydrodynamiques du milieu marin.

Le **Chapitre 6** s'articulera autour de l'influence de la nature mais également du niveau de vieillissement des polymères sur la diversité des communautés bactériennes. Pour ce chapitre, le polyamide 6 ainsi que le polyéthylène basse densité seront considérés à l'état neuf mais également à l'état vieilli afin d'examiner l'influence de la nature du substrat et d'une dégradation sur le processus de biocolonisation bactérienne.

Le manuscrit se terminera par une **Conclusion générale et les perspectives** des travaux réalisés au cours de cette étude.

Chapitre 1

Devenir des plastiques en milieu marin - État de l'art

1.1 Plastique et océan

1.1.1 Origine et place du plastique

1.1.1.1 Historique du plastique

Les plastiques sont devenus des matériaux incontournables dans notre vie de tous les jours. Faiblement utilisé jusqu'à la moitié de XVII^e siècle, ils deviennent populaires après la découverte du procédé de vulcanisation du caoutchouc en 1839 par Goodyear. Ce procédé permet d'augmenter considérablement, entre autres, la résistance à l'abrasion du matériau. Le caoutchouc est entièrement naturel car issu de l'hévéa. Les plastiques synthétiques apparaissent, quant à eux, au début du XX^e siècle, fabriqués notamment à partir des résidus pétroliers et de gaz naturel. Le premier plastique industriel a été la bakélite en 1907 puis s'en est suivi des caoutchoucs synthétiques en 1909, le polychlorure de vinyle (PVC) en 1931, le polyméthacrylate de méthyle (PMMA) en 1932, le polyéthylène basse-densité (PEbd) en 1933, le polyamide 6 (PA6) ou nylon 6 en 1935 par Carothers. Ces plastiques occupent des parts de marché de plus en plus importantes de par la diversité de leur application.

Le plastique est un matériau polymère, pouvant comporter différents additifs afin d'améliorer ses propriétés. Le polymère est un assemblage de macromolécules (molécule de haut poids moléculaire) constituées d'unités répétitives appelées motifs. Les additifs sont des composés modifiant les propriétés physico-chimiques et mécaniques du

matériau telle que sa résistance au rayonnement UV grâce aux anti-oxydants, l'amélioration des propriétés mécaniques par les plastifiants, la résistance au feu par l'utilisation d'ignifugeants, ou encore sa coloration par l'utilisation de pigments organiques ou inorganiques. Grâce à ces additifs, le plastique devient alors plus durable, souple et léger ce qui contribue à diversifier ses applications. Il connaît son essor au milieu du XX^e siècle notamment, sous l'impulsion de la seconde guerre mondiale et de la période d'après-guerre (figure 1.1) [1, 2].



FIGURE 1.1 – Femmes travaillant dans une usine de plastique au lendemain de la seconde guerre mondiale (archive du National Plastics Center and Museum) [1]

Au lendemain de la seconde guerre mondiale, le plastique est présenté comme le matériau pouvant améliorer notre quotidien. Il est mis en exergue par le slogan de DuPont en 1948 "Better Things for Better Living... through Chemistry". La facilité à le mettre en œuvre ainsi que son coût et sa légèreté, confèrent au plastique des atouts par rapport aux autres types de matériaux (bois et métaux). La consommation mondiale de plastique explose alors à cette période et subit depuis une croissance exponentielle pour atteindre 359 millions de tonnes (MT) en 2018 [3]. La demande de l'Europe représente 17 % de la production mondiale, avec une légère baisse ces dernières années. Les estimations prédisent une consommation mondiale autour de 1800 MT en 2050 [4].

1.1.1.2 Utilisation des plastiques

Les matières plastiques les plus utilisées ainsi que leurs secteurs d'applications sont présentés dans le tableau 1.1. Les secteurs les plus demandeurs sont l'emballage (39,9 %), l'aménagement et la construction (19,8 %) et l'automobile (9,9 %) [5]. Le tableau 1.1 montre que les matières plastiques sont omniprésentes dans notre quotidien et nous sont devenus indispensables. L'augmentation de la consommation des plastiques a soulevé la problématique du traitement des matières après leur utilisation. Dans les années 1970, les premiers rapports sur la pollution plastique dans les océans sont publiés [6, 7, 8]. Depuis ces années, cette problématique ne cesse de s'accroître. Après leur utilisation, en Europe, une partie des plastiques sont collectés (42,6 %), soit pour produire de l'énergie (32,5 %), soit pour être recyclés (24,9 %), ou soit pour être stockés dans des décharges [5]. La part non collectée (57,4 %) est considérée comme "abandonnée".

Polymère	% production mondiale	Densité	Applications
PEhd	12,2	0,94	Emballage, construction
PEbd	17,5	0,91-0,93	Emballage
PP	19,3	0,83-0,85	Construction, automobile, loisirs
PVC	10,0	1,38	Construction, automobile
PUR	7,9	1,22-1,27	Construction, automobile, loisirs
PET	7,7	1,37	Emballage
PS	6,4	1,05	Emballage, construction
PA	2,0	1,12	Automobile, construction, textile

Tableau 1.1 – Densité et domaine d'application de différents polymères [5, 9]

1.1.2 Plastiques et microplastiques

1.1.2.1 Des plastiques aux déchets plastiques

Il a été établi que chaque année entre 5 et 13 MT de plastiques se retrouvent dans les océans, soit autour de 4 % de la consommation annuelle mondiale [10, 11]. La quantité de ces déchets plastiques accumulés est estimée entre 60 et 100 MT [12]. Deux origines distinctes sont identifiées pour expliquer la provenance de ces déchets. La première, et la plus importante (environ 80 % des déchets [13]), est d'origine terrestre avec trois sources principales. La première source est la non-collecte des déchets plastiques qui, au grès des conditions météorologiques, vont terminer dans les cours d'eau puis être

transportés jusque dans les océans. La seconde source est la mauvaise gestion des déchets collectés. En effet, l'entassement des déchets dans les décharges à ciel ouvert contribue à alimenter les océans en déchets plastiques. Et enfin, la dernière source mise en évidence, et la moins évidente a priori, est le lavage des textiles qui génère des microfibres qui sont rejetées à la mer [14, 15]. Les 20 % restant proviennent de l'exploitation des ressources maritimes [16]. Parmi ces déchets sont retrouvés des engins de pêcheries tels que des filets de pêche [17], notamment en polyamide 6 [18], ainsi que des fragments issus de l'abrasion de peinture et de revêtement anti-fouling des bateaux [19].

La nature des déchets retrouvés en milieu marin dépend de la localisation, de la distance des côtes ainsi que de la position dans la colonne d'eau. Les déchets présents en surface ne sont pas fixes et vont migrer au grès des courants marins, pour se retrouver dans des gyres et former des continents de plastique. Plusieurs campagnes de mesure de la concentration des déchets témoignent de leurs accumulations dans cinq gyres subtropicaux (figure 1.2 : Atlantique Nord et Sud, Pacifique Nord et Sud et l'Océan Indien) [20, 21, 22].

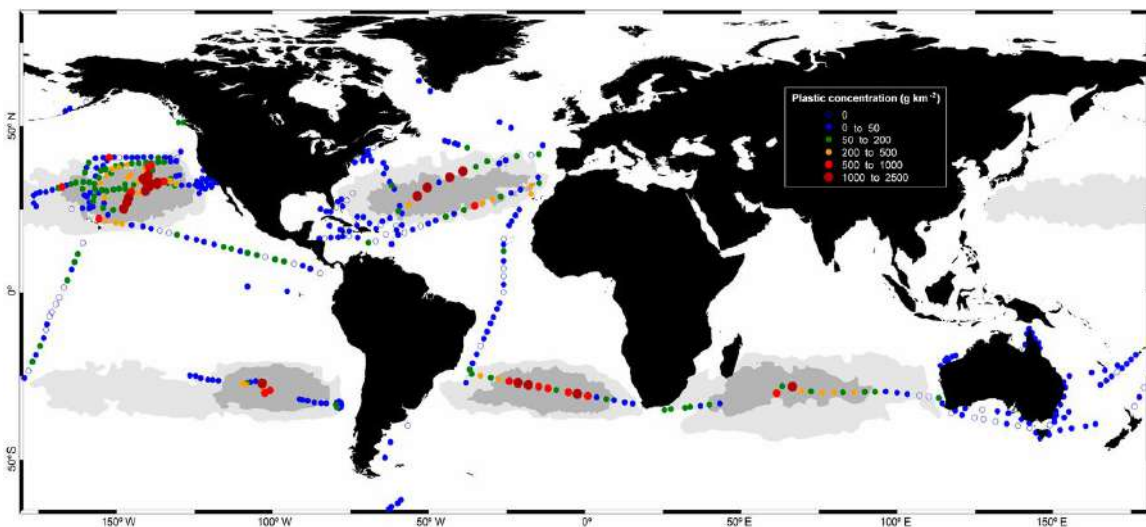


FIGURE 1.2 – Concentration des débris plastiques dans les eaux de surface du globe en 2014 [20]

Les plastiques sont retrouvés en surface mais également au fond des océans. Intuitivement, nous pourrions penser que pour une densité inférieure à l'eau de mer (1,024 à 20 °C), le plastique reste en surface et inversement. Cependant, des analyses attestent de la présence de polyoléfines au fond de la colonne d'eau telles que le PEhd et PEbd [23], qui possèdent des densités inférieures (tableau 1.1). Ces déchets sont retrouvés sous plusieurs formes, décrites dans la suite.

1.1.2.2 Microplastiques

Les déchets plastiques retrouvés en milieu marin vont de la taille du μm au m. Pour une taille supérieure à 5 mm, les déchets sont nommés macroplastiques et en dessous microplastiques [24]. Deux types de microplastiques sont différenciés. Les microplastiques primaires qui sont des déchets plastiques issus de matériau avec une taille initiale inférieure à 5 mm et les microplastiques secondaires qui sont issus de la fragmentation de macroplastiques en microplastiques. Les microplastiques sont retrouvés dans tous les compartiments des écosystèmes aquatiques : subsurface, colonne d'eau, sédiments et les organismes vivants de la chaîne trophique [16]. Plus récemment, la présence de microplastiques a même été mise en évidence dans l'océan Arctique [25]. La présence de ces microplastiques, à travers les océans, interroge sur les conséquences de cette pollution plastique.

1.1.2.3 Problématique des microplastiques

Les conséquences de la pollution plastique sur l'environnement sont depuis une dizaine d'années sujettes à de nombreuses recherches. Les effets sont visibles avec l'observation de mammifères marins ou d'oiseaux échoués sur les plages, emprisonnés dans des filets de pêche perdus ou abandonnés [26, 27]. Pour les déchets plastiques de plus faibles tailles, tels que les microplastiques, de nombreuses études mettent en avant une ingestion des plastiques par les organismes marins appartenant au début comme à la fin de la chaîne alimentaire [28, 29]. Ces plastiques sont ingérés et rapidement éjectés par le tube digestif de l'organisme [30], ce qui ne semble pas engendrer une accumulation des matières dans l'organisme.

L'impact potentiel de l'ingestion de microplastiques par les organismes vivants a été étudié par l'exposition des organismes à des microbilles de plastiques. Les études montrent que l'ingestion de microbilles de polystyrène par des huîtres du Pacifique (*Crassostrea gigas*) a des effets indésirables sur la fertilisation et les étapes d'embryogénèses [31, 32]. Des effets ont également été démontrés sur les moules (*Mytilus edulis*) [33] et le zooplancton (*Calanus helgolandicus*) [34]. L'ingestion de plastiques peut également conduire à un transfert de molécules polluantes. De nombreuses études ont mises en évidence l'absorption et le transport de polluants organiques persistants (POP) par le plastique [13, 16, 35]. Les POP sont des composés persistants, bioaccumulables et toxiques. Ces polluants ont la particularité d'être hydrophobes et d'interagir particulièrement bien avec les polyoléfinés (PE et PP). Ils peuvent donc être ingérés par les organismes marins et entrer dans la chaîne alimentaire.

1.1.3 Interaction avec l'environnement marin

1.1.3.1 Biofilm

Les déchets plastiques, une fois en milieu marin, vont être colonisés comme toute surface inerte ou vivante par les organismes procaryotes, ceux-ci une fois adhérents à ce substrat vont se développer en biofilm [36, 37]. Le terme biofilm a été introduit en 1978 par Costerton et al. [38]. Il est défini comme un assemblage de micro-organismes attachés à une matrice, entourée par une membrane extracellulaire. L'ensemble de ces communautés colonisant la matrice plastique sont incluses dans ce qui a été baptisée "Plastiphère" [39], celle-ci constituant une nouvelle niche écologique.

La formation du biofilm peut être représentée schématiquement sous la forme généraliste d'une succession d'étapes (figure 1.3). Tout d'abord, l'étape du conditionnement de la surface qui correspond à l'adsorption de molécules organiques et inorganiques sur la matrice [40, 41]; on parle de film de conditionnement [42]. Ce film peut impacter les propriétés de surface du plastique, par une modification de la polarité de surface [43], et influencer les communautés qui viendront le coloniser. Ensuite, les organismes pionniers (primo-colonisateurs) viennent coloniser la surface par adhésion réversible. Cette étape de primo-colonisation peut durer plusieurs jours après immersion. Il est établi que pour les bactéries, à l'échelle de la classe, les *Gammaproteobacteria* avec les genres *Pseudomonas* et *Alteromonas* et les *Alphaproteobacteria* avec le genre *Roseobacter* dominant dans la phase de primo-colonisation [44, 45, 46].

À la suite de l'adhésion réversible, les bactéries peuvent se déplacer à la surface des plastiques sous l'action des pili de type IV et des flagelles pour ensuite former des micro-colonies. L'adhésion des bactéries devient ensuite irréversible par la sécrétion de protéines et de substances polymériques extra-cellulaires (EPS). Les bactéries vont ensuite se diviser et augmenter la taille des colonies sur la surface; c'est l'étape de maturation. Le biofilm possède alors une structure tri-dimensionnelle [47]. L'architecture du biofilm est fortement dépendante des taxa bactériens et des fonctions des micro-organismes d'après les observations réalisées par microscopie à force atomique (AFM) [48] ou microscopie électronique à balayage (MEB) [39]. Les EPS produits peuvent induire des modifications des propriétés de surface et modifier l'adhésion d'autres micro-organismes; colonisateurs-secondaires tels que le genre *Bacteroides* [45, 49]. La troisième étape correspond à la dispersion du biofilm due à une lyse cellulaire ou à un changement d'environnement tel que les conditions hydrodynamiques [50].

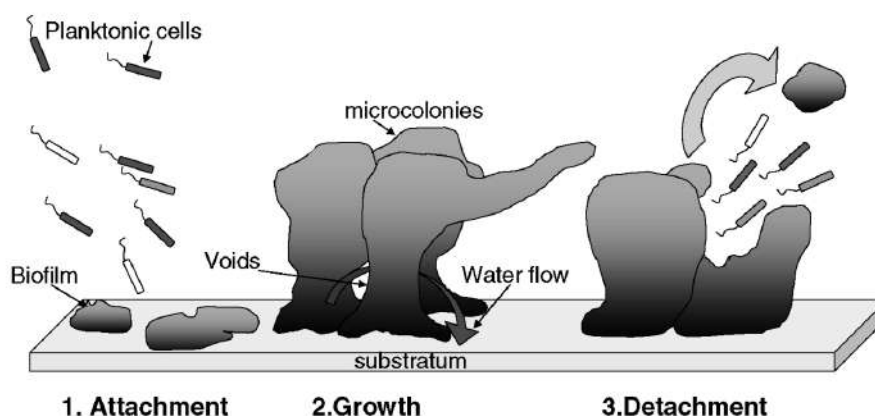


FIGURE 1.3 – Schéma des étapes de la formation du biofilm [36]

Afin d'identifier les différentes communautés bactériennes, plusieurs méthodes peuvent être utilisées, celles faisant appel aux techniques de culture, mais qui comportent un biais celui de la cultivabilité des bactéries, et celles ayant recours aux approches de metabarcoding. Ces dernières sont basées sur une méthode de séquençage nouvelle génération ou séquençage haut débit (NGS) qui est une méthode de réplication *in vitro* de l'ADN [51]. Cette méthode est en constante évolution depuis une dizaine d'années. Elle était faiblement utilisée dans ses débuts de par son coût. Les avancées technologiques l'ont rendue plus abordable et ont favorisée son essor. Cette technique permet une amplification d'une région hypervariable de l'ADN à l'aide d'amorces de 15 à 25 nucléotides complémentaires de la séquence d'ADN. La connaissance de l'enchaînement des nucléotides permet ensuite une assignation taxonomique à l'aide d'une banque de données (ex : NCBI, Silva, EMBL). L'assignation taxonomique peut se faire de deux manières différentes. Soit sous la forme d'ASV (amplicon sequence variant), où une assignation est faite pour chaque séquence, soit sous la forme d'OTU (operational taxonomic unit), qui est une clusterisation de plusieurs séquences similaires à 97 %.

Les communautés bactériennes qui se développent sur la matrice dépendent de plusieurs paramètres exposés ci-après par ordre croissant d'importance [52] : la chimie de surface et structure, les interactions biologiques, l'environnement local, le mouvement et transport et enfin le site géographique. Les polymères, de par leurs structures, ne possèdent pas les mêmes propriétés physico-chimiques de surface [53] ce qui peut influencer l'adhésion bactérienne et, in fine, la composition des communautés et des assemblages bactériens. Il est établi que les bactéries vont généralement coloniser préférentiellement les surfaces hydrophobes avec une rugosité de surface élevée en comparaison à des surfaces hydrophiles et lisses [54]. La profondeur d'immersion est également identifiée comme un paramètre influençant la formation du biofilm (entre 2 et 12 m) [55], ainsi que les conditions environnementales telles que l'hydrodynamisme.

L'influence de la nature de la matrice polymère sur la composition de la plasmaphère a fait l'objet de nombreuses études récemment [45, 49, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62]. Cependant, les conclusions ne permettent pas de statuer clairement sur le rôle spécifique de la nature de la matrice polymère sur la structuration des communautés bactériennes. Dans une étude comparant les assemblages bactériens sur deux matériaux de référence, le PET et le verre, à différentes saisons et plusieurs sites géographiques, aucune différence significative n'a été observée entre les communautés bactériennes présentes sur ces deux types de surfaces [63]. Les seuls effets mis en évidence sont ceux liés aux conditions environnementales, c'est-à-dire ceux induits par la saisonnalité et le site géographique. Récemment Oberbeckmann et al. n'ont décelés aucune différence de la composition des communautés bactériennes présentes sur trois matériaux, le bois, le PEhd et le PS [64].

Une étude encore plus large a comparé le verre, le PEhd, le PEbd et le PP immergés pendant 2 mois. Les résultats obtenus ne caractérisent pas de communautés spécifiques aux matériaux, les seules différences observées ont été associées aux propriétés des matériaux et aux additifs présents [61]. Ces différences sont plus importantes dans les premiers instants qu'après 2 mois d'immersion. Ces résultats diffèrent de ceux mis en évidence sur le PE et le PHBV [44]. Une différence des assemblages bactériens présents a été observée en fonction du type de polymère mais après 7 jours d'immersion [44]. Durant cette période, la colonisation bactérienne est abondante et homogène sur les surfaces des polymères. Les différences mises en évidence ont été attribuées à la polarité des matériaux. Malgré un nombre d'études grandissant sur la biocolonisation des plastiques, il n'existe pas de consensus sur la relation entre la nature de la matrice polymérique et l'adhésion cellulaire [65].

Des auteurs observent également une différence entre la nature des communautés bactériennes adhérentes aux matrices polymères et celles présentes dans l'eau [39, 59, 66, 67]. Cependant, d'autres études observent des pourcentages de similitude de l'ordre de 98 % entre les taxons identifiés sur les biofilms développés sur les polymères par rapport à ceux retrouvés dans l'eau de mer [58].

1.1.3.2 Dégradation en milieu marin

La présence du biofilm peut entraîner une dégradation biotique des polymères : soit par un processus physique, par une augmentation de sa densité [68, 69], qui conduit à la perte de flottabilité du polymère, soit par un processus chimique, par une action enzymatique [70, 71], qui conduit à une altération du matériau.

La dégradation abiotique, sans interaction avec le microbiote, est également impliquée dans la dégradation des plastiques en milieu marin. D'une part, par un processus physique tel l'action des vagues ou de l'érosion qui peuvent conduire à la création et la propagation de fissures [72]. D'autre part, par un processus chimique par des réactions d'oxydation (thermo- et photo-oxydation) [73, 74] et d'hydrolyses [75], qui entraînent une diminution de la longueur des chaînes polymères. Les différentes voies de dégradation identifiées sont synthétisées dans le tableau 1.2. La dégradation abiotique par des processus chimiques est décrite comme le mode de dégradation prédominant pour certains plastiques, dans le cadre de la formation des microplastiques secondaires [72, 75].

Dégradation	Abiotique		Biotique	
	Physique	Chimique	Physique	Chimique
Processus	Physique	Chimique	Physique	Chimique
Phénomène	-Vagues -Érosion	-Hydrolyse -Oxydation	-Biofilm	-Action enzymatique

Tableau 1.2 – Différentes voies impliquées dans la dégradation des polymères en milieu marin

En conclusion, les matières plastiques sont des matériaux devenus indispensables dans notre quotidien en quelques décennies. Cependant, une part non négligeable de ces matériaux produits sont retrouvés dans les océans après leur utilisation, constituant un nouveau substrat pour les communautés bactériennes. Les bactéries se développent sur les matériaux polymères pour former un biofilm, dont la nature et la diversité des communautés microbiennes est encore mal comprise. Les matériaux sont retrouvés en milieu marin sous différentes tailles et formes, et peuvent être issus de la fragmentation via des mécanismes de dégradation abiotiques. La littérature disponible sur les mécanismes abiotiques impliqués dans la dégradation des polymères en milieu marin a été étudiée dans la suite de l'état de l'art.

1.2 Dégradation des polymères en milieu marin

Cette partie s'intéresse aux mécanismes de dégradation abiotique du polyamide 6 en milieu marin. Nous avons vu dans la partie précédente que la formation des microplastiques secondaires est induite par la fragmentation de macroplastiques ayant subi un vieillissement en milieu marin. Il s'agit, dans cette section, de présenter les connaissances actuelles sur les mécanismes de dégradation abiotique des polymères en se focalisant sur notre matériau modèle, le polyamide 6. Les résultats énoncés sont majoritairement issus d'études sur le polyamide mais peuvent également provenir de travaux sur des thermo-plastiques lorsque la littérature est moins dense.

1.2.1 Présentation des polyamides

Les polyamides ont été les premiers polymères synthétiques semi-cristallins à présenter de bonnes propriétés mécaniques et une résistance thermique [76]. Ils sont à l'heure actuelle présents dans de nombreux secteurs d'activités tels que l'automobile, le textile, l'emballage, l'énergie, le sport, etc. Ils sont également largement utilisés dans le secteur maritime, notamment dans l'industrie de la pêche, pour la réalisation de filet mais également de câble d'amarrage [77]. Ses bonnes propriétés mécaniques, de résistance chimique et de résistance à l'abrasion en font son succès et permettent de diversifier ses domaines d'applications.

Le polyamide 6 ou PA6 est appelé ainsi de par ses 6 atomes de carbone qui composent son unité de répétition. Il peut être formé par ouverture de cycle de l' ϵ -caprolactame ou lactame 6 (figure 1.4). Sous l'effet de l'eau et de la température, le lactame s'hydrolyse pour former un amino-acide. Les amino-acides formés réagissent ensuite entre eux, suivant une réaction de polycondensation, pour former le PA6 et le condensat qui est l'eau.

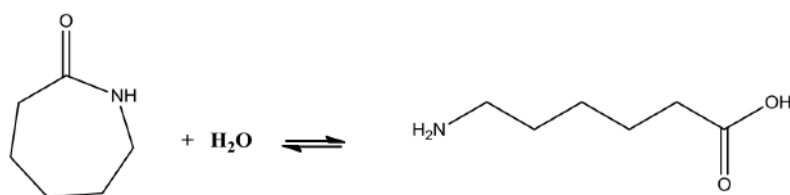


FIGURE 1.4 – Formation des amino-acides, à partir de ϵ -caprolactame, précurseurs du PA6

1.2.1.1 Structure chimique et cristalline

Les propriétés des polyamides ont pour origine une très forte cohésion du polymère. Le polyamide est un matériau polaire de par la présence des fonctions amides. Ces fonctions vont interagir ensemble par liaisons hydrogène [78]. L'énergie de cohésion des polyamides est de l'ordre de 24,2 kJ/mol (pour une longueur de 5 Å) [79]. En comparaison, le polyéthylène, qui ne possède pas d'interaction par liaisons hydrogène, possède une énergie de cohésion de 4,2 kJ/mol.

Le polyamide est un polymère semi-cristallin, il possède donc une phase cristalline, avec une très forte organisation, et une phase amorphe où les chaînes sont plus désordonnées. Dans cette phase, les chaînes macromoléculaires sont enchevêtrées les unes dans les autres et forment des nœuds d'enchevêtrements. Ces derniers vont contribuer à transmettre les contraintes lors d'une sollicitation mécanique. Afin de caractériser ces nœuds, on définit une masse molaire entre enchevêtrements M_e schématisée sur la figure 1.5. Dans le cas du polyamide 6, on trouve $M_e \approx 2,2$ kg/mol [80, 81].

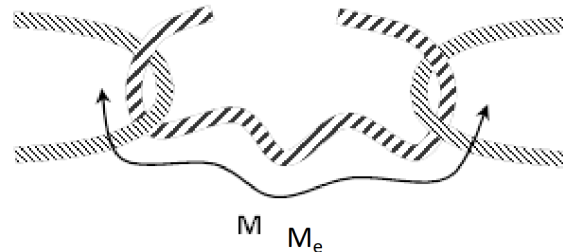


FIGURE 1.5 – Schéma de la masse molaire entre enchevêtrements M_e [82]

Au sein de la phase cristalline, le réseau possède plusieurs arrangements moléculaires appelés formes cristallines (figure 1.6) [83]. Dans la forme cristalline α , l'organisation des chaînes est dite anti-parallèle, cette phase est thermodynamiquement stable. Dans la forme cristalline γ , l'organisation des chaînes est dite parallèle. Cette phase est thermodynamiquement instable, car elle impose une contraction du réseau, due à une rotation des groupements amides d'un angle de 67 ° [84].

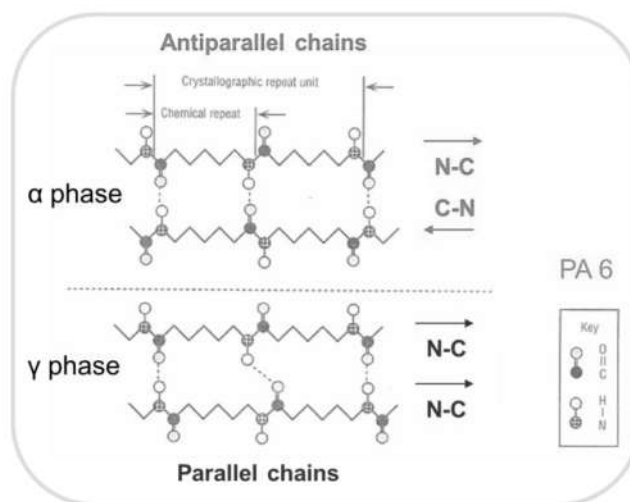


FIGURE 1.6 – Arrangement moléculaire des formes cristallines α et γ [83]

Bien que les polyamides possèdent de bonnes propriétés de manière générale, ils peuvent subir des phénomènes de dégradation, conduisant à une modification des propriétés physico-chimiques et mécaniques.

1.2.2 Interaction physique eau-polymère

L'exposition d'un polymère au milieu marin se caractérise par la formation d'un biofilm, par interaction avec le microbiote, mais également par une interaction physique avec l'eau. Celle-ci se caractérise par une prise de masse induite par une absorption d'eau au sein de la phase amorphe, du fait de l'imperméabilité de la phase cristalline [85, 86]. L'absorption d'eau conduit ensuite à une modification des propriétés physico-chimiques et mécaniques. Ces points sont détaillés pour le PA6 dans la suite.

1.2.2.1 Absorption d'eau

Le polyamide, de par sa structure polaire, interagit très fortement avec l'eau. Les molécules d'eau absorbées par la phase amorphe interagissent avec les groupements amides par des liaisons hydrogène. Les molécules rompent alors des interactions hydrogène inter-chaînes existantes ce qui augmente la mobilité des chaînes [87]. L'interaction amide-eau est favorisée par rapport à celle entre les amides du fait d'un ΔE de l'ordre de 30-35 kJ/mol contre 25 kJ/mol [88]. Une modélisation du phénomène de sorption de l'eau est proposée sur le PA par Puffr et Sebenda (figure 1.7) [89]. À gauche (A), le polyamide est représenté à l'état sec avec des interactions entre amides et à droite (B) à l'état humide. En position (1) les molécules d'eau sont fortement liées, en (2) faiblement liées et en (3) faiblement liées sur des sites d'agrégation d'eau.

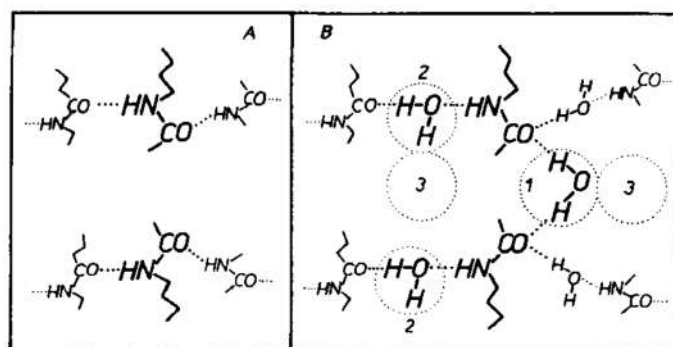


FIGURE 1.7 – Modélisation du mécanisme de sorption de l'eau dans un polyamide [89]

Le polyamide au contact de l'eau gagne en masse jusqu'à atteindre un plateau qui définit sa valeur à saturation. Ce plateau est autour de 10 % pour le PA6 à 15 °C et diminue lorsque la température augmente (figure 1.8.gauche) [90]. Ce phénomène provient de la solubilité qui possède une énergie d'activation négative [91]. La température n'est pas le seul paramètre à influencer l'absorption d'eau au cours du temps, l'épaisseur joue également un rôle. Plus l'échantillon est épais, et plus le temps pour atteindre la saturation augmente. La cinétique d'absorption observée peut être modélisée à partir du coefficient de diffusion de l'eau qui caractérise la vitesse avec laquelle l'eau pénètre dans le polymère [90], dans une gamme de température et d'humidité donnée. Dans le cas du PA6, le coefficient de diffusion de l'eau est de l'ordre de $7,75 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$ à 25 °C et pour un taux d'humidité de 20 % [90]. Ce coefficient augmente avec la température et le taux d'humidité. Enfin, les mesures d'absorption sur le PA6 mettent en avant un effet de la nature de l'eau (figure 1.8.droite). L'absorption d'eau à saturation est plus importante dans l'eau deionisée que dans le milieu marin, du fait de la baisse de l'activité de l'eau [90].

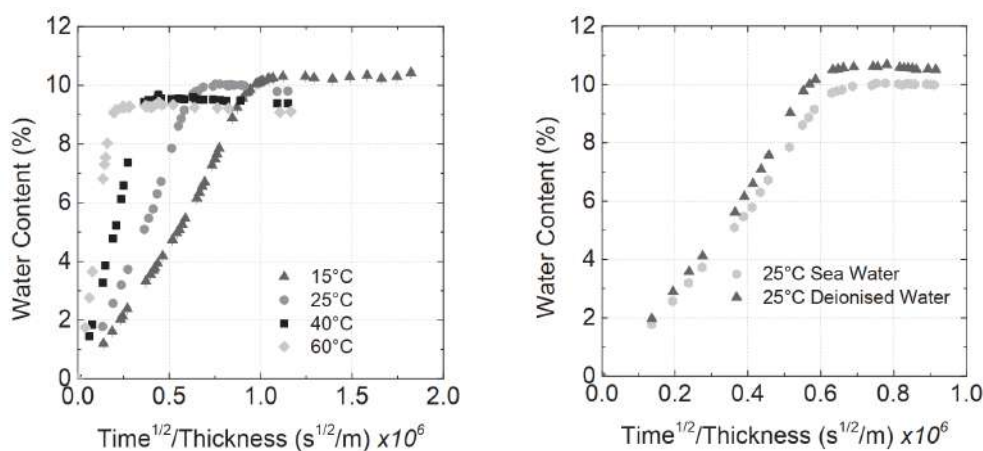


FIGURE 1.8 – Absorption d'eau de mer d'un PA6 à différentes températures (gauche) et influence de la nature de l'eau sur l'absorption à 25 °C [90]

1.2.2.2 Conséquences de l'absorption d'eau

L'interaction de l'eau avec la phase amorphe du polyamide conduit à des modifications des propriétés physico-chimiques et mécaniques [88, 92, 93, 94, 95]. Après une saturation du PA6 dans de l'eau à 25 °C, il est mis en évidence une diminution du module d'Young de 2,3 à 0,4 GPa, une diminution de la contrainte au seuil plastique de 50 à 6 MPa, une augmentation de l'allongement à la rupture ainsi qu'une diminution de la température de transition vitreuse T_g , de 66 °C à l'état sec, à -10 °C à l'état saturé [95]. Ces résultats montrent une plastification du polyamide par les molécules d'eau, augmentant la mobilité des chaînes et agissant comme des plastifiants. Les matières plastiques, étant faites de polymères et d'additifs, l'incorporation de molécules d'eau dans le polymère peut conduire à une interaction eau-additifs. Selon l'interaction développée entre les additifs et la matrice, l'interaction entre l'eau et le plastique peut conduire à un relargage des additifs dans le milieu [96].

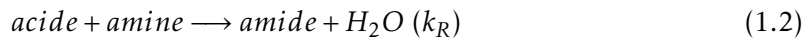
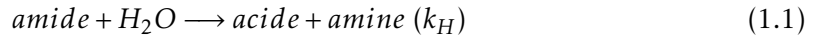
En résumé, l'interaction du milieu marin avec le polyamide conduit à une absorption d'eau par le matériau, dont la valeur à saturation est dépendante de la température. Les molécules d'eau interagissent par liaisons hydrogène avec les fonctions amides rompant des liaisons entre ces fonctions. La rupture de ces liaisons conduit à des modifications des propriétés physico-chimiques et mécaniques du polyamide par un procédé de plastification. Ce phénomène physique est réversible par désorption de l'eau. Toutefois, après une exposition prolongée à l'eau, bien après la saturation, il est mis en évidence la présence d'un phénomène irréversible, induit par une dégradation chimique du polymère [97, 98].

1.2.3 Dégradation chimique des polymères

1.2.3.1 Hydrolyse du polyamide

Le vieillissement chimique des polymères est un processus irréversible. Dans le cas du polyamide, l'interaction avec l'eau s'accompagne de la réaction d'hydrolyse [99, 100, 101, 102, 103, 104]. Le mécanisme est connu de la littérature et conduit à un équilibre entre deux réactions : l'hydrolyse de la fonction amide pour conduire à la formation d'une amine et d'un acide carboxylique [105] et la condensation. L'immersion d'un polyamide en eau induit donc des mécanismes de coupure de chaîne par hydrolyse des fonctions amides. Ces coupures se caractérisent par une diminution de la longueur des chaînes au cours de l'exposition à l'eau [100]. L'hydrolyse étant un processus lent, il est nécessaire d'augmenter la température pour accélérer la cinétique des coupures.

1.2.3.1.1 Modélisation de la cinétique de la réaction d'hydrolyse L'hydrolyse du polyamide a fait l'objet de plusieurs modèles analytiques, en particulier pour le PA6,6 [102] et le PA11 [99, 100, 103]. Les différents modèles partent des équations d'hydrolyse de constante k_H (équation 1.1) et de condensation de constante k_R (équation 1.2). La cinétique de coupure de chaîne s'exprime selon l'équation 1.3.



$$\frac{ds}{dt} = k_H \cdot [amide] \cdot [H_2O] - k_R \cdot [acide] \cdot [amine] \quad (1.3)$$

Plusieurs hypothèses simplificatrices sont formulées telles qu'une concentration initiale en fonctions terminales (amines et acides carboxyliques) égales ainsi qu'une concentration en eau dans le polymère constante au cours du vieillissement. Les différents modèles aboutissent à la définition d'une masse molaire à l'équilibre M_{ne} , caractérisant l'équilibre entre la réaction d'hydrolyse et de condensation (équation 1.4) [106]. Il a été mis en avant expérimentalement que cette masse est dépendante de la température de vieillissement [102].

$$M_{ne} = \sqrt{\frac{k_R}{k_H \cdot [H_2O] \cdot [amide]_0}} \quad (1.4)$$

M_{ne} représente la masse molaire moyenne en nombre à l'équilibre (L/mol), k_R et k_H respectivement la constante de vitesse de la réaction de condensation et d'hydrolyse (L/mol.s), $[H_2O]$ la concentration en eau dans le polymère (mol/L) et $[amide]_0$ la concentration initiale en fonction amide (mol/L). Dans la réalité des faits, le plateau à la masse molaire d'équilibre est difficile à observer expérimentalement. De plus majoritairement des études se focalisent à de faibles niveaux de dégradation, ce qui n'est pas le cas dans la compréhension de la formation des microplastiques, où de forts niveaux de dégradation sont impliqués. Par ailleurs, une relation est définie entre k_R et k_H selon l'équation 1.5 [107], où S représente l'entropie (4 J/mol.K), H l'enthalpie (-24,8 kJ/mol) de réaction [107], R la constante des gaz parfait (J/mol.K) et T la température (K).

$$\frac{k_R}{k_H} = \exp\left(\frac{-(H - S \cdot T)}{R \cdot T}\right) \quad (1.5)$$

1.2.3.1.2 Conséquences de l'hydrolyse L'hydrolyse du polyamide conduit à des coupures de chaîne au sein de la phase amorphe. Ces coupures induisent une diminution de la longueur des chaînes au cours de la dégradation. Par exemple, lors de l'hydrolyse du PA6,6 à 80 °C, la masse molaire diminue fortement pour atteindre une valeur plus ou moins stable (figure 1.9.gauche). Mais comment se traduisent ces coupures sur les propriétés mécaniques du polymère? La formation des microplastiques passe probablement par un endommagement du polymère qui facilite sa rupture et conduit à sa fragmentation. Les conséquences des coupures de chaîne sur les propriétés mécaniques ont été étudiées en traction uniaxiale. Une modification des courbes de traction est mise en évidence au cours de la dégradation. Les propriétés mécaniques à la rupture se voient altérées au cours du vieillissement (figure 1.9.droite) [102]. Très rapidement, après 5 h d'exposition à l'eau à 80 °C, le matériau perd seulement 10 % de sa masse molaire initiale mais 80 % de son allongement initial à la rupture initiale. Après 30 h de vieillissement, le PA6,6 a perdu 30 % de sa masse molaire initiale et son seuil de plasticité. La disparition du seuil plastique caractérise un changement de comportement du polymère. Le PA6,6, initialement ductile, devient fragile.

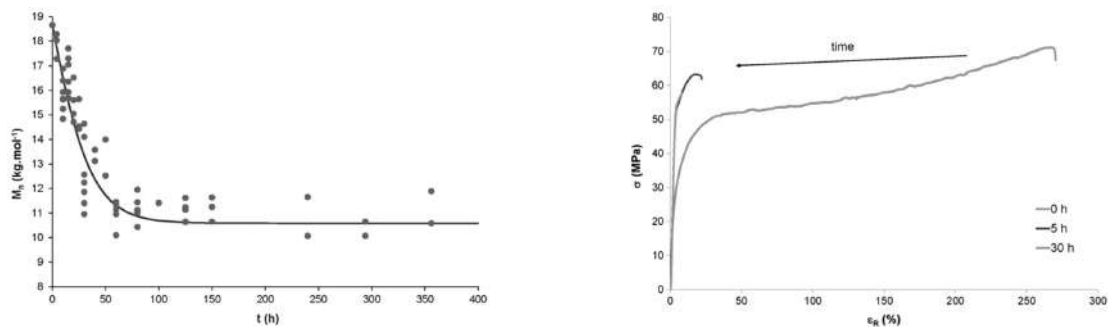


FIGURE 1.9 – Évolution de la masse molaire moyenne (gauche) et courbes de traction (droite) du PA6,6 au cours de l'hydrolyse à 80 °C [102]

Il est donc mis en évidence une forte diminution des propriétés mécaniques en traction bien que la diminution de la masse molaire soit faible. Le processus d'hydrolyse est mis en avant comme le mode de dégradation prédominant du polyamide en eau [102, 108]. Ces résultats ont cependant été obtenus sans enlever l'oxygène dissous du milieu ce qui pourrait influencer dans la cinétique de dégradation [109, 110]. L'influence de la présence d'oxygène au cours de l'hydrolyse du polyamide est peu traitée dans la littérature. Des résultats sont disponibles, sur le vieillissement de câbles fins de PA6,6 [110] en eau en présence et en absence d'oxygène. La contrainte à la rupture normalisée à 124 °C (figure 1.10), chute trois fois plus vite en présence d'oxygène. Les auteurs définissent l'hydrolyse en présence d'oxygène comme plus sévère que sans oxygène. L'étude met également en évidence une sensibilité du PA6,6 à l'oxygène, lors de vieillissements réalisés en air, ce point sera abordé par la suite.

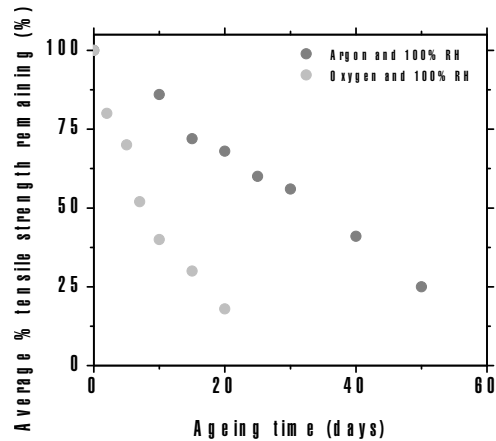


FIGURE 1.10 – Chute de la contrainte à la rupture normalisée d'un PA6,6 vieilli en eau en présence et en absence d'oxygène à 124 °C [110]

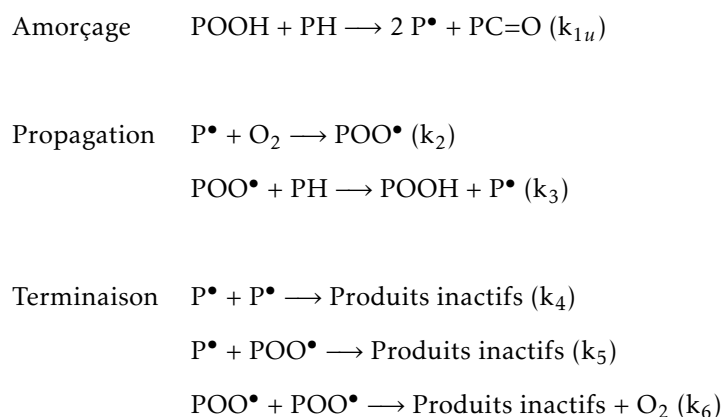
Pour conclure, une exposition prolongée en milieu marin entraîne un vieillissement chimique du matériau par interaction entre l'eau et les fonctions amides. Cette interaction conduit à des modifications chimiques irréversibles telles que des coupures de chaîne par hydrolyse de fonctions amides. L'hydrolyse de l'amide conduit à la formation d'un groupement acide carboxylique et amine. La cinétique de coupures de chaîne est dépendante de la température ce qui laisse penser que la dégradation du polyamide en milieu marin est inhomogène à travers le globe. En effet, la température du fond des océans (4 °C) et de surface des océans tropicaux (28 °C¹) impose un grand écart de cinétique de coupure de chaîne. Le vieillissement chimique se traduit également par une chute des propriétés mécaniques à la rupture dès une faible diminution de la masse molaire moyenne. Par ailleurs, il a été soulevé que la présence d'oxygène lors de l'hydrolyse modifie la cinétique de dégradation. L'oxydation des polyamides est donc étudiée dans la suite de l'état de l'art.

1.2.3.2 Oxydation des polymères

Le mécanisme d'hydrolyse joue un rôle dans la dégradation du polyamide en milieu marin, mais l'oxygène semble également influencer sur la cinétique de dégradation. L'oxydation a donc été considérée ici. Ce mode de dégradation a été décrit au milieu des années 40 sur des polymères hydrocarbonés tels que le polyéthylène ou le polypropylène [111, 112]. C'est une succession de réactions élémentaires en chaîne. Ce mécanisme est applicable à tous les polymères hydrocarbonés.

1. Température moyenne annuelle des océans tropicaux, d'après le National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA)

Le schéma mécanistique simplifié est représenté ci-dessous. L'amorçage est la première étape du processus d'oxydation et peut se faire selon deux voies. L'amorçage extrinsèque, qui est dû à des impuretés issues de la synthèse du polymère (reste d'amorceur ou de catalyseur) ou à des irrégularités structurales. Ou l'amorçage intrinsèque, qui est dû à la décomposition de liaisons covalentes. Les radicaux formés P^\bullet vont ensuite réagir avec l'oxygène pour conduire à la formation de composés hydroperoxydes, ou α -amino-hydroperoxydes dans le cas des polyamides, par l'arrachement d'un hydrogène labile, ceci est l'étape de propagation. Cette étape conduit également à la création d'un nouveau radical qui pourra réagir et ainsi de suite. L'oxydation est dite auto-catalysée ou en boucle fermée car elle produit son propre amorceur. Enfin, les étapes de terminaison sont la recombinaison de deux radicaux conduisant à la formation de produits stables [111, 112].



Deux types d'oxydation sont distingués : la thermo- et la photo-oxydation [113]. Les conséquences peuvent être similaires dans certains cas. Lors du processus de photo-oxydation il se produit, en plus des conséquences de la thermo-oxydation, la photolyse des cétones qui conduit à la coupure de la chaîne carbonée par un mécanisme de type Norrish type I ou type II [113, 114]. Le mécanisme général du processus d'oxydation est représenté (figure 1.11), avec la composante des réactions de Norrish. L'oxydation du polyamide se traduit par des réactions de coupure de chaîne, mais également de réticulation qui correspondent à la recombinaison de radicaux. Les réticulations sont souvent mineures devant les coupures (en absence de double liaison). Ces réactions conduisent à la formation de produits de dégradation. Ces produits formés peuvent être mis en évidence par spectroscopie vibrationnelle infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) (figure 1.12).

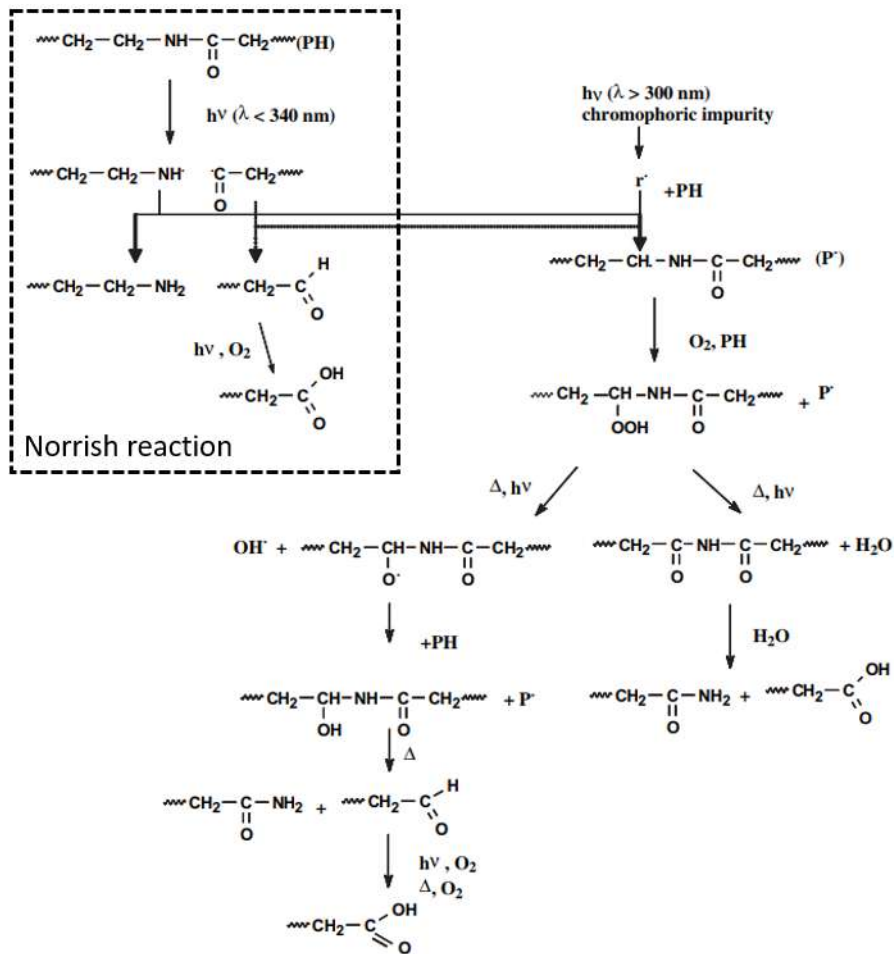


FIGURE 1.11 – Mécanisme de thermo-oxydation et de photo-oxydation du PA6 [113]

Lors de la photo-oxydation du PA6 [115], les produits identifiés sont majoritairement des carbonyles. Ces composés absorbent entre 1800 et 1700 cm^{-1} . Afin de mieux discerner les produits issus de la dégradation, les spectres sont généralement déconvolués [116, 117, 118]. Les études caractérisent les imides, les acides carboxyliques et les lactones comme les produits majoritaires issus de l'oxydation du polyamide [113, 115, 119]. Les bandes d'absorption attribuées aux produits sont synthétisées dans le tableau 1.3. La formation de ces produits peut entraîner une augmentation de la polarité du matériau comme observé pour le polyéthylène [120, 121]. Le processus d'oxydation possède la caractéristique d'être un phénomène visible à l'œil nu. Il se caractérise par un jaunissement du polymère induit par la formation de produits de dégradation chromophores [122].

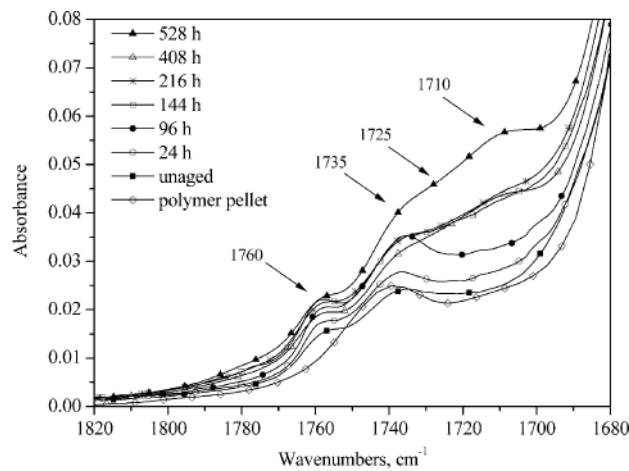


FIGURE 1.12 – Évolution du spectre FTIR au cours de la photo-oxydation du PA6 [115]

Produit	Amides	Acides liés	Imides	Acides isolés
Nombre d'onde (cm^{-1})	1680	1711	1734	1756

Tableau 1.3 – Bandes d'absorption des principaux produits d'oxydation du polyamide observés en FTIR [119]

1.2.3.2.1 Cinétique et homogénéité du processus d'oxydation La prédiction de l'oxydation des polymères selon un modèle cinétique est très complexe. La modélisation a été réalisée sur des polyoléfines, le polyéthylène [123] et le polypropylène [124] et plus récemment sur le PA6,6 [108] et le PA11 [82]. La cinétique d'oxydation d'un polymère dépend, entre autres, de la température, mais également de la quantité d'oxygène, qui influe sur la vitesse de propagation des radicaux. Il en résulte deux conséquences. La première est qu'il est possible d'accélérer la cinétique de dégradation par augmentation de la pression partielle en oxygène. La deuxième conséquence est l'existence, selon les

conditions de vieillissement, d'un profil d'oxydation dans l'épaisseur du polymère. Ce phénomène est connu sous le nom de "Diffusion Limited Oxidation" (DLO) et s'explique par une compétition entre la vitesse de consommation de l'oxygène et la diffusion depuis l'environnement extérieur. Ce phénomène de dégradation inhomogène dans l'épaisseur a été étudié dans la littérature, à la fois expérimentalement mais aussi par des approches théoriques [125, 126]. On retiendra qu'il est possible de calculer une épaisseur de couche oxydée selon l'équation 1.6, où D_{O_2} représente le coefficient de diffusion de l'oxygène, S_{O_2} la solubilité de l'oxygène, p_{O_2} la pression partielle en oxygène, k une constante de vitesse du premier ordre, $[O_2]$ la concentration en oxygène, $r(O_2) = k \cdot [O_2]$ la vitesse d'oxydation et P_{O_2} la perméabilité à l'oxygène.

$$TOL = \sqrt{\frac{D_{O_2} \cdot S_{O_2} \cdot p_{O_2}}{k \cdot [O_2]}} = \sqrt{\frac{P_{O_2} \cdot p_{O_2}}{r(O_2)}} \quad (1.6)$$

L'épaisseur de la couche oxydée (TOL) dépend de la pression partielle en oxygène mais également de la température [126]. La figure 1.13 présente l'évolution de cette épaisseur en fonction de la température, au cours de la thermo-oxydation d'un PA6. Pour une température de 20 °C, l'épaisseur de la couche oxydée atteint 1,8 mm, par extrapolation des données de Gijssman et al. [126] par la loi d'Arrhenius. Dans le cas du photo-vieillissement, un profil d'oxydation est également observé dans le polymère, induit par l'absorption du rayonnement dans une faible épaisseur [127, 128]. Dans le cas du polycarbonate (PC) et du polyéthylène téréphtalate (PET), pour une épaisseur supérieure à 40 μm , le polymère n'est plus photo-oxydé. Le polymère est donc un système cœur-peau, avec une peau photo-oxydée et un cœur non dégradé.

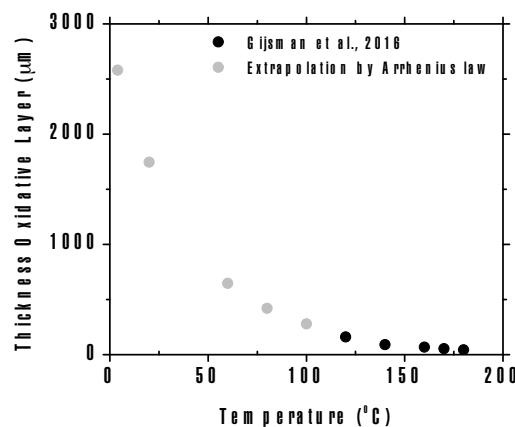


FIGURE 1.13 – Évolution de l'épaisseur de la couche d'oxydation en fonction de la température de vieillissement en air pour le PA6 [126]

La cinétique d'oxydation peut être modifiée par l'utilisation d'additifs tels que des agents anti-oxydants. Deux types d'anti-oxydants (AO) existent, ceux qui permettent de retarder temporairement l'oxydation, ces molécules se consomment en réagissant avec les radicaux. Une fois la totalité des AO consommés la vitesse d'oxydation est similaire au matériau sans AO. Il y a également ceux qui se régénèrent au cours du vieillissement, ils modifient alors durablement la cinétique d'oxydation du polymère. Cependant, il est montré que les polymères en milieu marin peuvent perdre leurs AO par un lessivage dû à l'action de l'eau [129, 130]. La cinétique d'oxydation devient donc identique au matériau non stabilisé.

1.2.3.2.2 Conséquences à l'échelle macromoléculaire La réaction d'oxydation se caractérise par des coupures de chaîne comme pour le processus d'hydrolyse, mais également par la présence de réactions de réticulation [119]. Ce processus est notamment caractérisé par une augmentation de l'indice de polydispersité (PDI) au cours de la dégradation, alors qu'il devrait tendre vers 2 dans le cas d'un pur mécanisme de coupure de chaîne.

Afin de caractériser ces phénomènes, deux grandeurs sont définies par Saito pour quantifier la coupure et la réticulation de chaîne, respectivement s et x , à partir de la masse molaire moyenne en nombre et en masse [131]. Ces relations sont définies par les équations 1.7 et 1.8. La détermination de ces grandeurs demande cependant de caractériser l'évolution de la longueur par chromatographie d'exclusion stérique (SEC), car la mesure par viscosimétrie permet d'obtenir uniquement la masse viscosimétrique M_v , qui n'est pas directement liée à M_n et M_w .

$$\frac{1}{M_n} - \frac{1}{M_{n0}} = s - x \quad (1.7)$$

$$\frac{1}{M_w} - \frac{1}{M_{w0}} = \frac{s}{2} - 2x \quad (1.8)$$

Où M_{n0} , M_n , M_{w0} , M_w représentent respectivement la masse molaire moyenne en nombre initiale et au cours du vieillissement ainsi que la masse molaire moyenne en poids initiale et au cours du vieillissement (kg/mol), s et x respectivement la concentration en coupure de chaîne et en réticulation (mol/kg).

L'évolution de M_w , s et x est représentée figure 1.14 dans le cas de la thermo-oxydation du PA11 à 110 °C en air [119]. La diminution de la masse molaire moyenne en poids M_w au cours du temps se caractérise par une augmentation de s et x . Cependant,

la concentration en coupure de chaîne est bien supérieure à la concentration en réticulation. Un facteur de 10 environ est observé entre ces deux grandeurs. Les processus de coupure et de réticulation de chaîne se déroulent dans la phase amorphe du fait de l'imperméabilité de la phase cristalline à l'oxygène [85, 86]. Le comportement de la phase cristalline a donc été étudié.

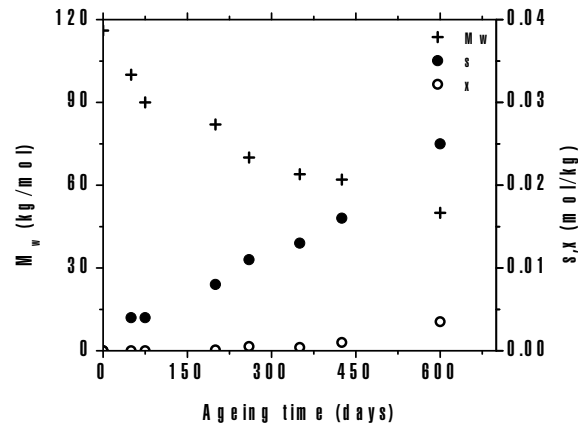


FIGURE 1.14 – Évolution de la masse molaire moyenne, de la concentration en coupure et en réticulation lors de la thermo-oxydation du PA11 à 110 °C en air [119]

L'évolution du taux de cristallinité au cours de la thermo-oxydation d'un PA6 à 110 °C, en air, est présentée sur la figure 1.15 [132]. Le taux de cristallinité χ_c augmente de 32 %, initialement, à 37 % après 4 jours de vieillissement puis l'augmentation est linéaire. Ce phénomène est connu sous le nom de chimicristallisation [133, 134, 135, 136]. Un comportement similaire a été observé lors de la photo-oxydation du PA6 [115].

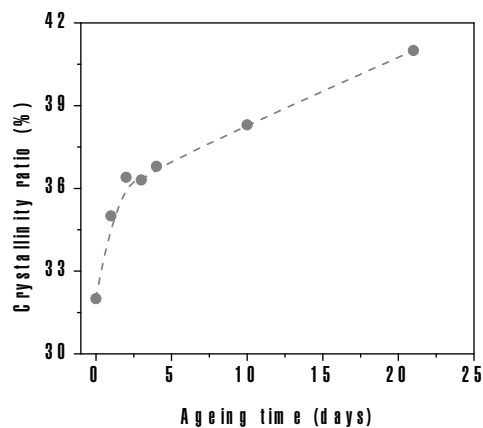


FIGURE 1.15 – Évolution du taux de cristallinité lors de la thermo-oxydation d'un PA6 en air à 100 °C [132]

Un polymère semi-cristallin est composé d'une phase cristalline et d'une phase amorphe. Certains auteurs ont proposés l'existence d'une troisième phase intermédiaire, à l'interface entre la phase cristalline et la phase amorphe, sous le nom de phase amorphe rigide [137, 138]. Ici, le polyamide 6 a été considéré comme un système avec deux phases. Dans une majeure partie des études sur le vieillissement, la phase amorphe se trouve à l'état caoutchoutique ($T > T_g$). Le processus de coupure de chaîne, comme mis en avant dans la partie précédente, libère des segments de chaîne plus ou moins grands qui possèdent une mobilité supérieure aux macromolécules initiales. Ces segments vont pouvoir migrer sur les phases cristallines et augmenter la quantité de cristallite. Ce phénomène est connu sous le nom de cristallisation secondaire ou chimicristallisation, et est schématisé sur la figure 1.16 [135].

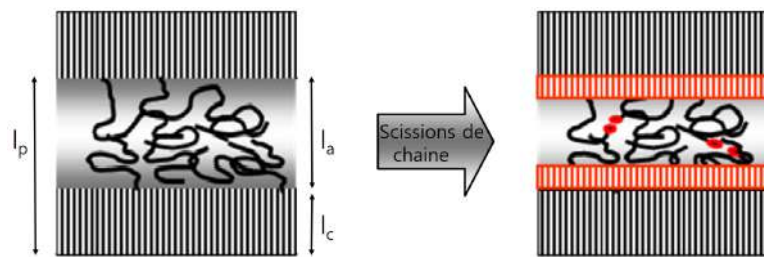


FIGURE 1.16 – Schéma du processus de chimicristallisation [135]

L'augmentation du taux de cristallinité s'accompagne d'une modification des épaisseurs caractéristiques au sein du polymère. La migration des segments de chaîne mobiles de la phase amorphe vers la phase cristalline induit une modification des épaisseurs des lamelles (figure 1.16). La longue période l_p est définie comme la somme de l'épaisseur de la lamelle cristalline l_c avec l'épaisseur de la lamelle amorphe l_a (équation 1.9) [134].

$$l_p = l_c + l_a \quad (1.9)$$

L'évolution de l'épaisseur des lamelles cristallines peut être déterminée par l'utilisation de la loi de Gibbs-Thomson, à partir de la mesure de la température de fusion du matériau en calorimètre différentielle à balayage (DSC) [139]. En utilisant cette loi, il a été mis en évidence, qu'au cours de la photo-oxydation du polypropylène, un épaississement des lamelles cristallines et un amincissement des lamelles amorphes [140]. Néanmoins, le paramètre tel que l'énergie de surface semble varier au cours du vieillissement et n'est pas connu ce qui peut rendre difficile l'utilisation de cette loi [139].

Une autre méthode est utilisée pour déterminer ces épaisseurs, le couplage de la DSC et de la diffraction des rayons X (DRX) aux petits angles (SAXS). En SAXS, il est possible de déterminer la longue période l_p , la grandeur répétitive de la structure (équation 1.10) puis l_c à partir du taux de cristallinité déterminé en DSC (équation 1.11) [141], où l_p , l_c et l_a représentent respectivement la longue période, l'épaisseur de lamelle cristalline et amorphe (nm), q_{max} le vecteur d'onde pour lequel l'intensité est maximale (nm^{-1}), ρ_a et ρ_c la masse volumique de la phase amorphe et cristalline (g/cm^3).

$$l_p = \frac{2\pi}{q_{max}} \quad (1.10)$$

$$l_c = \chi_c \cdot \frac{l_p \cdot \rho_a}{\rho_c - \chi_c \cdot (\rho_c - \rho_a)} \quad (1.11)$$

D'autres phénomènes peuvent être à l'origine d'une augmentation du taux de cristallinité tels que le recuit. Il peut être différencié de la chimicristallisation par l'absence de coupure de chaîne lors de l'augmentation de la cristallinité. Le mécanisme pour le phénomène de recuit n'est pas clairement défini, deux hypothèses sont mises en avant pour expliquer ce processus. Dans un premier temps, l'augmentation de la température accroît la mobilité des macromolécules de la phase amorphe. Dans un second temps, l'augmentation de la mobilité des chaînes entraînent la cristallisation des chaînes, mais le lieu diffère suivant les hypothèses (épaississement des lamelles primaires ou création de lamelles secondaires). Un autre phénomène est également mis en évidence, la post-polycondensation en phase solide (PCS). Il correspond à la condensation de bouts de chaîne piégés partiellement dans la phase cristalline et se caractérise par une augmentation de la masse molaire moyenne [82, 142].

1.2.3.2.3 Conséquences sur les propriétés mécaniques L'oxydation conduit à des coupures de chaîne au sein de la phase amorphe, une augmentation du taux de cristallinité et de l'épaisseur des lamelles cristallines, mais qu'en est-il de l'évolution des propriétés mécaniques? Plusieurs études se sont intéressées à l'impact de la thermo-oxydation [126, 143, 144] et de la photo-oxydation [113, 145] sur les propriétés mécaniques en traction. Au cours de l'oxydation, il est mis en évidence une évolution des courbes contrainte-déformation en traction. La forme des courbes reste similaire, mais la rupture du matériau se produit de plus en plus tôt, comme présenté sur le vieillissement du PA11 à 110 °C en air (figure 1.17) [144]. Une fragilisation du polymère se produit au cours de l'oxydation, qui se caractérise par une diminution de l'allongement à la rupture, mais le matériau ici reste ductile, en témoigne l'observation du seuil plastique.

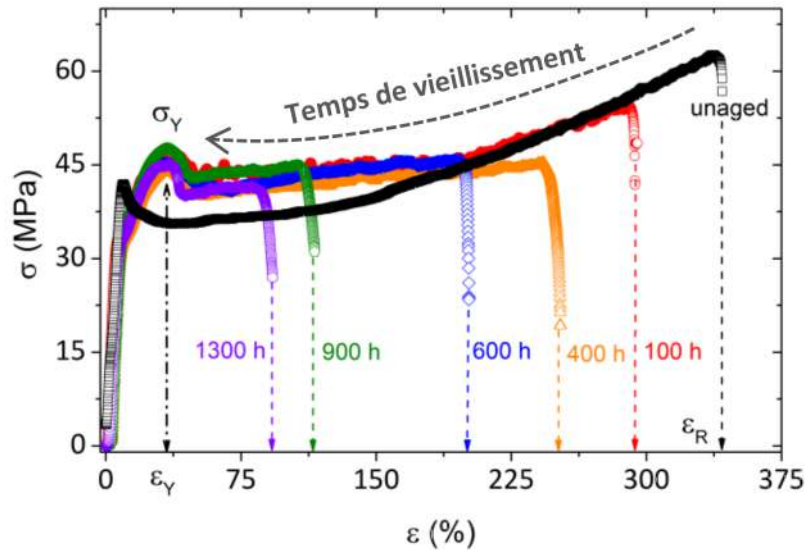


FIGURE 1.17 – Courbes de traction au cours de la thermo-oxydation d’un PA11 à 110 °C en air [144]

À partir d’un niveau de dégradation, il y a disparition du seuil plastique, et la passage à un état fragile [115, 146], comme observé précédemment sur le PA6,6 au cours de l’hydrolyse (figure 1.9.b). Cette transition ductile-fragile, lors du vieillissement de polymère thermoplastique, n’est que rarement observée dans la littérature, car demande d’atteindre de forts niveaux de dégradation.

1.2.3.2.4 Oxydation en présence d’eau Les éléments exposés sur la sensibilité du polyamide à l’oxygène traitent uniquement de résultats obtenus au cours de la thermo-oxydation ou de la photo-oxydation réalisés en air. Il semble nécessaire de se poser la question de l’influence de l’eau sur le mécanisme d’oxydation dans le cadre de la formation des microplastiques. Peu d’études sont disponibles sur l’oxydation des polymères en présence d’eau. Les seuls résultats de la littérature mettent en évidence que l’eau facilite la formation des imides [109]. Les auteurs expliquent que l’augmentation de la mobilité des chaînes dans le polymère, par le phénomène de plastification, accroît la mobilité des chaînes.

Les résultats présentés précédemment (figure 1.10) ont été complétés avec des vieillissements réalisés en thermo-oxydation en air (figure 1.18) [110]. La pente de la chute de la contrainte à la rupture normalisée est 7 fois plus élevée pour les vieillissements en eau en absence d’oxygène, et est 23 fois plus élevée en eau en présence d’oxygène, par rapport aux vieillissements en air. Ces résultats mettent en avant que l’oxydation ne semble pas agir séparément de la réaction d’hydrolyse mais un couplage des deux mécanismes peut être envisageable.

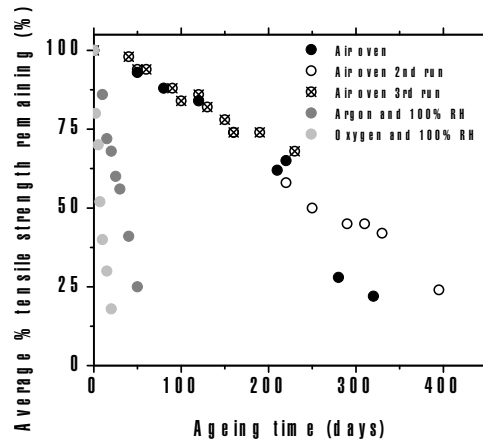


FIGURE 1.18 – Évolution de la perte de la contrainte à la rupture pour différentes conditions de vieillissement d'un PA6,6 à 124 °C [110]

Une des pistes envisagées est l'hydrolyse de produits issus du processus d'oxydation. L'oxydation conduit à la formation de plusieurs composés, dont les imides, qui sont décrits comme particulièrement sensibles à l'eau [147, 148, 149]. La présence d'eau lors de la thermo-oxydation pourrait donc conduire à une source supplémentaire de coupure de chaîne par hydrolyse des imides.

En résumé, le polyamide au contact de l'oxygène se dégrade via des mécanismes de thermo- et photo-oxydation. Ces mécanismes conduisent à la formation d' α -amino-hydroperoxydes et à leurs décompositions. En se décomposant, ils entraînent des coupures de chaîne et la formation de produits de dégradation, qui sont majoritairement des imides et des acides. L'oxydation conduit également à une fragilisation du polymère au cours du vieillissement. Ses propriétés mécaniques, en traction, se trouvent altérées et le polymère passe d'un comportement ductile à un comportement fragile à partir d'un certain niveau de dégradation. La littérature sur l'oxydation démontre que ce vieillissement chimique est à prendre en considération, au même titre que l'hydrolyse, dans le cadre de la formation des microplastiques. Notons que chaque mécanisme pris indépendamment est connu de la littérature. En revanche, simultanément peu de données sont disponibles.

1.2.4 Fragilisation des semi-cristallins

Les processus d'hydrolyse et d'oxydation conduisent à une fragilisation du polyamide au cours du vieillissement. Mais quel est le paramètre qui permet de décrire la fragilisation des polymères semi-cristallins? La connaissance de ce paramètre permettrait de prédire le moment à partir duquel la transition ductile-fragile du polymère se produit. Les différents paramètres évoqués dans la littérature sont exposés dans la suite.

1.2.4.1 Fragilisation et masse molaire

L'exposition à l'eau ou à l'oxygène conduit à des coupures de chaîne au sein de la phase amorphe du polymère, qui se caractérisent par une baisse de la masse molaire moyenne au cours de la dégradation. Ce paramètre est le plus utilisé dans la littérature pour décrire la fragilisation des thermo-plastiques [75, 108, 133, 134, 150]. À partir d'une masse molaire critique, le polymère passe d'un état ductile à fragile comme présenté sur la fragilisation du polyéthylène terephthalate (PET) au cours d'une dégradation hydrolytique (figure 1.19) [75]. La figure montre une zone, pour un $M_n > 17$ kg/mol, où la contrainte maximale est stable, et une seconde zone, $M_n < 17$ kg/mol, où la contrainte maximale chute. Une masse molaire critique $M'_c \approx 17$ kg/mol a été définie ici pour le PET au passage de la transition ductile-fragile.

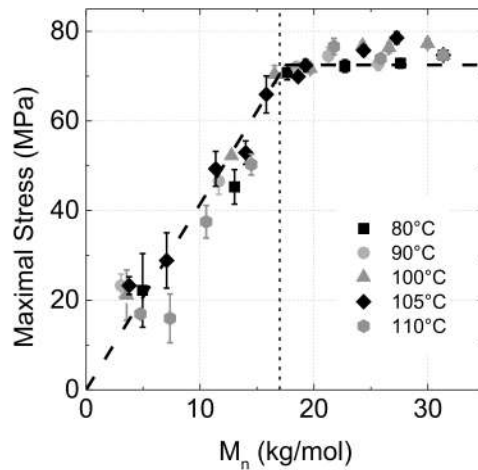


FIGURE 1.19 – Évolution de la contrainte maximale en fonction de la masse molaire pour le vieillissement hydrolytique du PET [75]

Cette masse molaire critique M'_c peut être mise en relation avec la masse molaire entre enchevêtrements M_e selon la relation empirique (équation 1.12) [151, 152]. Où q représente de nombre d'enchevêtrements et dépend du type de polymère (amorphe ou semi-cristallin) et de l'état de la phase amorphe (vitreux ou caoutchoutique). Dans le cas des semi-cristallins, à phase amorphe caoutchoutique (PP et PE) il est mis en avant $M'_c \approx 50.M_e$ [133, 153]. Pour une phase amorphe à l'état vitreux (PA et PET) il est caractérisé $M'_c \approx 5.M_e$ [75, 108, 144]. Le tableau 1.4 regroupe les valeurs de M'_c connues de polymères semi-cristallins en fonction du critère de transition ductile-fragile appliqué.

$$M'_c \approx q.M_e \quad (1.12)$$

Polymère	M'_c (kg/mol)	Vieillessement	Critère D/B	Référence
PA6	15-19	Thermo-oxydation	$\epsilon < 50 \%$	[132]
PA6,6	17-20	Thermo-oxydation/Hydrolyse	$\sigma < \sigma_0$	[108]
PA11	10-30	Thermo-oxydation	$\epsilon < \epsilon_0/2$	[144]
PE	25	Thermo-oxydation	$\sigma < \sigma_0$	[133]
PP	35	Thermo-oxydation	$\sigma < \sigma_0$	[146]
PET	17	Hydrolyse	$\sigma < \sigma_0$	[75]

Tableau 1.4 – Masse molaire moyenne en nombre critique de différents polymères

1.2.4.2 Fragilisation épaisseur de phase amorphe

La dégradation conduit à des coupures de chaîne dans la phase amorphe mais s'accompagne également d'une modification dans la phase cristalline par le phénomène de chimicristallisation. Il conduit à une augmentation de l'épaisseur des lamelles cristallines au détriment des lamelles amorphes. L'impact de l'amincissement des couches amorphes a été étudié sur des polyéthylènes de différentes masses molaires et taux de cristallinité [154]. Les résultats mettent en évidence l'existence d'une épaisseur critique l'_a , indépendante de la masse molaire initiale, de 6-7 nm, à partir de laquelle le matériau perd ses propriétés d'allongement à la rupture (figure 1.20). Les épaisseurs critiques obtenues par différents auteurs sont regroupées dans le tableau 1.5.

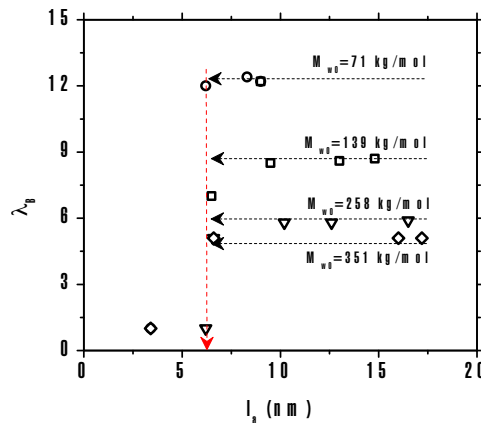


FIGURE 1.20 – Déformation à la rupture en fonction de l'épaisseur des lamelles amorphes pour différents PE [154]

Polymère	l'_a (nm)	Vieillessement	Référence
PA6,6	6-7	Thermo-oxydation	[155]
PA11	6	Thermo-oxydation	[144]
PE	3-7	Thermo-oxydation	[86, 133, 154]

Tableau 1.5 – Épaisseur critique de la phase amorphe de différents polymères

1.2.4.3 Fragilisation et taux de cristallinité

Le phénomène de chimicristallisation induit un épaississement des lamelles cristallines mais également une augmentation du taux de cristallinité. Ce paramètre a également été étudié pour expliquer la transition ductile-fragile. Il a notamment été désigné comme responsable de la fragilisation dans le cadre de l'hydrolyse du PA11 [156]. Cependant, peu d'études sont disponibles sur la fragilisation et le taux de cristallinité.

Nous avons donc vu que la fragilisation des semi-cristallins peut être décrite par la diminution de la masse molaire et l'amincissement des lamelles des amorphes. Ces deux paramètres ont été mis en évidence par leurs corrélations avec la chute de l'allongement à la rupture ou de la contrainte maximale. Mais quelle est l'origine de ces modifications de propriétés à la rupture ?

1.2.5 Origine de la fragilisation

Lors de la sollicitation mécanique d'un semi-cristallin, la phase amorphe joue le rôle de transmetteur de contrainte. La contrainte est transmise via des molécules liens, qui sont des chaînes qui traversent la phase amorphe de part en part, ou bien par des enchevêtrements [153, 157, 158]. Les deux types de transmetteurs de contrainte sont représentés sur la figure 1.21 [153].

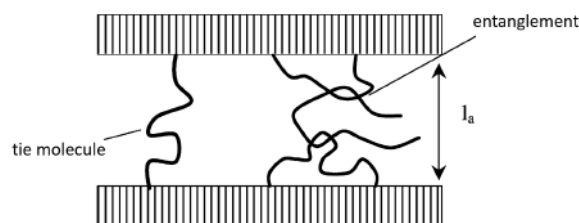


FIGURE 1.21 – Représentation d'un enchevêtrement et d'une molécule lien [153]

1.2.5.1 Molécules liens

Les "tie molecules" (TM) sont le plus souvent utilisées dans les études, pour expliquer la chute des propriétés mécaniques observée en traction [86, 134]. Un des inconvénients de cette approche est la détermination de la quantité de chaînes considérées comme molécules liens. Le modèle le plus abouti est celui de Huang et Brown qui se base sur la probabilité qu'une chaîne soit une macromolécule lien [157]. Ce modèle a été amélioré par Seguela [158] et repris par Fayolle [134]. Ce dernier arrive à la conclusion que la concentration en molécules liens, obtenue par la loi de probabilité de Brown-Seguela, ne permet pas d'attribuer la fragilisation à la coupure des molécules liens.

1.2.5.2 Enchevêtrements

Les enchevêtrements sont également des transmetteurs de contrainte. Nous avons vu précédemment qu'une relation empirique peut être définie entre la masse molaire critique et le nombre d'enchevêtrements q . À partir d'un nombre d'enchevêtrements inférieur à 5 par chaînes, pour un semi-cristallin à phase amorphe vitreuse, le matériau passe d'un état ductile à fragile [75, 108, 144]. L'origine de la fragilisation au sein des polymères semi-cristallins est donc encore sujette à de nombreuses discussions.

Conclusions et perspectives

L'augmentation de l'utilisation des matières plastiques et surtout la mauvaise gestion de la fin de vie des déchets ont conduit à la problématique des microplastiques dans les océans. Les microplastiques secondaires, issus de la fragmentation de macroplastiques, sont les microplastiques les plus retrouvés dans les océans. L'origine de ces microplastiques (c'est-à-dire vieillissements impliqués et fragmentation) est sujette à discussion.

Certains matériaux, tels que le polyamide 6, amplement utilisé dans le domaine maritime, sont peu collectés dans le milieu marin. Ce polymère au contact du milieu marin interagit par l'absorption de molécules d'eau. Cette absorption induit une modification des propriétés physico-chimiques et mécaniques par plastification du polymère. Ce phénomène physique est réversible par désorption. Dans le cas d'une exposition prolongée, le polyamide subit un vieillissement chimique irréversible selon un processus d'hydrolyse mais également d'oxydation. En revanche, l'oxydation en eau du polyamide est peu mal comprise. En effet, d'un point de vue mécanistique le rôle que pourrait jouer l'oxygène dans la dégradation en eau est peu décrit tout comme le rôle de l'eau dans l'oxydation. L'analyse de ces potentiels couplages est à étudier afin d'élucider les mécanismes impliqués dans la formation des microplastiques.

Le vieillissement en milieu marin conduit à des mécanismes de coupure qui réduisent la longueur des chaînes. Cette diminution conduit à une augmentation du taux de cristallinité et de l'épaisseur des lamelles cristallines par un phénomène de chimicristallisation. Ces modifications à l'échelle macromoléculaires entraînent une fragilisation du polymère qui passe d'un comportement ductile à fragile. Cependant, le comportement fragile n'est que rarement observée. En effet, les études sur la fragilisation des polymères sont rarement menées au-delà d'un paramètre de fin de vie du matériau défini, ce qui correspond généralement à de faibles niveaux de dégradation comparé à ce qu'un polyamide pourrait atteindre après plusieurs décennies en milieu marin. Le passage de cette transition ductile-fragile a été décrit par plusieurs paramètres afin de définir des critères critiques à la transition. Toutefois, le paramètre à prendre en considération est encore sujet à discussion dans la littérature.

Les microplastiques interagissent également avec la biosphère du milieu marin pour conduire à la formation d'un biofilm. La relation entre la composition de la plasti-sphère et la nature du polymère, notamment sa polarité, n'est pas clairement définie. De plus, nous avons vu que les vieillissements impliquent la formation de produits de dégradation qui peuvent modifier la chimie de surface et donc potentiellement la polarité. Il se pose alors la question de quelle est la conséquence du vieillissement des polymères sur la diversité des communautés bactériennes à leur surface? Notre stratégie d'étude est schématisée à la figure 1.22.

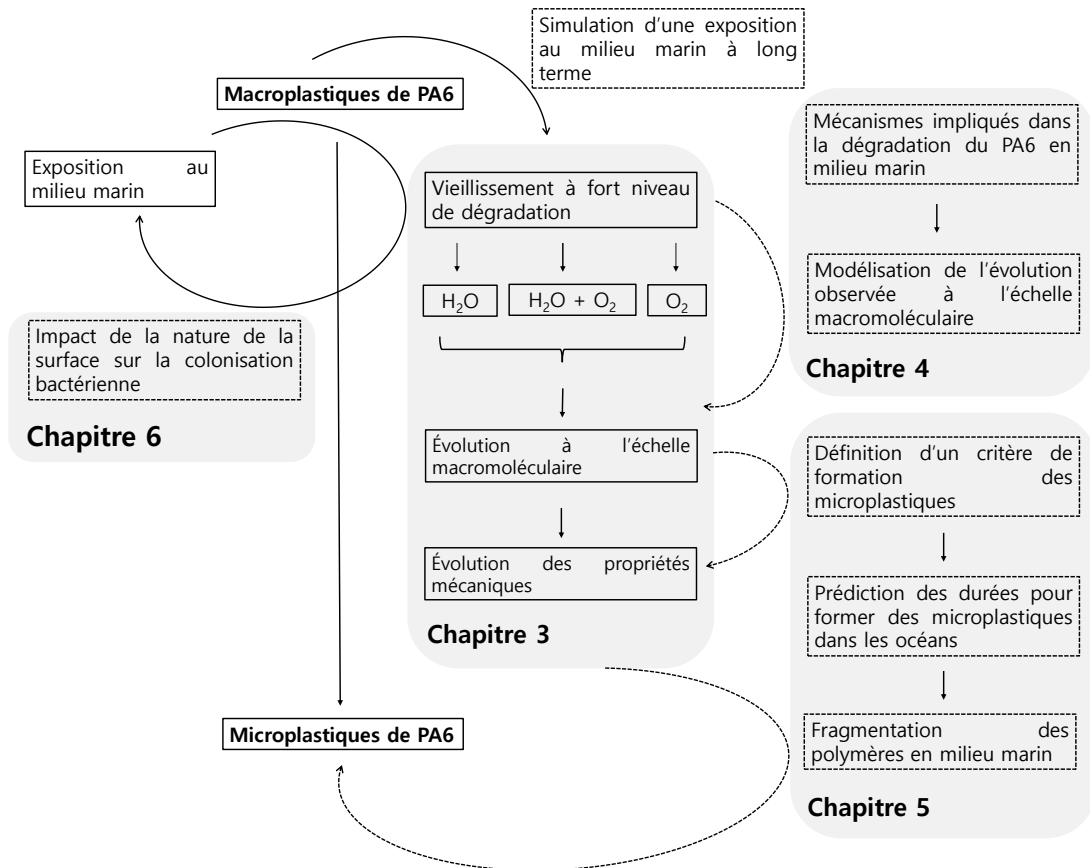


FIGURE 1.22 – Schéma de la stratégie de l'étude

Chapitre 2

Matériaux et méthodes

2.1 Matériaux de l'étude

Deux films polymères de polyamide 6 provenant de la société Good Fellow ont été étudiés. Leur composition n'étant pas connue, mais décrite comme peu additivée, la présence de stabilisants a été recherchée par le laboratoire d'analyse PeakExpert. Pour cela, une extraction par soxhlet dans un mélange acétone/dichlorométhane a été réalisée puis la solution a été analysée par chromatographie gazeuse couplée à de la spectrométrie de masse (GC/MS). Les résultats attestent de l'absence de stabilisants. Pour les deux PA6, les propriétés initiales à l'état sec sont présentées dans le tableau 2.1. Les matériaux ont été choisis sous la forme de film de 75 et 250 μm d'épaisseur afin de limiter le phénomène de DLO qui peut engendrer des gradients de propriétés dans l'épaisseur.

Propriétés initiales à l'état sec	PA6 250 μm	PA6 75 μm
Température de transition vitreuse ($^{\circ}\text{C}$)	$51,6 \pm 0,6$	$56,9 \pm 1,8$
Température de fusion ($^{\circ}\text{C}$)	$219,5 \pm 0,2$	$220,5 \pm 0,1$
Taux de cristallinité (%)	$19,7 \pm 0,2$	$26,3 \pm 0,5$
Module élastique (GPa)	$2,03 \pm 0,05$	$2,81 \pm 0,12$
Allongement à la rupture (%)	370 ± 12	30 ± 8
Contrainte au seuil (MPa)	70 ± 1	68 ± 1
Masse molaire moyenne en nombre (kg/mol)	$53,2 \pm 1,2$	$36,0 \pm 0,9$
Masse volumique (g/cm^3) ¹	$1,12 \pm 0,01$	$1,13 \pm 0,01$

Tableau 2.1 – Propriétés initiales des deux PA6 de l'étude

1. Mesurée à partir d'un pycnomètre à gaz Micromeritics (moyenne sur 30 cycles)

2.2 Vieillissement des échantillons

Préalablement au vieillissement, les matériaux ont été séchés dans un dessiccateur, placé dans une étuve SalvisLac Incucenter à 40 ± 1 °C jusqu'à l'obtention d'une masse stable. Ensuite, les matériaux ont été conditionnés en dessiccateur à température ambiante. Afin de découpler les mécanismes impliqués dans la dégradation du PA6, des vieillissements en laboratoire ont été menés dans différents environnements. Les mécanismes impliqués sont répertoriés dans le tableau 2.2. La cinétique a été accélérée par une augmentation de la température et/ou de la puissance lumineuse.

Environnement	Oxydation	Hydrolyse
Température/O ₂ (étuve)	X	
Rayonnement UV/O ₂ (enceinte UV)	X	
H ₂ O/N ₂ (caisson)		X
H ₂ O/O ₂ (caisson et enceinte climatique)	X	X

Tableau 2.2 – Mécanismes de dégradation associés à chaque environnement

2.2.1 Vieillissement en étuve et enceinte climatique

Pour étudier l'impact de la thermo-oxydation, des vieillissements en étuve Memmert UN 55 ont été réalisés. Les échantillons ont été exposés à différentes températures allant de 80 à 140 ± 1 °C jusqu'à 2 ans. Des prélèvements réguliers ont été effectués en fonction de la température de vieillissement. La pression en oxygène p_{O_2} n'a pas été réglée dans ce type de vieillissement et est considérée égale à 0,2 bar. Afin d'étudier l'impact de l'humidité sur la thermo-oxydation, des essais ont été réalisés à 80 °C dans une enceinte Memmert HCP 108 à 80 % d'humidité relative et dans une enceinte Memmert CTC 256 à 98 % d'humidité relative.

2.2.2 Vieillissement en enceinte UV

Les échantillons ont été vieillis sous exposition au rayonnement UV afin d'étudier l'impact de la photo-oxydation. Pour cela, des enceintes de type SEPAP MHE (mode haute énergie) en accord avec la norme EN 16472 ont été utilisées. Les échantillons ont été exposés à une source à vapeur de mercure moyenne pression avec un filtre lumière du jour. L'irradiance a été réglée à 300 W/m^2 entre 300 et 400 nm et la température de la chambre à 60 °C. La pression partielle en dioxygène p_{O_2} a été considérée égale à

0,2 bar. De manière générale, 50 h d'exposition en enceinte équivaut à une année d'exposition dans le sud de la France. Ces vieillissements ont été réalisés au Centre National d'Évaluation de la Photoprotection (CNEP) à Clermont-Ferrand.

2.2.3 Vieillissement en caisson hyperbare

Afin d'étudier l'impact de l'hydrolyse, des vieillissements en eau ont été réalisés. Les échantillons ont été exposés à des températures entre 80 à 140 ± 1 °C. Étant donné les températures considérées, les essais ont été menés dans des caissons en acier inoxydable (figure 2.1). Cette étude se distingue par sa nouvelle approche qui considère la présence et l'absence d'oxygène dans l'eau. Pour les vieillissements sans oxygène, un générateur d'azote Parker Domnik Hunter G2000E a été employé afin d'éliminer l'oxygène dissout. Un suivi de la quantité d'oxygène restante dans le milieu a été effectué avec une optode Aanderaa 4330 lors de la mise en place du protocole. L'objectif était de s'assurer de l'absence totale d'oxygène lors de la fermeture des caissons. Ces derniers, une fois fermés, ont ensuite été mis à la température souhaitée. La pression a été régulée à 10 bar durant la montée en température par un déverseur à ressort Swagelok puis les caissons ont été fermés et placés en étuve.

Pour les vieillissements en présence d'oxygène, des caissons (figure 2.1.b) ont été développés spécifiquement au cours de la thèse. Ces dispositifs sont remplis à moitié par de l'eau et à l'autre moitié par un gaz. Ces caissons permettent de réguler la pression du gaz à l'aide d'un capteur de pression piézorésistif Keller. Dans le cadre de la thèse, un mélange de gaz azote/oxygène (0,98/0,02) a été utilisé et la pression fixée à 10 bar. Chaque point de vieillissement (température, temps et présence ou non d'oxygène) a été réalisé individuellement dans un caisson.

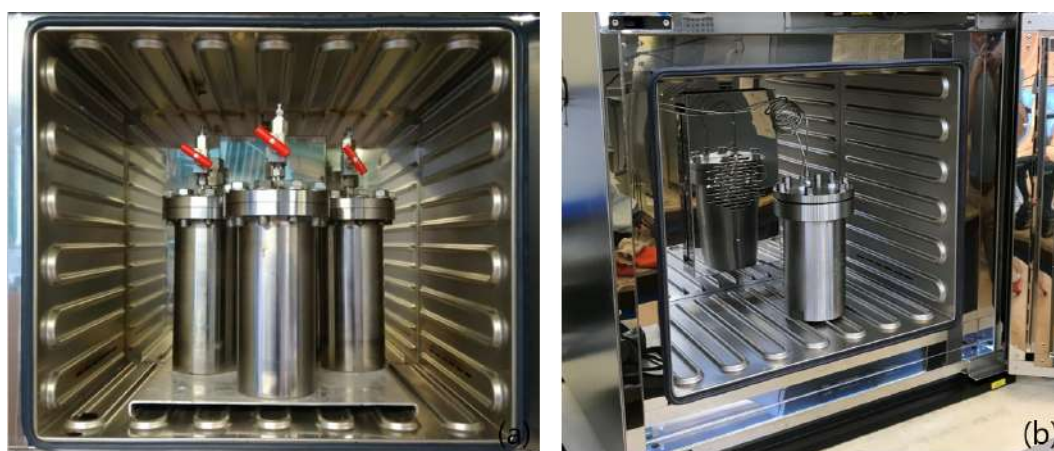


FIGURE 2.1 – Dispositifs expérimentaux hyperbares utilisés pour les vieillissements en eau en absence (a) et en présence d'oxygène (b)

2.3 Techniques expérimentales de caractérisation des matériaux

2.3.1 Gravimétrie

L'évolution de la masse des échantillons a été suivie par une balance de précision Sartorius LA 310 S avec une précision de $\pm 0,1$ mg. Plusieurs grandeurs ont été suivies : l'évolution de la masse globale (équation 2.1), la perte de masse (équation 2.2) et de la quantité d'eau (équation 2.3).

$$\text{Mass changes} = \frac{m_f - m_0}{m_0} \quad (2.1)$$

$$\text{Mass loss} = \frac{m_d - m_0}{m_0} \quad (2.2)$$

$$\text{Water content} = \frac{m_f - m_d}{m_d} \quad (2.3)$$

Où m_0 représente la masse initiale de l'échantillon sec (g), m_f la masse de l'échantillon vieilli saturé (g) et m_d la masse de l'échantillon vieilli sec (g). Les mesures ont été réalisées en triplicat. Afin de tester les matériaux dans des conditions équivalentes, les caractérisations suivantes ont été réalisées sur des échantillons secs en appliquant le protocole utilisé préalablement au vieillissement.

2.3.2 Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

L'évolution de la structure chimique du polyamide 6 a été caractérisée par spectroscopie FTIR en réflexion totale atténuée (ATR) à l'aide d'un appareil Perkin Elmer Frontier. Un balayage a été réalisé entre 4000 et 600 cm^{-1} sur une moyenne de 32 cycles avec une résolution de 4 cm^{-1} . Les spectres ont été normalisés sur la bande des CH_2 à 1462 cm^{-1} qui n'est pas sensible à la dégradation [159] et la ligne base a été corrigée à 1800 cm^{-1} .

2.3.3 Chromatographie d'exclusion stérique

L'évolution de la longueur de chaînes a été suivie par chromatographie d'exclusion stérique (SEC). La SEC permet d'avoir accès à la masse molaire moyenne en nombre M_n et en poids M_w ainsi qu'à l'indice de polydispersité (PDI), obtenu par rapport de M_w sur M_n . Les masses molaires ont été déterminées suivant la méthode de Laun et

al. [160]. La détection a été réalisée à l'aide d'un réfractomètre différentiel 2414 Waters. Les données ont été analysées avec le logiciel PSS WinGPC v7.5. La calibration a été réalisée en utilisant des standards de poly(méthyl méthacrylate) (PMMA) fournis par Polymer Standards Services (PSS GmbH, Mainz, Germany). Une gamme de standards de 800 à 1 600 000 g/mol a été utilisée. La courbe de calibration a été ajustée par un polynôme d'ordre 5. Les masses molaires ont donc été exprimées en équivalent de PMMA. L'ensemble de ces caractérisations a été réalisé par le laboratoire d'analyse PeakExpert à Tours.

2.3.4 Calorimétrie Différentielle à Balayage

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) a été utilisée pour déterminer le taux de cristallinité χ_c et la température de fusion T_f . Les essais ont été menés sur un appareil Thermal Analysis Instruments (TA Q200). Chaque échantillon a été chauffé sous un flux d'azote de 50 mL/min de -40 à 250 °C. Préalablement, une masse voisine de 5 mg a été placée dans une coupelle et recouverte d'une capsule en aluminium puis scellée. L'enthalpie et la température de fusion ont été déterminées à l'aide du logiciel TA Universal Analysis®. Le taux de cristallinité a été obtenu selon l'équation 2.4.

$$\chi_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^\circ} \quad (2.4)$$

χ_c représente le taux de cristallinité, ΔH_f l'enthalpie de fusion mesurée (J/g) et ΔH_f° l'enthalpie de fusion du polymère 100 % cristallin (240 J/g pour le PA6 [161, 162]). Les essais ont été réalisés en triplicat.

2.3.5 Diffraction des rayons X

La caractérisation structurale des matériaux a été effectuée par diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) afin d'accéder à la longue période et diffraction des rayons X aux grands angles (WAXS) afin de mettre en évidence les changements de phases cristallines et pour déterminer les formes cristallines présentes dans les matériaux. Les mesures SAXS et WAXS ont été réalisées sur un banc de diffusion Xeuss 2.0 (Xenocs) équipé d'une micro-source au cuivre (raie Cu-K α ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$)) et opérant en collimation ponctuelle (taille du faisceau $300 \times 300 \text{ \mu m}^2$). La distance de l'échantillon au détecteur, 12 cm en WAXS et 1,2 m en SAXS, a été étalonnée à l'aide d'un standard de b β -néphéline d'argent. Les clichés 2D ont été enregistrés sur un détecteur Pilatus 200k (Dectris). Les profils d'intensité intégrés ont été calculés par intégration radiale des clichés 2D à l'aide du logiciel Foxtrot®, après application des corrections standards (soustraction du bruit

de fond et du "dark current"). Ces caractérisations ont été réalisées à l'Unité Matériaux et Transformations (UMET) à l'Université de Lille. Les données ont ensuite été traitées sous Fityk® afin de déconvoluer les diffractogrammes WAXS et de déterminer la longueur caractéristique de répétition sur les SAXS.

2.3.6 Traction uni-axiale

Afin d'étudier l'influence du vieillissement sur les propriétés mécaniques, les matériaux ont été caractérisés à l'état sec sur banc de traction de type Instron. Les essais ont été menés sur des éprouvettes de type H3 préparées à l'aide d'un emporte-pièce et d'une presse. La découpe des éprouvettes a été réalisée perpendiculairement au sens d'extrusion. Durant les essais de traction, les éprouvettes ont été maintenues à l'aide de mors pneumatiques Instron 2712-04x avec des supports échantillons conçus spécifiquement pour le projet. En effet, avec des supports traditionnels, il n'a pas été possible de caractériser les échantillons à l'état fragile. Des supports en aluminium ont donc été développés et un système de régulation de pression dans les mors a été ajouté au montage. Une cellule de force Instron 2580 de 500 N a été utilisée. La vitesse de traverse a été réglée à 1 mm/min afin de pouvoir caractériser des échantillons fragiles. La déformation a été obtenue à l'aide du système de corrélation d'image Instron AVE 2. Le module n'a pas été suivi. Les essais de traction ont été réalisés en quintuplicat.

2.4 Techniques expérimentales de caractérisation de la plastsphère

Les échantillons de plastiques (bandes constituées de disque de 0,2 cm²) ont été placés en mésocosme au site expérimental de l'Ifremer à Saint Anne du Portzic en rade de Brest (48.358°N, 4.552°W). Des prélèvements ont été réalisés au cours de l'immersion en triplicat. Des témoins t_0 , qui n'ont pas été immergés, ont systématiquement été prélevés. Des prélèvements d'eau de mer ont également été effectués. Un volume de 250 mL a été filtré lors de chaque prélèvement sur différentes porosités (0,22 et 3 μm).

2.4.1 Microscopie électronique à balayage

Le MEB a été utilisé pour déterminer le pourcentage de recouvrement de la surface des échantillons par le biofilm au cours de la cinétique d'immersion. Afin de conserver l'intégrité du biofilm à la surface des polymères, différentes étapes de fixation, dessalage et déshydratation sont nécessaires. Dès les prélèvements réalisés, les échantillons ont été fixés dans un mélange (4 % formol/96 % eau de mer), puis dessalés par des bains successifs de PBS, puis déshydratés à l'éthanol par des dilutions successives. Les échantillons de polymères colonisés ont ensuite été placés dans une chambre de séchage Leica EM CPD300 au point critique. La métallisation des échantillons a été réalisée à l'or à l'aide d'un Blazers SCD 040. Les observations ont été faites à l'aide d'un microscope FEI Quanta 200 MK2 et du logiciel de microscopie xT. La microscopie a été réalisée au laboratoire Environnement Profond de l'Ifremer. Le recouvrement des échantillons a été évalué à partir des clichés MEB avec le logiciel Compte pixels développé par B. Forest du laboratoire CSM de l'Ifremer.

2.4.2 Étude de la biodiversité par une approche de metabarcoding

2.4.2.1 Méthode d'extraction de l'ADNg

Plusieurs protocoles d'extraction basés sur différentes méthodes de lyse ont été utilisés afin de définir la méthode qui aboutit à la biodiversité la plus exhaustive des échantillons. Lors de chaque extraction, des contrôles négatifs, correspondant au blanc ont systématiquement été réalisés. Les caractéristiques des protocoles sont synthétisées dans le tableau 2.3.

Méthode d'extraction	Type de méthode	Lyse	Purification	Référence
Sucrose	Classique	Enzymatique/chimique	Extraction par solvant/précipitation	[63]
Sucrose (+ billes de Zirconium)	Classique	Enzymatique/chimique/mécanique	Extraction par solvant/précipitation	[63]
Sucrose (+ billes de verre)	Classique	Enzymatique/chimique/mécanique	Extraction par solvant/précipitation	[63]
CTAB	Classique	Enzymatique/chimique	Extraction par solvant/précipitation	[163, 164]
NucliSENS	Kit	Chimique/mécanique	Chromatographie	
PowerWater	Kit	Chimique/mécanique	Chromatographie	
PowerBiofilm	Kit	Chimique/mécanique	Chromatographie	[165, 166]

Tableau 2.3 – Méthodes d'extraction utilisées

2.4.2.2 Amplification et séquençage

Afin d'identifier les communautés présentes sur les matériaux, une approche par metabarcoding a été utilisée. Le séquençage haut-débit (NGS) de l'ADN ainsi que les librairies ont été effectués par deux plateformes séquençage : le GeT-PlaGe (GeT) à Toulouse et le Genomer à Roscoff sur des séquenceurs Illumina MiSeq. Les régions variables du gène de l'ADN 16S V3-V4 ont été amplifiées par PCR à partir des ADNg extraits. Pour l'expérimentation n° 1 et 2 (tableau 2.4) l'amplification et la quantification ont été effectuées au laboratoire. La quantification a été réalisée par fluorescence à l'aide de l'Invitrogen Qubit 4. Le séquençage a ensuite été effectué à la plateforme de GeT avec une chimie de 2x250 pb avec le couple d'amorce PCR : PCR1F460/R460. Pour l'expérimentation n° 3, l'amplification, la quantification via le Qubit et le séquençage ont été réalisés à la plateforme Genomer. Une chimie 2x300 pb été utilisée lors du séquençage avec le couple d'amorce PCR : PCR341/F805. Les données obtenues lors du séquençage (fichiers *fastQ*) ont ensuite été analysées.

n° expérimentation	Date	Objectifs
1	Août 2017	Détermination du protocole d'extraction
2	Novembre 2017	Détermination du protocole d'extraction
3	Mai et novembre 2018	Cinétique de colonisation Influence de la nature du polymère Influence du vieillissement Influence de la saisonnalité

Tableau 2.4 – Récapitulatif des différentes expérimentations

2.4.2.2.1 Traitement des données L'analyse des données a été réalisée sous SAMBA (Standardized and Automatized MetaBarcoding Analysis), un outil d'analyse des données automatisé développé par la Cellule Bioinformatique de l'Ifremer (SeBiMER). L'ensemble des commandes pour effectuer le traitement des données a été réalisé sur un émulateur Linux pour Windows : MobaXterm. Les scripts de commande ont été exécutés par DATARMOR, un supercalculateur informatique mis à disposition par Le Pôle de Calcul et de Données pour la Mer (PCDM) de l'Ifremer. L'outil d'analyse SAMBA est basé sur l'utilisation du gestionnaire de Workflow Nextflow. Il repose sur l'utilisation de différents outils, et réalise l'assignation taxonomique à partir de la base de données SILVA v132. Cet outil comporte un traitement bioinformatique qui inclut le contrôle de la qualité des séquences et l'assignation taxonomique, puis un traitement biostatistique. Les différentes étapes du traitement des données sont présentées sur la figure 2.2.

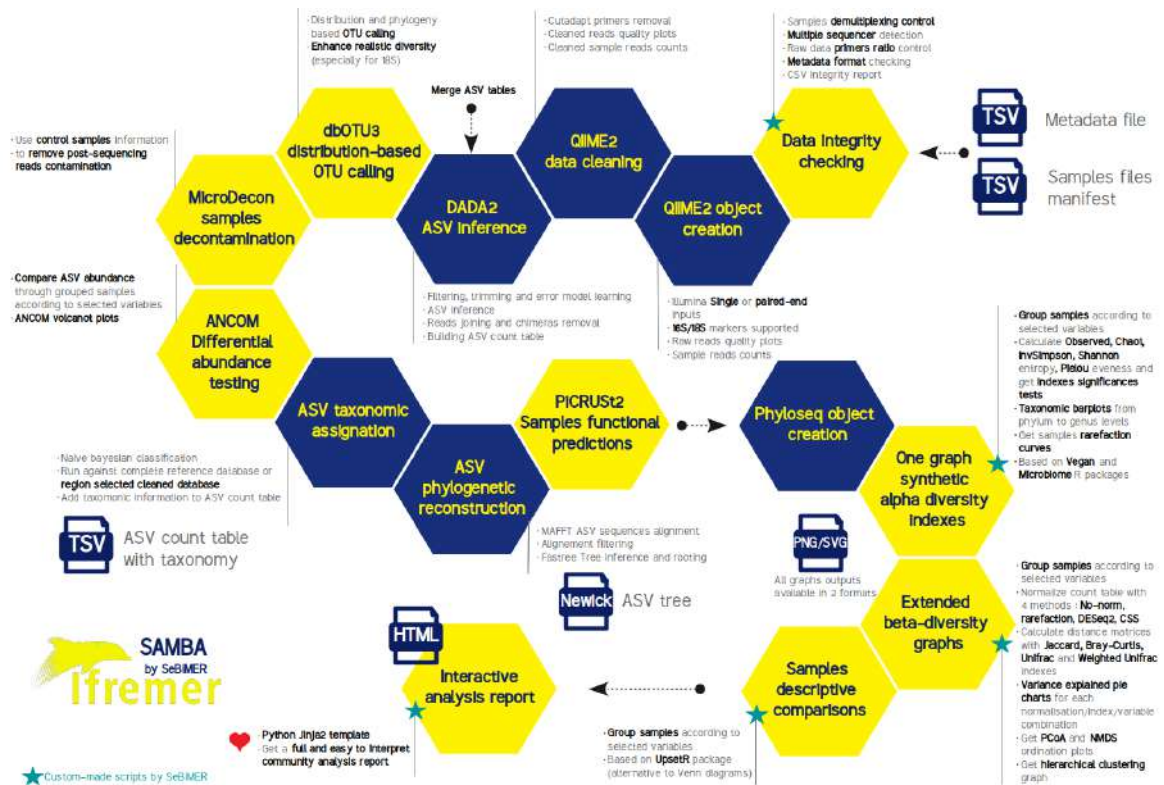


FIGURE 2.2 – Les différentes étapes du traitement des données sous SAMBA

2.4.2.2.2 Traitement bio-informatique A travers le traitement bio-informatique, il s'agit de vérifier et nettoyer les données. A la fin de cette partie, chaque séquence conservée est affiliée à un ASV (Amplicon Sequence Variant). Chaque ASV est ensuite assigné taxonomiquement grâce à la base de donnée Silva. Les ASVs provenant de contamination ont été retirés à l'aide de l'outil MicroDecon sur R (v3.6.3).

2.4.2.2.3 Traitement bio-statistique La seconde partie est le traitement biostatistique où il s'agit de d'examiner la diversité intra-spécifique (α diversité) et inter-spécifique (β diversité). L' α -diversité analyse la diversité intra-spécifique de chaque échantillon grâce à plusieurs indices. L'inverse de Simpson, l'indice de Shannon et l'indice d'équité de Pielou ont été utilisés.

- L'inverse de Simpson représente la probabilité que deux individus ou séquences sélectionnés au hasard soit d'une espèce différente. L'indice est compris entre 0 et $+\infty$. Plus cet indice est élevé et plus il y a une grande diversité. C'est un indice sensible aux variations d'importance des espèces les plus abondantes.
- L'indice de Shannon exprime la diversité en prenant en compte le nombre d'espèces (richesse) et la distribution (équité). Si l'indice est élevé, la diversité et l'équité sont importantes.

- L'indice d'équitabilité de Pielou mesure la répartition des individus au sein des espèces, indépendamment de la richesse spécifique. Il traduit la qualité d'organisation au sein d'une communauté. S'il n'y a pas d'équitabilité, il vaut zéro (une seule espèce présente), s'il y a équitabilité dans la répartition des espèces au sein d'un échantillon, il vaut 1 (toutes les espèces présentent la même abondance).

Pour chaque indice, une ANOVA a été réalisée pour chacune des variables inscrites dans le fichier metadata.

La β -**diversité** analyse la diversité inter-spécifique entre les échantillons. Un paramètre de l'expérimentation est pris comme variable et les échantillons comparés entre eux. Les données ont au préalable été normalisées par la méthode CSS (Cumulative Sum Scaling) qui permet de donner plus de poids aux espèces rares mais biaise négativement les espèces les plus abondantes. La diversité peut être évaluée à l'aide de plusieurs indices permettant d'examiner soit la diversité inter-spécifique ou la diversité phylogénétique. La méthode wUniFrac (unifrac pondéré) a été utilisée, c'est une mesure quantitative qui intègre la phylogénie des ASV. Cela pondère la longueur des branches par l'abondance des ASV lorsqu'une branche n'est pas unique et est partagée entre les échantillons. Cet indice se calcule en valeurs absolues.

Chapitre 3

Conséquences du vieillissement sur les propriétés du PA6



FIGURE 3.1 – Cliché d'un filet de pêche en polyamide

Introduction

Le polyamide 6 est un matériau utilisé dans des applications maritimes telles que les filets de pêche (figure 3.1). Cependant, ce matériau est peu retrouvé dans les différentes campagnes d'échantillonnages de microplastiques quels que soient les compartiments de l'écosystème étudiés. L'hypothèse que ce matériau se dégrade peut alors être formulée. Ceci pourrait être lié à sa dégradation, celle-ci conduisant à la formation de microplastiques puis de nanoplastiques. L'état de l'art a permis de mettre en évidence une dégradation du polyamide par des processus de thermo- et photo-oxydation par réaction

de l'oxygène avec la chaîne carbonée. Une dégradation hydrolytique des fonctions amides a également été mise en évidence. Ces processus peuvent engendrer des modifications des propriétés physico-chimiques et notamment mécaniques. Ces dernières conduisent à une fragilisation du matériau qui passe d'un comportement ductile à fragile à partir d'un certain niveau de dégradation.

Plusieurs questions se posent : à quelle vitesse se dégrade les matériaux en milieu marin? Quel est le processus prédominant? Quel paramètre est adapté pour caractériser la fragilisation ainsi que la capacité à fragmenter du matériau? Est-il possible de définir un critère à partir duquel se forment les microplastiques? Quel est le mode de fragmentation du matériau : s'érode-t-il graduellement, ou bien se fragmente-t-il progressivement en morceaux de taille homogène?

Afin de répondre à ces différentes interrogations, la dégradation abiotique du polyamide 6 par processus chimique a été étudiée dans des conditions accélérées et contrôlées. Le matériau a été vieilli dans différents environnements puis caractérisé afin de suivre l'évolution des propriétés physico-chimiques et mécaniques. Les résultats obtenus sur le vieillissement du polyamide 6 dans les différents environnements (en eau en présence et absence d'oxygène et en air) sont présentés dans ce chapitre, puis discutés dans le Chapitre 4 et le Chapitre 5 autour de plusieurs axes :

- la modélisation de la réaction d'hydrolyse
- l'impact de l'oxygène sur le vieillissement en eau
- la définition du paramètre qui décrit la transition ductile-fragile
- la prédiction de la durée de vie
- la fragmentation des polymères

Le matériau a été vieilli dans différents environnements, de façon à découpler les mécanismes impliqués dans la dégradation en milieu marin. L'interaction entre les mécanismes a également été investiguée. Les évolutions de propriétés physico-chimiques et mécaniques ont été caractérisées par différentes techniques : gravimétrie, spectroscopie infrarouge (FTIR), chromatographie d'exclusion stérique (SEC), calorimétrie différentielle à balayage (DSC), diffraction des rayons X (DRX) aux petits angles (SAXS) et aux grands angles (WAXS) et pour finir mécaniquement en traction uni-axiale.

3.1 Hydrolyse pure du polyamide 6

Nous nous sommes d'abord intéressés à l'impact d'une dégradation en eau sans oxygène (purement hydrolytique) sur des films de polyamide 6 de 250 μm d'épaisseur. Les vieillissements ont été menés à des températures comprises entre 80 et 140 °C, sur différentes durées, allant jusqu'à 700 jours à 80 °C. Dans un premier temps, les résultats sur les essais réalisés à une température de vieillissement de 120 °C sont présentés. L'influence de la température de vieillissement est traitée dans un second temps.

3.1.1 Évolution de la masse

L'interaction de l'eau avec le matériau a été caractérisée par des pesées successives au cours du temps. Plusieurs grandeurs, précédemment définies dans le Chapitre 2 (2.3.1) ont été considérées. Tout d'abord, le "mass changes" qui quantifie l'évolution globale de la masse de l'échantillon. Ensuite, le "mass loss" qui caractérise la quantité d'échantillon perdue. Enfin, le "water content" qui évalue la quantité d'eau absorbée par le matériau. Une augmentation de la masse du matériau est mise en avant (figure 3.2.a). Le matériau absorbe plus de 10 % en masse après un jour de vieillissement puis sa masse diminue au cours du temps. Quant à la quantité d'eau, elle augmente rapidement de 0 à 12 % dans les premiers instants (figure 3.2.b), puis continue d'augmenter plus lentement.

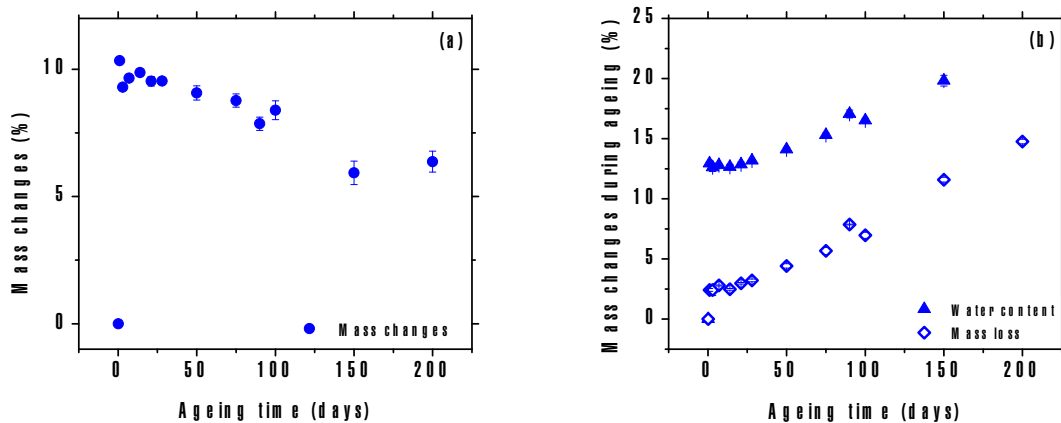


FIGURE 3.2 – Évolution de la masse globale (a), de la quantité d'eau dans le matériau et de la perte de masse (b) au cours de l'hydrolyse pure à 120 °C

Cette absorption rapide est induite par l'interaction de l'eau avec les fonctions amides de la phase amorphe, qui conduit à une saturation en eau du matériau. En effet, pour une température de 80 °C, le coefficient de diffusion de l'eau est évalué à $1,7 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ [167]. À cette température, le temps pour atteindre la saturation est inférieur à une minute pour l'épaisseur considérée ici (250 μm). Pour des températures plus

élevées, la diffusion est encore plus rapide. L'augmentation de la quantité d'eau pourrait être attribuée à la formation de fonctions polaires au cours de l'hydrolyse, ce qui augmenterait l'interaction entre l'eau et le polyamide. Le PA6 subit également, au cours de l'hydrolyse, une perte de masse (figure 3.2.b). Une perte rapide de 2,5 % est observée après un jour de vieillissement. Celle-ci peut être attribuée au départ de petites chaînes libres initialement présentes au sein de l'échantillon. Puis la masse de l'échantillon continue de diminuer. Ce phénomène peut être attribué à la perte de petites chaînes formées au cours de la dégradation.

3.1.2 Structure chimique

L'évolution de la structure chimique a ensuite été suivie au cours du vieillissement par spectroscopie FTIR (figure 3.3). L'attribution des principales bandes est disponible dans le tableau 3.1 [168]. Les spectres mettent en avant, d'une part, une diminution de l'absorbance pour la bande à 3292 cm^{-1} , ainsi que pour les bandes amides I (1634 cm^{-1}) et amides II (1538 cm^{-1}). La diminution de l'absorbance de ces bandes, traduit une consommation des fonctions amides de la phase amorphe par hydrolyse. D'autre part, il est observé une diminution de l'absorbance de la bande à 2926 cm^{-1} qui se scinde en deux pics à 2932 et 2916 cm^{-1} , la bande à 2856 cm^{-1} se retrouve également scindée en deux pics à 2869 et 2850 cm^{-1} . Ces observations mettent en évidence une augmentation de la phase cristalline α (augmentation significative de l'absorbance à 2916 et 2869 cm^{-1} , zoom sur la figure 3.3) au détriment de la phase amorphe. Pour finir, la diminution de l'absorbance de la bande à 1734 cm^{-1} indique une hydrolyse des fonctions imides présentes initialement. D'après la littérature, des produits de dégradation sont formés au cours de l'hydrolyse (acide carboxylique et amine). Ces produits ne sont cependant pas mis en évidence expérimentalement.

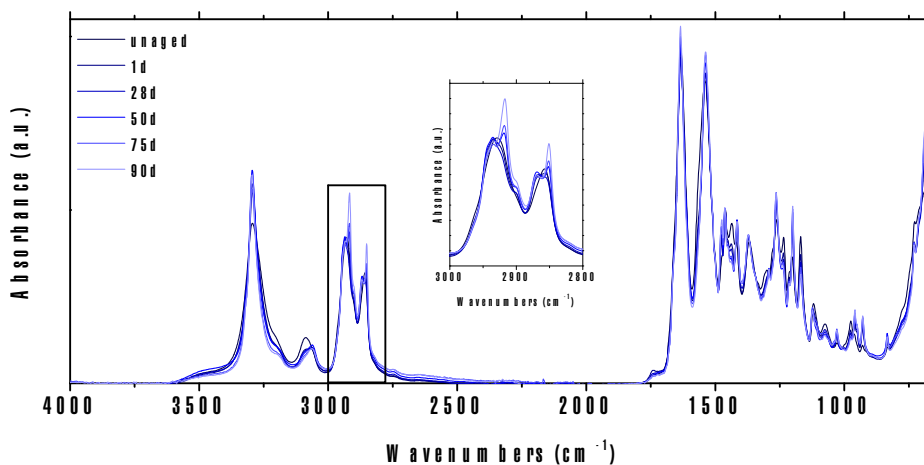


FIGURE 3.3 – Spectres FTIR au cours de l'hydrolyse pure à $120\text{ }^{\circ}\text{C}$

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Attribution
3292	élongation N-H
2932 / 2926	élongation asymétrique CH ₂
2916	élongation asymétrique CH ₂ (phase cristalline α)
2869	élongation symétrique CH ₂ (phase cristalline α)
2856 / 2850	élongation symétrique CH ₂
1734	élongation C=O imide
1634	élongation C=O (amide I)
1538	déformation N-H (amide II)

Tableau 3.1 – Tableau des attributions des bandes FTIR du PA6 [168]

3.1.3 Longueur des chaînes

La longueur des chaînes a été utilisée comme paramètre de suivi de la dégradation. Les courbes de SEC (figure 3.4.a) se décalent vers les hauts volumes d'éluion, ce qui se traduit par une diminution de la masse molaire moyenne (figure 3.4.b). En effet, M_n chute de 52 kg/mol, initialement, à 7 kg/mol après 200 jours de vieillissement à 120 °C. Les chromatogrammes (figure 3.4.a) ne présentent pas de modification de leur forme ce qui caractérise une stabilité de l'indice de polydispersité (PDI) (figure 3.4.b). Ces résultats mettent donc en avant un processus de coupure de chaîne au sein du matériau.

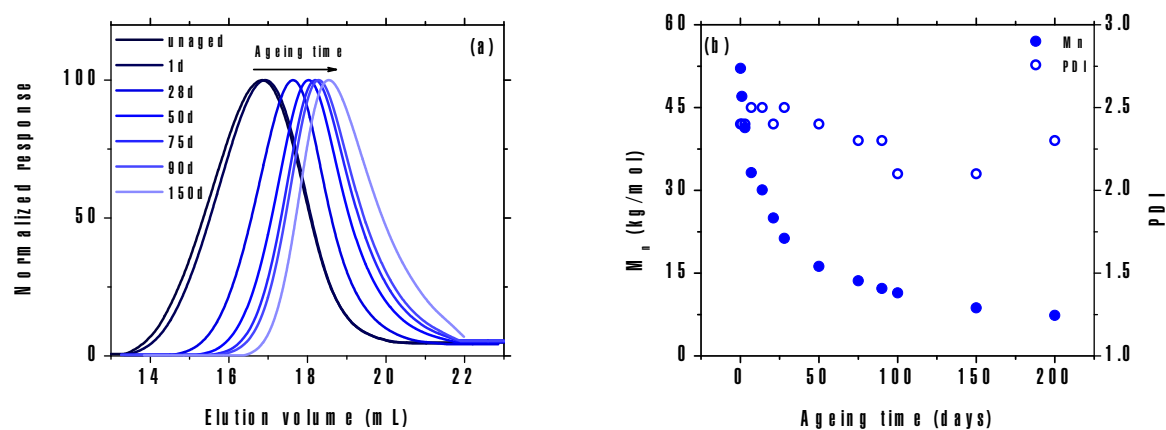


FIGURE 3.4 – Chromatogrammes (a) et évolution de la masse molaire moyenne et de l'indice de polydispersité (b) au cours de l'hydrolyse pure à 120 °C

3.1.4 Taux de cristallinité

Les résultats précédents font état de modifications induites par l'hydrolyse de fonctions amides au sein de la phase amorphe. Nous nous sommes également intéressés à caractériser la phase cristalline par calorimétrie différentielle à balayage (DSC). Les thermogrammes obtenus (figure 3.5.a) montrent une évolution dans la zone de fusion des cristallites (de 200 à 250 °C). Une augmentation de l'enthalpie de fusion est observée, ce qui implique une augmentation du taux de cristallinité (figure 3.5.b). Ce taux augmente brusquement de 20 %, initialement, à 32 % après un jour de vieillissement. Ensuite, la quantité de cristallite continue de croître pour atteindre 53 % après 200 jours d'hydrolyse. Cette augmentation est induite par le phénomène de chimicristallisation [169]. Les coupures de chaîne diminuent la longueur des macromolécules et libèrent des segments de petites tailles très mobiles qui vont pouvoir migrer vers les phases cristallines et les épaissir. Une augmentation de la température de fusion est également observée sur les thermogrammes (figure 3.5.a). Cette observation caractérise un épaississement des lamelles cristallines. En effet, plus l'épaisseur des lamelles augmente et plus l'énergie nécessaire à leur fusion est importante.

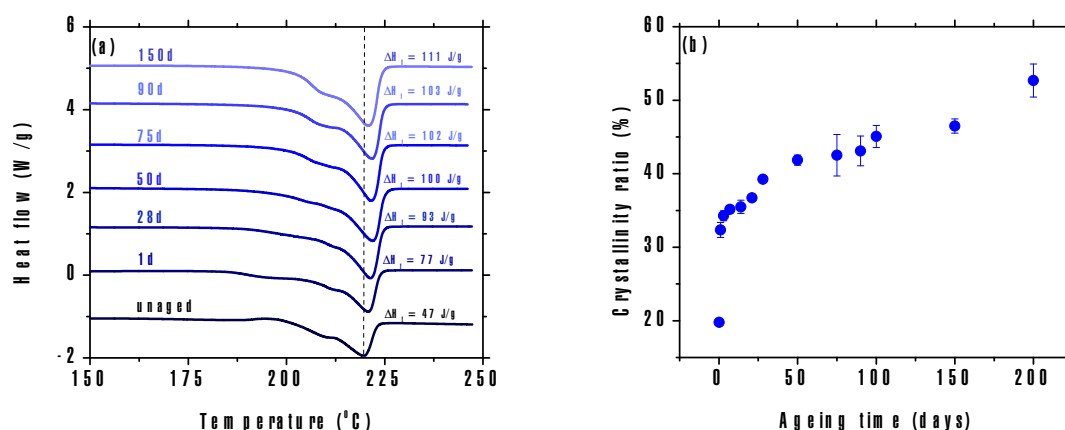


FIGURE 3.5 – Thermogrammes (a) et évolution du taux de cristallinité (b) au cours de l'hydrolyse pure à 120 °C

3.1.5 Lamelles cristallines

La diffraction des rayons X (DRX) a été utilisée afin d'étudier finement l'épaisseur des phases ainsi que la nature des phases et formes cristallines. Le tableau 3.2 synthétise les attributions des différents pics [170]. Tout d'abord, les diffractogrammes WAXS (figure 3.6.a) mettent en avant une rapide diminution du pic à 11,1 ° et une quasi-disparition des pics à 21,7 et 22,3 ° après un jour de vieillissement. L'évolution de ces pics témoigne d'une forte baisse de la phase cristalline γ qui diminue de 12,6 %, initialement,

à 3,0 % (figure 3.6.b). La fraction volumique des phases a été obtenue par déconvolution des diffractogrammes à l'aide du logiciel Fityk®. Ensuite, une large augmentation des pics à 20,4 et 24,3 ° met en évidence une augmentation de la phase cristalline α . Cette dernière augmente de 16,4 %, initialement, à 40,2 % après un jour de vieillissement et continue de croître. Enfin, un affaissement des diffractogrammes est observé et témoigne d'une diminution de la phase amorphe. Initialement, la fraction de cette dernière est de 70,6 % et atteint 56,8 % après un jour de vieillissement.

Dès les premiers instants de vieillissement, il est observé une conversion de phase cristalline : $\gamma \rightarrow \alpha$, due à une instabilité thermique de la phase γ . Il est également caractérisé une conversion d'une partie de la phase amorphe en phase cristalline : amorphe $\rightarrow \alpha$. Après un jour de vieillissement, il est uniquement noté une conversion de la phase amorphe vers la phase cristalline : amorphe $\rightarrow \alpha$, qui peut être attribuée au phénomène de chimicristallisation. Ce résultat est en accord avec l'augmentation du taux de cristallinité observée en DSC (figure 3.5.b).

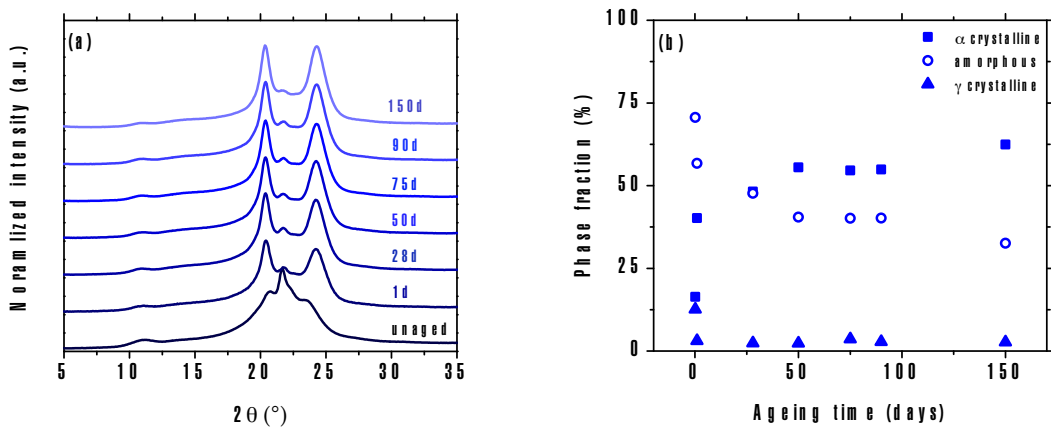


FIGURE 3.6 – Diffractogrammes WAXS (a) et évolution de la nature des phases et formes cristallines (b) au cours de l'hydrolyse pure à 120 °C

2θ (°)	Attribution
11,1 / 21,7 / 22,3	phase cristalline γ
20,1	phase amorphe
20,4 / 24,3	phase cristalline α

Tableau 3.2 – Tableau des attributions des pics DRX du PA6 [170]

En SAXS, une augmentation de la longue période l_p est visible par une diminution du vecteur d'onde correspondant à l'intensité maximale q_{max} (figure 3.7.a). De 0 à 28 jours de vieillissement, l_p augmente de 8,5 à 8,8 nm, l'épaisseur des lamelles cristallines l_c augmente de 1,6 à 3,1 nm de par le phénomène de chimicristallisation et l'épaisseur des lamelles amorphes l_a diminue de 6,9 à 5,7 nm. À partir de 50 jours, il n'est plus possible de déterminer l_p . En effet, il est observé une augmentation de l'intensité à très faibles q , ce qui empêche la détermination de q_{max} . Cette augmentation peut être attribuée à un phénomène de cavitation au sein du matériau [171, 172]. Lorsque les cavités apparaissent, l'intensité augmente du fait du contraste entre la densité électronique du vide et de l'environnement.

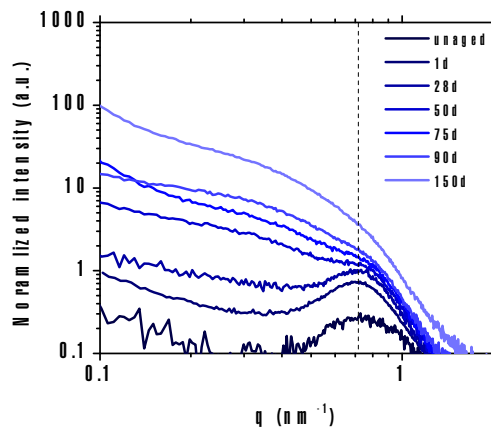


FIGURE 3.7 – Diffractogrammes SAXS au cours de l'hydrolyse pure à 120 °C

3.1.6 Propriétés mécaniques en traction

Le comportement mécanique des échantillons au cours de la dégradation a été étudié en traction. Les vieillissements ont été menés jusqu'à de forts niveaux de dégradation afin de se rapprocher des conditions dans lesquelles se trouvent les matériaux après plusieurs décennies d'exposition au milieu marin. Les vieillissements ont été menés jusqu'à l'absence totale de tenue mécanique.

Les courbes conventionnelles contrainte-déformation sont représentées jusqu'à la striction du matériau (figure 3.8). Une modification de l'allure des courbes de traction est mise en avant avec une rupture de plus en plus rapide. Le PA6 possède initialement un domaine ductile jusqu'à sa déformation au seuil de 4 % et une contrainte au seuil de 70 MPa. Ensuite, il possède un domaine plastique jusqu'à sa rupture autour de 370 %. Sur les courbes de traction (figure 3.8), une fragilisation est observée, avec dans les premiers temps de vieillissement, une diminution de l'allongement à la rupture (de 370 %, initialement, à 30 % après 3 jours) sans modification de la contrainte maximale (figure 3.9).

Malgré une augmentation du taux de cristallinité, la contrainte au seuil ne varie pas. Après 50 jours d'hydrolyse, la diminution de l'allongement à la rupture s'accompagne d'une diminution de la contrainte maximale. Le PA6 change de mode de rupture, initialement ductile, il devient fragile. Ce changement est caractérisé par la disparition du seuil plastique (figure 3.8). Cette transition ductile-fragile pourrait potentiellement correspondre au début de la formation des microplastiques par fragmentation.

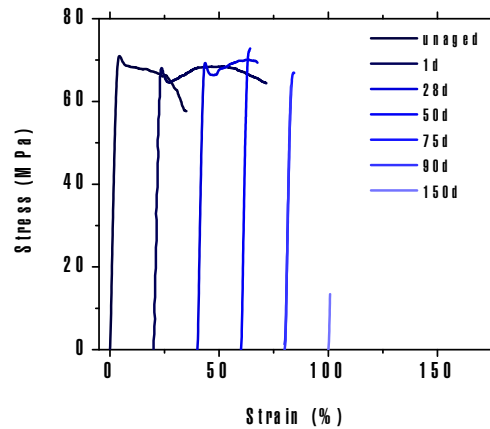


FIGURE 3.8 – Courbes de traction au cours de l'hydrolyse pure à 120 °C

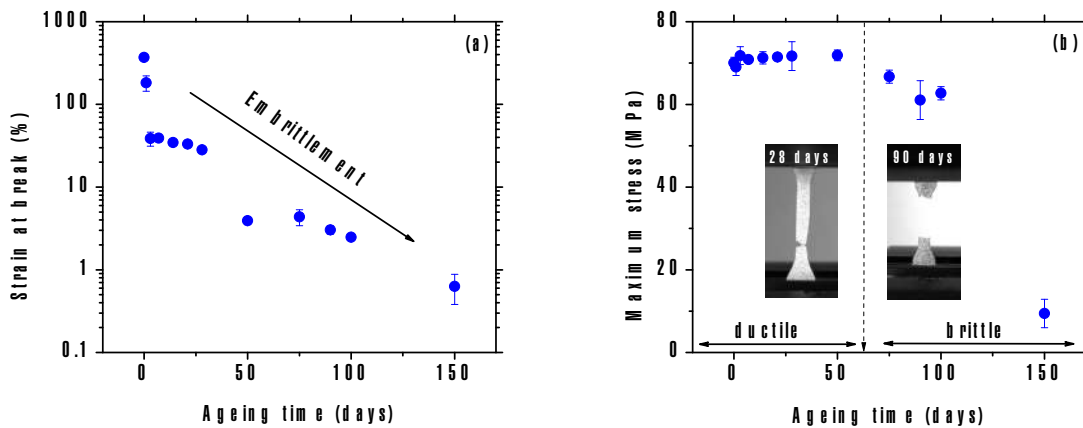


FIGURE 3.9 – Évolution de la déformation à la rupture (a) et de la contrainte maximale (b) au cours de l'hydrolyse pure à 120 °C

3.1.7 Influence de la température de vieillissement

L'impact de la température de vieillissement sur le processus de dégradation a été étudié afin de s'assurer de l'uniformité du comportement quelle que soit la température. Ces résultats serviront également à définir des coefficients d'accélération. Des vieillissements ont été menés à des températures de 80, 100, 130 et 140 °C. Les résultats

obtenus sont comparés à ceux obtenus à 120 °C, présentés précédemment. En gravimétrie, la figure 3.10 met en avant des comportements similaires à ceux obtenus à 120 °C, pour des températures supérieures ou égales à 100 °C. Il est clairement mis en évidence une accélération de la cinétique avec la température. Il est à noter que les résultats obtenus à 80 °C ne font pas apparaître de modifications notables en gravimétrie jusqu'à 700 jours de vieillissement.

La masse molaire moyenne, le taux de cristallinité et les propriétés mécaniques en traction sont présentés sur la figure 3.11. Le comportement observé pour chaque paramètre est similaire quelle que soit la température de vieillissement. La température impacte donc uniquement la cinétique d'hydrolyse. Par ailleurs, l'augmentation brutale du taux de cristallinité observée à 120 °C est également observée aux autres températures et semble être fonction de cette dernière. Ce point sera évoqué dans le Chapitre 4 (4.1.1).

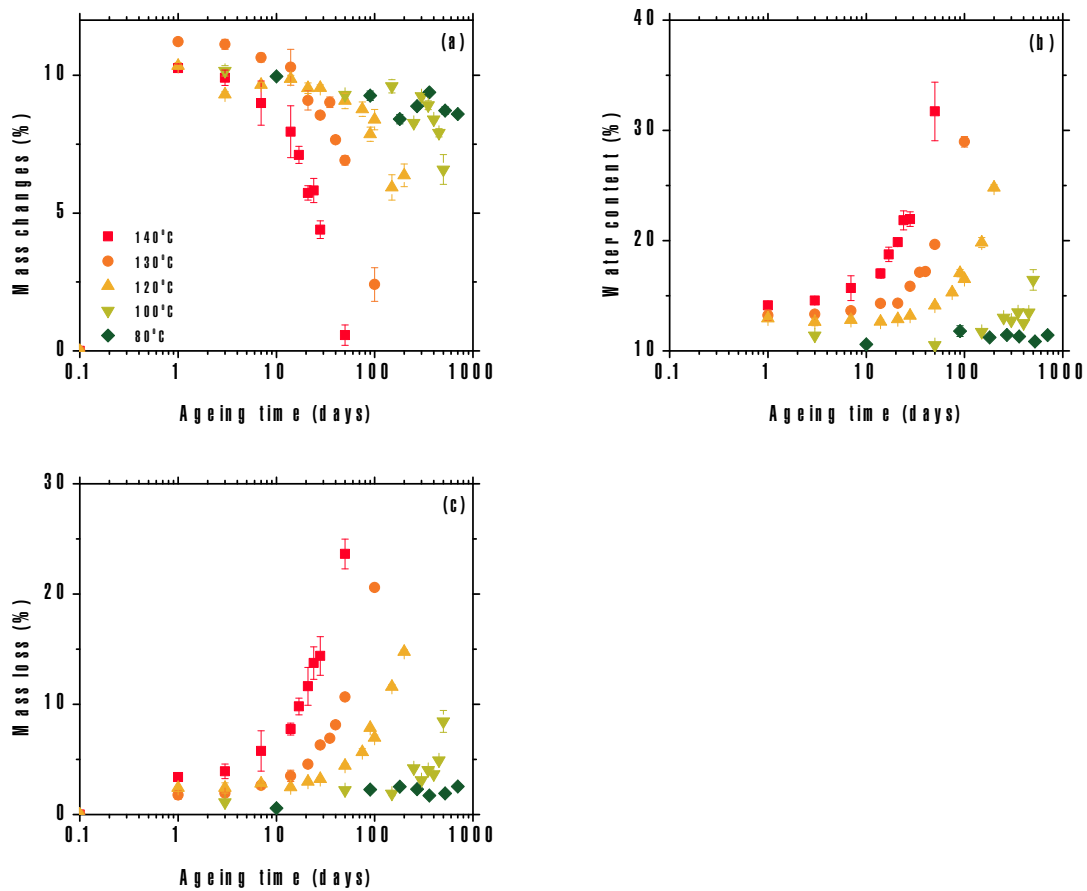


FIGURE 3.10 – Influence de la température de vieillissement sur l'évolution de la masse globale (a), de la quantité d'eau dans le matériau (b) et de la perte de masse (c) au cours de l'hydrolyse pure

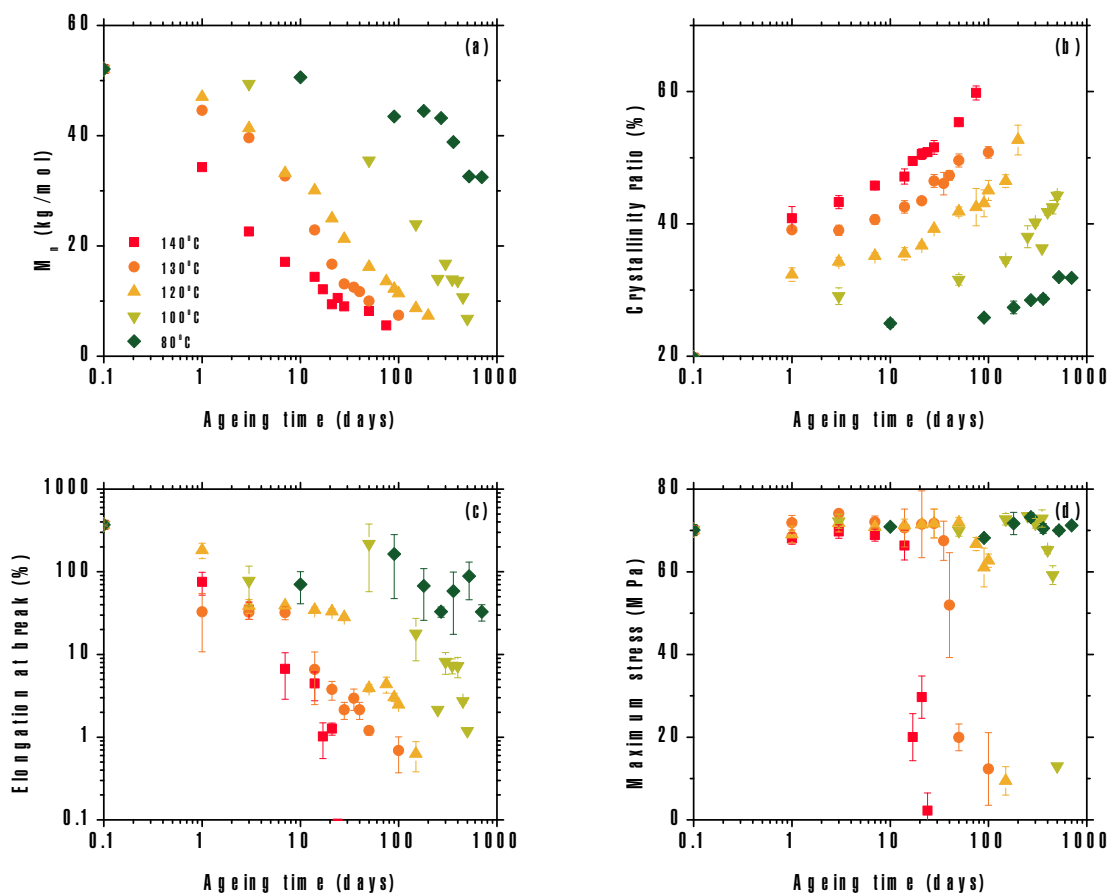


FIGURE 3.11 – Influence de la température de vieillissement sur l'évolution de la masse molaire moyenne (a), le taux de cristallinité (b), la déformation à la rupture (c) et la contrainte maximale (d) au cours de l'hydrolyse pure

Les résultats obtenus montrent que le polyamide 6 est fortement impacté par la dégradation en hydrolyse pure. L'hydrolyse des fonctions amides conduit à une fragilisation du matériau et un changement de comportement à la transition ductile-fragile. Il est alors possible de faire l'hypothèse qu'une fois le matériau devenu fragile, il puisse se fragmenter et conduire à la formation de microplastiques. En milieu marin, le polymère est également au contact de l'oxygène dissous dans l'eau ou présent dans l'air. L'impact de l'oxydation du polyamide 6 sur les propriétés physico-chimiques et mécaniques a donc été étudié. Les processus de thermo- et photo-oxydation ont été considérés.

3.2 Oxydation du polyamide 6

3.2.1 Thermo-oxydation du polyamide 6

La thermo-oxydation du polyamide 6 été étudiée via des vieillissements en air en étuve. Différentes températures, comprises entre 80 et 140 °C ont été utilisées. Au cours des essais, des prélèvements réguliers ont été effectués en fonction de la température, sur des durées allant jusqu'à 630 jours à 80 °C. Les essais ont été menés sur des échantillons de PA6 de 75 et 250 μm d'épaisseur. Dans un premier temps, sont présentés les résultats sur des vieillissements réalisés à 80 °C sur des films de 250 μm . Dans un second temps, l'influence de la température de vieillissement ainsi que de celle de l'épaisseur est traitée.

3.2.1.1 Structure chimique

Les spectres FTIR sont présentés sur la figure 3.12. L'attribution des principales bandes est disponible dans le tableau 3.1. Nous pouvons voir une diminution de l'absorbance des bandes attribuées aux fonctions amides dans la phase amorphe (3292, 1634 et 1538 cm^{-1}), et plus généralement, une diminution de la phase amorphe (2926 et 2856 cm^{-1}). Les spectres montrent l'apparition de produits de dégradation dans la zone des carbonyles (zoom sur la figure 3.12 autour de 1720 cm^{-1}). Cette bande large est une convolution de plusieurs produits (tableau 3.3) [119], formés lors de la décomposition des α -amino-hydroperoxydes. L'observation de ces composés n'est cependant pas mise en évidence, ce qui pourrait s'expliquer par leur faible stabilité.

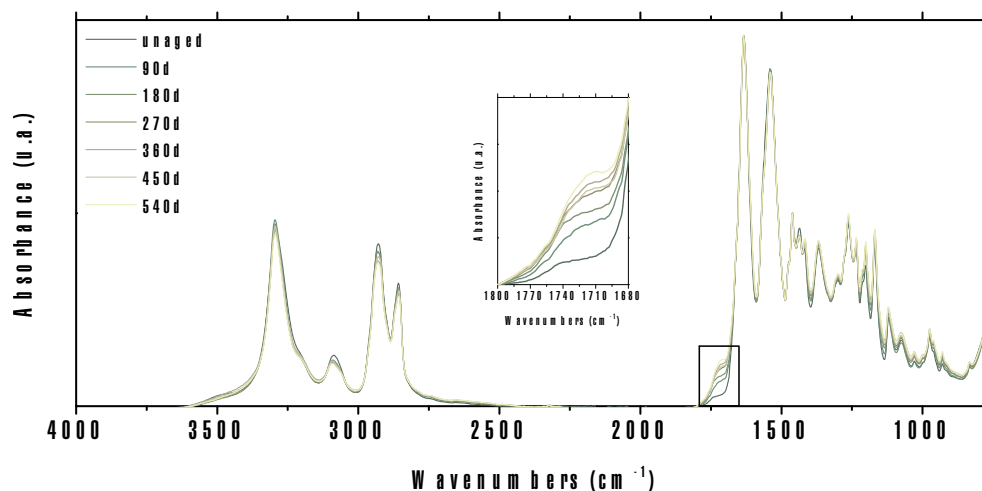


FIGURE 3.12 – Spectres FTIR au cours de la thermo-oxydation à 80 °C

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Attribution
1756	élongation C=O acide carboxylique isolé
1734	élongation C=O imide
1716	élongation C=O acide carboxylique lié (dimère)

Tableau 3.3 – Produits issus de la déconvolution de la bande à 1720 cm⁻¹ [119]

3.2.1.2 Longueur des chaînes

Les chromatogrammes (figure 3.13.a) se décalent vers les hauts volumes d'élu-tion ce qui témoigne d'une baisse de la masse molaire moyenne (figure 3.13.b). Celle-ci diminue de 52 kg/mol, initialement, à 15 kg/mol après 540 jours de vieillissement. Ces coupures de chaîne sont induites par la décomposition des α -amino-hydroperoxydes. La présence de réticulation est également mise en évidence par une augmentation de l'indice de polydispersité (PDI) (figure 3.13.b). Ces réactions peuvent être attribuées à la recombinaison de radicaux.

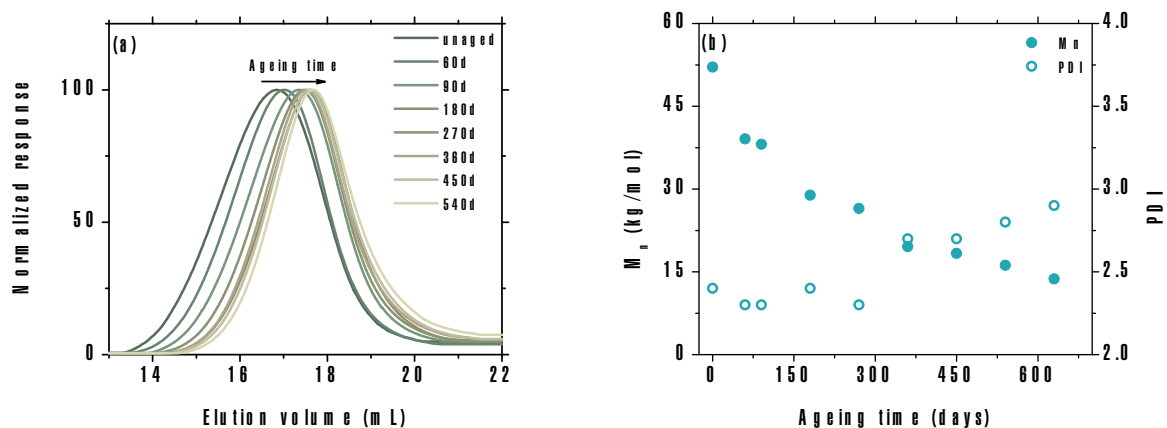


FIGURE 3.13 – Chromatogrammes (a) et évolution de la masse molaire moyenne et de l'indice de polydispersité (b) au cours de la thermo-oxydation à 80 °C

3.2.1.3 Taux de cristallinité

La phase cristalline a été caractérisée par DSC. Les thermogrammes (figure 3.14.a), montrent une augmentation du taux de cristallinité de 20 %, initialement, à 30 % après 630 jours (figure 3.14.b). Ce gain est induit par le phénomène de chimicristallisation. Une augmentation de la température de fusion est également observée (figure 3.14.a), traduisant un épaissement des lamelles cristallines.

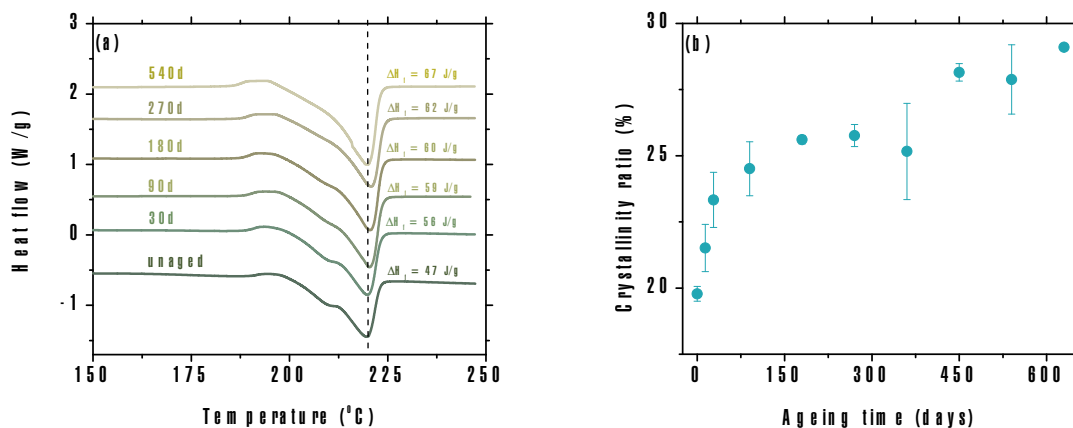


FIGURE 3.14 – Thermogrammes (a) et évolution du taux de cristallinité (b) au cours de la thermo-oxydation à 80 °C

3.2.1.4 Lamelles cristallines

L'épaisseur des lamelles au sein du matériau a été étudiée en SAXS. Les diffractogrammes (figure 3.15.a), mettent en évidence une diminution de la longue période l_p (figure 3.15.b). Après 630 jours de vieillissement, l_p varie de 8,5 nm, initialement, à 7,1 nm. L'épaisseur des couches amorphes l_a diminue également de 6,9 nm, initialement, à 5,2 nm. Quant à l'épaisseur des lamelles cristallines, l_c , elle augmente de 1,6 nm, initialement, à 1,9 nm. Cet épaissement peut être attribué au phénomène de chimicristallisation, et est en accord avec l'augmentation de la température de fusion observée sur les thermogrammes en DSC (figure 3.14.a).

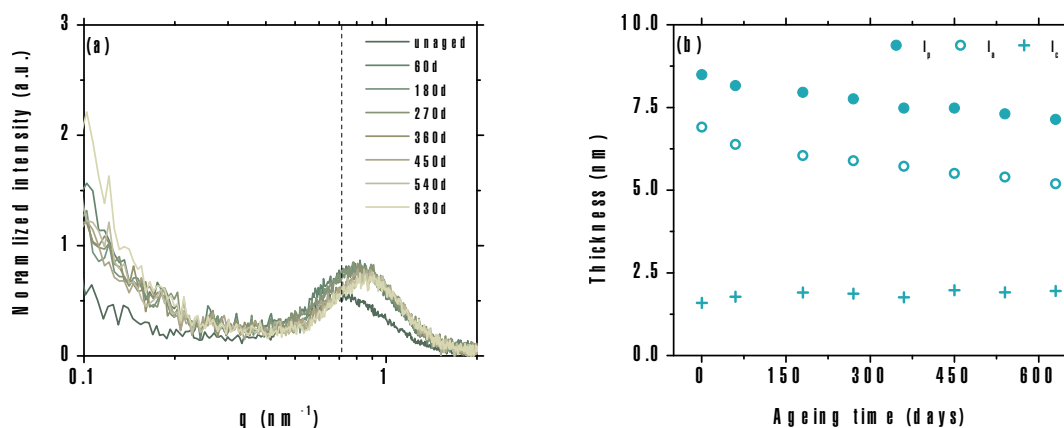


FIGURE 3.15 – Diffractogrammes SAXS (a) et évolution de l_p , l_c et l_a (b) au cours de la thermo-oxydation à 80 °C

3.2.1.5 Propriétés mécaniques en traction

En traction, une fragilisation du matériau est mise en évidence au cours du vieillissement (figure 3.16). Dès 30 jours, une diminution de l'allongement à la rupture apparaît (figure 3.17.a) et s'accompagne, à partir de 450 jours, d'une chute de la contrainte maximale (figure 3.17.b). On observe, à 450 jours, la disparition du seuil plastique, et donc la transition d'un état ductile à un état fragile.

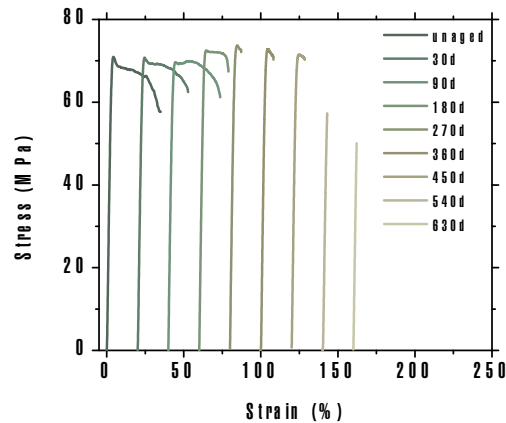


FIGURE 3.16 – Courbes de traction au cours de la thermo-oxydation à 80 °C

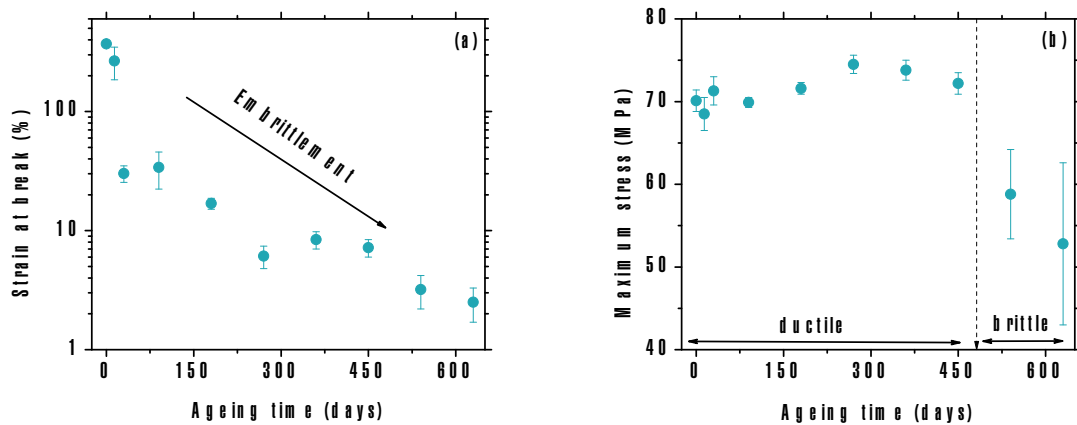


FIGURE 3.17 – Évolution de la déformation à la rupture (a) et de la contrainte maximale (b) au cours de la thermo-oxydation à 80 °C

3.2.1.6 Influence de la température de vieillissement

Des vieillissements ont été menés à 100, 120 et 140 °C sur les échantillons de PA6 de 250 μm et sont comparés à ceux réalisés à 80 °C, précédemment présentés. Dans les cas de la masse molaire moyenne et du taux de cristallinité, les comportements ob-

servés à 80 °C sont similaires à ceux aux autres températures (figure 3.18.a et .b). Il est clairement mis en évidence une augmentation de la cinétique avec la température. Par ailleurs, contrairement aux résultats obtenus en hydrolyse pure (figure 3.11.b), aucun saut du taux de cristallinité n'est observable en thermo-oxydation pour les mêmes températures considérées. Ce point sera évoqué dans le Chapitre 4. D'un point de vue mécanique en traction, une fragilisation est mise en évidence à toutes les températures de vieillissement (figure 3.18.c et .d). Cependant, la pente de la chute de la contrainte maximale est plus faible à 100, 120 et 140 °C qu'à 80 °C (figure 3.18.d). Ce comportement évoque l'hypothèse d'un phénomène de limitation de l'oxydation par la diffusion (DLO) pour les températures de 100, 120 et 140 °C [173]. C'est-à-dire que la contrainte maximale diminue jusqu'à atteindre un plateau. Dans notre cas, cette dernière décroît pour atteindre un plateau autour de 30 MPa pour ces trois températures. Il est rapporté que ce phénomène est fonction de la température ainsi que de l'épaisseur [126]. Afin de l'étudier plus en détails, des vieillissements ont donc été menés sur des films plus fins de 75 μm d'épaisseur.

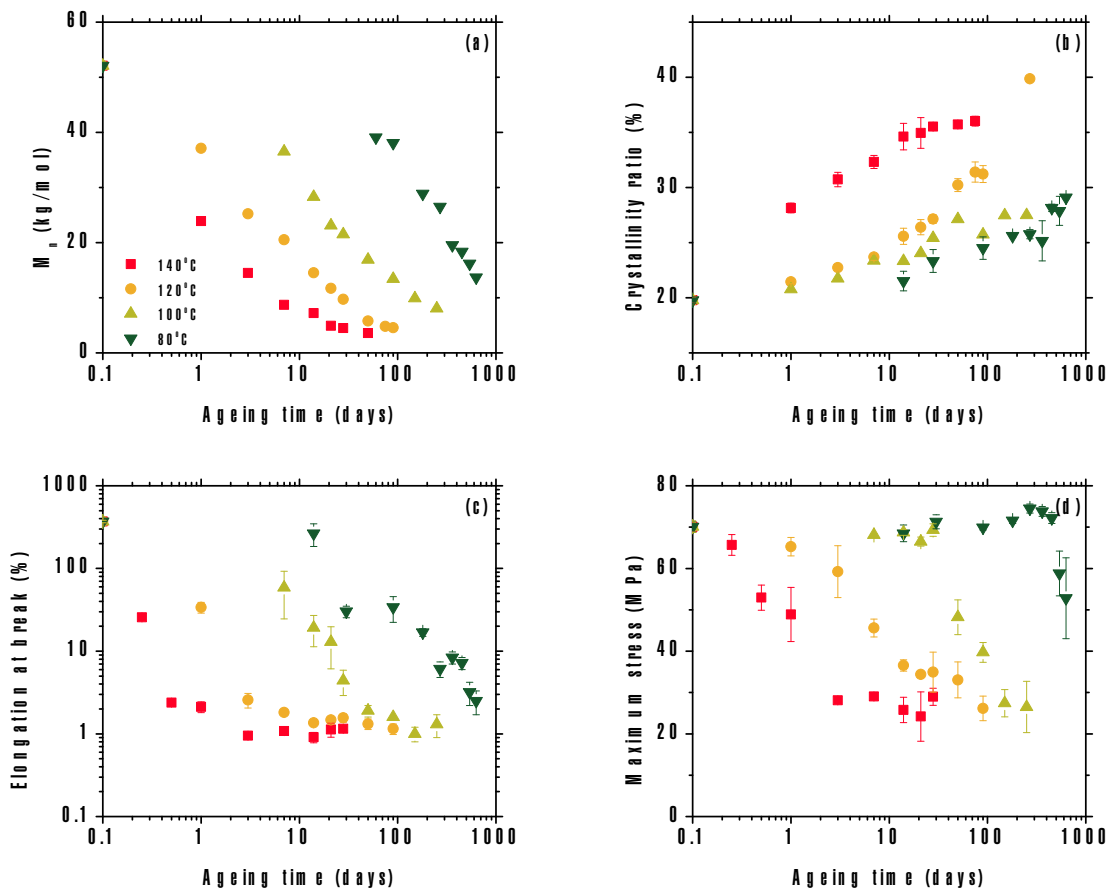


FIGURE 3.18 – Influence de la température de vieillissement sur l'évolution de la masse molaire moyenne (a), le taux de cristallinité (b), la déformation à la rupture (c) et la contrainte maximale (d) au cours de la thermo-oxydation

3.2.1.7 Influence de l'épaisseur de l'échantillon

Les résultats précédents laissent apparaître la possible présence d'un phénomène de DLO au-dessus de 100 °C. Afin de creuser cette hypothèse, les vieillissements réalisés sur les films de 75 μm ont été comparés à ceux obtenus à 250 μm . La masse molaire moyenne et le taux de cristallinité (figure 3.19.a et .b), possèdent un comportement similaire aux échantillons de 250 μm (figure 3.18.a et .b). Concernant le comportement mécanique en traction (figure 3.19.c et .d), la pente de la chute de la contrainte maximale à 100 et 120 °C est plus grande que pour l'épaisseur de 250 μm . L'hypothèse d'un phénomène de DLO au-dessus de 100 °C pour les échantillons de 250 μm est donc vérifiée.

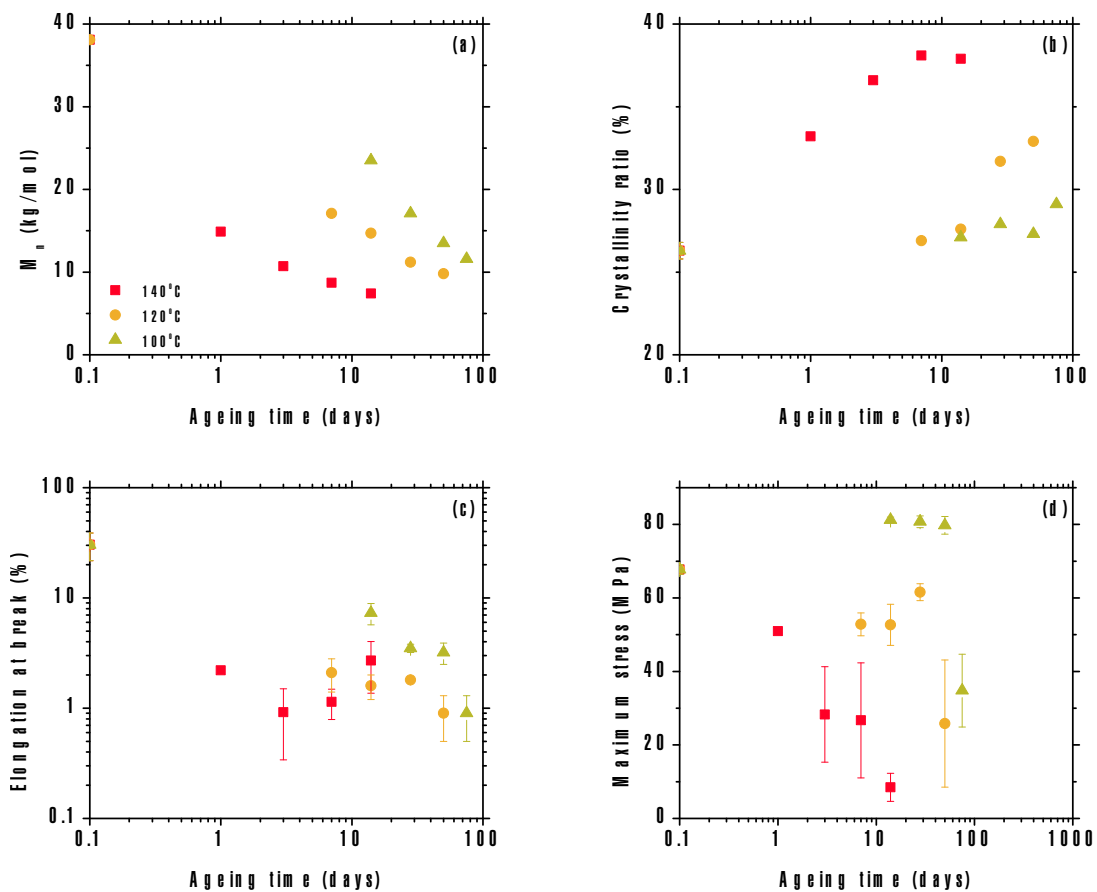


FIGURE 3.19 – Influence de la température sur l'évolution de la masse molaire moyenne (a), le taux de cristallinité (b), la déformation à la rupture (c) et la contrainte maximale (d) au cours de la thermo-oxydation du PA6 de 75 μm

Les résultats ont montré que le polyamide 6 est fortement impacté par la thermo-oxydation. Le vieillissement conduit à une fragilisation du matériau ainsi qu'une transition ductile-fragile à partir d'un certain niveau de dégradation.

3.2.2 Photo-oxydation du polyamide 6

En milieu marin, les échantillons sont également exposés au rayonnement UV. Le vieillissement photo-oxydatif des échantillons a donc été étudié afin d'analyser son impact sur les propriétés physico-chimiques et mécaniques. Des films de PA6 de 75 et 250 μm ont été photo-oxydés en air. Dans un premier temps, sont présentés les résultats concernant les échantillons de 250 μm , suivis de ceux obtenus pour une épaisseur de 75 μm .

3.2.2.1 Structure chimique

L'attribution des principales bandes en spectroscopie FTIR est disponible dans le tableau 3.1. Les spectres (figure 3.20), montrent une diminution de la phase amorphe (3292, 2926, 2856, 1634 et 1538 cm^{-1}). Nous pouvons également observer l'apparition de produits de dégradation dans la zone des carbonyles, identifiés après déconvolution (tableau 3.4). Ces produits peuvent être issus de la décomposition des α -amino-hydroperoxydes, composés observés à 3500 cm^{-1} (figure 3.20), ainsi que des réactions de Norrish.

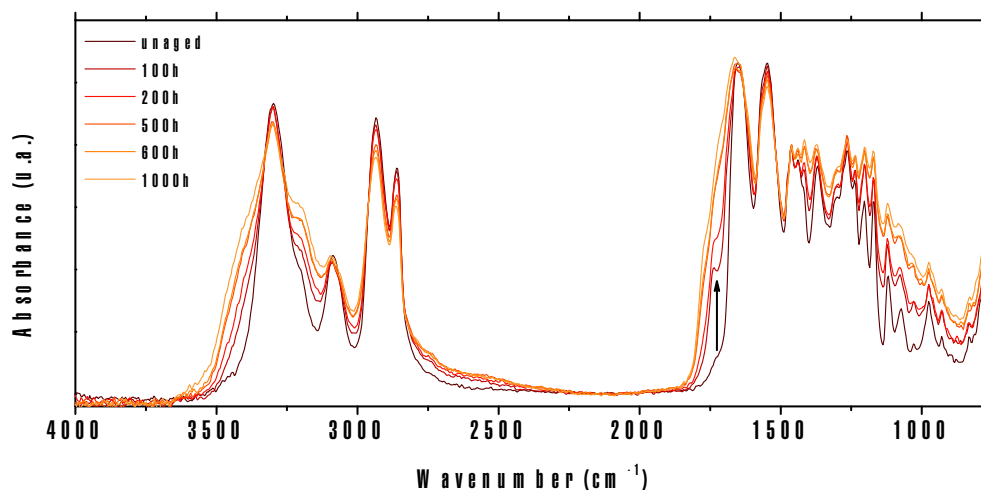


FIGURE 3.20 – Spectres FTIR au cours de la photo-oxydation

Nombre d'onde (cm^{-1})	Attribution
1780	élongation C=O ester
1734	élongation C=O imide
1692	élongation C=O imide

Tableau 3.4 – Produits issus de la déconvolution de la bande à 1720 cm^{-1}

Pour rappel, les α -amino-hydroperoxydes n'avaient pas été observés en thermo-oxydation mais le sont ici. En se basant sur l'augmentation de l'absorbance dans la zone des carbonyles, les niveaux de dégradation atteints ici en photo-oxydation sont bien plus importants qu'en thermo-oxydation (figure 3.12). Cette observation pourrait expliquer l'observation de ces composés dans le cas présent. La présence d'acide carboxylique n'est pas clairement mise en évidence comme en thermo-oxydation mais, la convolution des bandes dans cette zone rend difficile l'interprétation des spectres. Nous retiendrons que les imides sont les composés majoritairement formés comme en thermo-oxydation.

3.2.2.2 Longueur des chaînes

Les courbes de SEC (figure 3.21.a) caractérisent une diminution de la masse molaire moyenne (figure 3.21.b). Une chute de la M_n de 52 kg/mol, initialement, à 9 kg/mol après 100 h d'exposition est observée. La masse molaire moyenne continue ensuite de décroître pour atteindre 5 kg/mol après 1000 h de photo-vieillessement. Ces coupures de chaîne sont attribuées à la décomposition des α -amino-hydroperoxydes. La présence de réticulation est également mise en évidence par une augmentation de l'indice de polydispersité (PDI) (figure 3.21.b). Le PDI varie de 2, initialement, à 40 après 1000 h de vieillissement. De plus, deux pics supplémentaires apparaissent dès 500 h de vieillissement sur les chromatogrammes (figure 3.21.a). Cette observation témoigne d'une distribution de masses molaires inhomogène au sein de l'échantillon. Le pic à 22 mL représente une distribution de chaînes de très faibles masses (≈ 1 kg/mol) et peut être associé au processus de coupure de chaîne. Celui à 17 mL est associé à la distribution principale (≈ 10 kg/mol). Enfin le pic à 12,5 mL, correspond à une distribution de masses très élevées (≈ 1000 kg/mol), et peut être associé au processus de réticulation de chaîne.

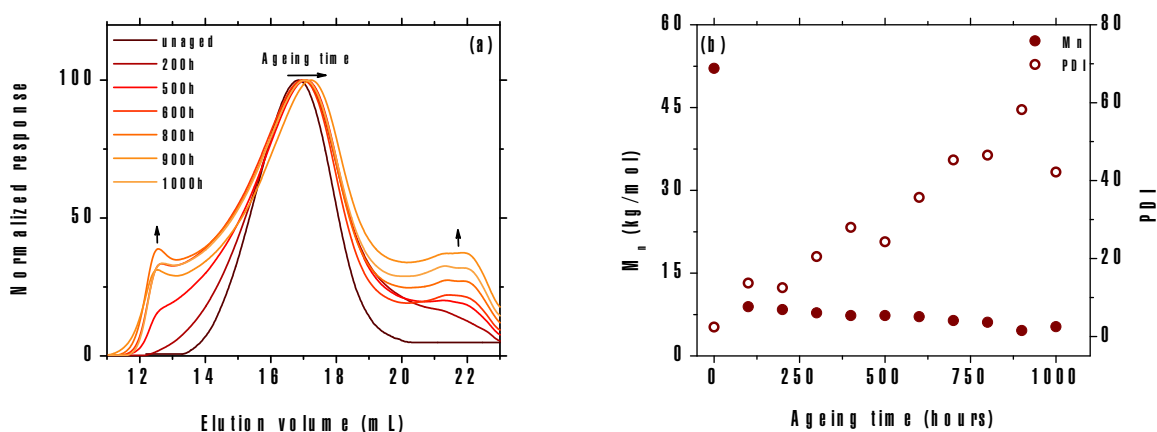


FIGURE 3.21 – Chromatogrammes (a) et évolution de la masse molaire moyenne et de l'indice de polydispersité (b) au cours de la photo-oxydation

3.2.2.3 Propriétés mécaniques en traction

Une fragilisation est observée au cours du photo-vieillissement (figure 3.22). La déformation à la rupture (figure 3.23.a), chute de façon importante dès 100 h de vieillissement puis diminue, plus lentement. La contrainte maximale, initialement de 70 MPa, diminue au cours du vieillissement pour atteindre 45 MPa après 1000 h (figure 3.23.b). Le mode de rupture des échantillons reste néanmoins ductile jusqu'à 900 h, le seuil plastique étant toujours observé pour les différents temps considérés (figure 3.22). À partir de 1000 h de vieillissement, le mode de rupture devient fragile, le seuil plastique n'est plus observé.

L'hypothèse d'un vieillissement inhomogène peut alors être formulée à la vue de ces résultats. En effet, la photo-oxydation est un phénomène surfacique, qui conduit à la formation d'un système cœur-peau. L'échantillon est alors constitué d'un cœur ductile, entouré d'une peau fragile. Au cours du vieillissement, le front d'oxydation se propage au sein du matériau, ce qui diminue l'épaisseur du cœur ductile. Cette propagation serait induite par une augmentation de l'absorption du rayonnement par le polymère au cours du photo-vieillissement [127]. L'échantillon étant très fortement dégradé en surface, la résistance mécanique restante provient du cœur ductile. Cela explique la diminution de la contrainte au seuil et le comportement encore ductile jusqu'à 900 h de vieillissement. Le fait de conserver un comportement ductile jusqu'à 900 h de vieillissement est alors expliqué par la préservation de ce cœur ductile dans l'échantillon. La chute de contrainte au seuil est due à l'amincissement de ce cœur, du fait de la propagation du front cœur-peau. Afin d'étudier l'influence de l'épaisseur de l'échantillon, des vieillissements ont également été effectués sur les films de 75 μm .

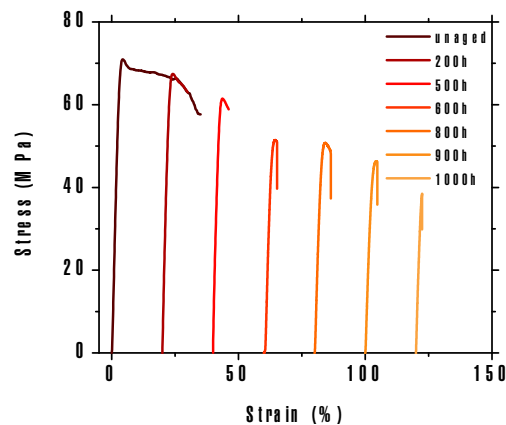


FIGURE 3.22 – Courbes de traction au cours de la photo-oxxydation

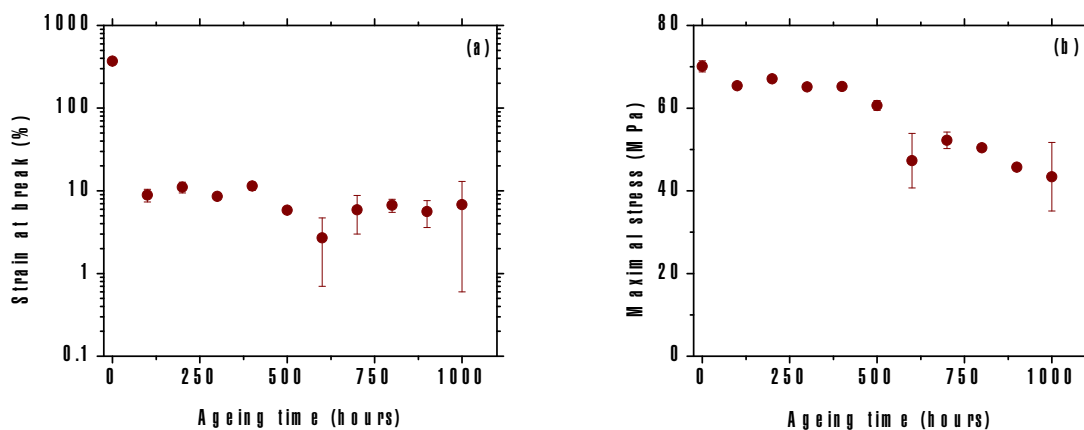


FIGURE 3.23 – Évolution de la déformation à la rupture (a) et de la contrainte maximale (b) au cours de la photo-oxydation

3.2.2.4 Influence de l'épaisseur de l'échantillon

Les résultats obtenus pour les échantillons de 75 et de 250 μm ont été comparés. Un comportement similaire est observé entre les deux épaisseurs pour l'évolution de la masse molaire moyenne, de l'allongement à la rupture et de la contrainte maximale (figure 3.25). Cependant, un mode de rupture fragile est observé sur les échantillons de 75 μm dès 300 h de vieillissement, contre plus de 1000 h pour les échantillons de 250 μm . Les courbes de traction des films de 75 μm (figure 3.24) témoignent de l'absence du seuil plastique dès 300 h de vieillissement. Cette observation pourrait renforcer l'hypothèse d'un cœur ductile qui, ici, ne serait plus assez épais, voire inexistant, pour faire apparaître un seuil plastique.

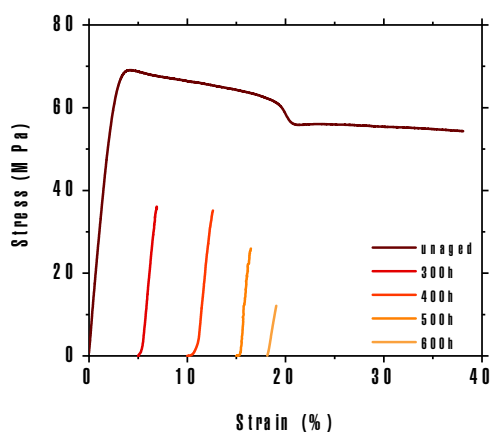


FIGURE 3.24 – Courbes de traction au cours de la photo-oxydation (75 μm)

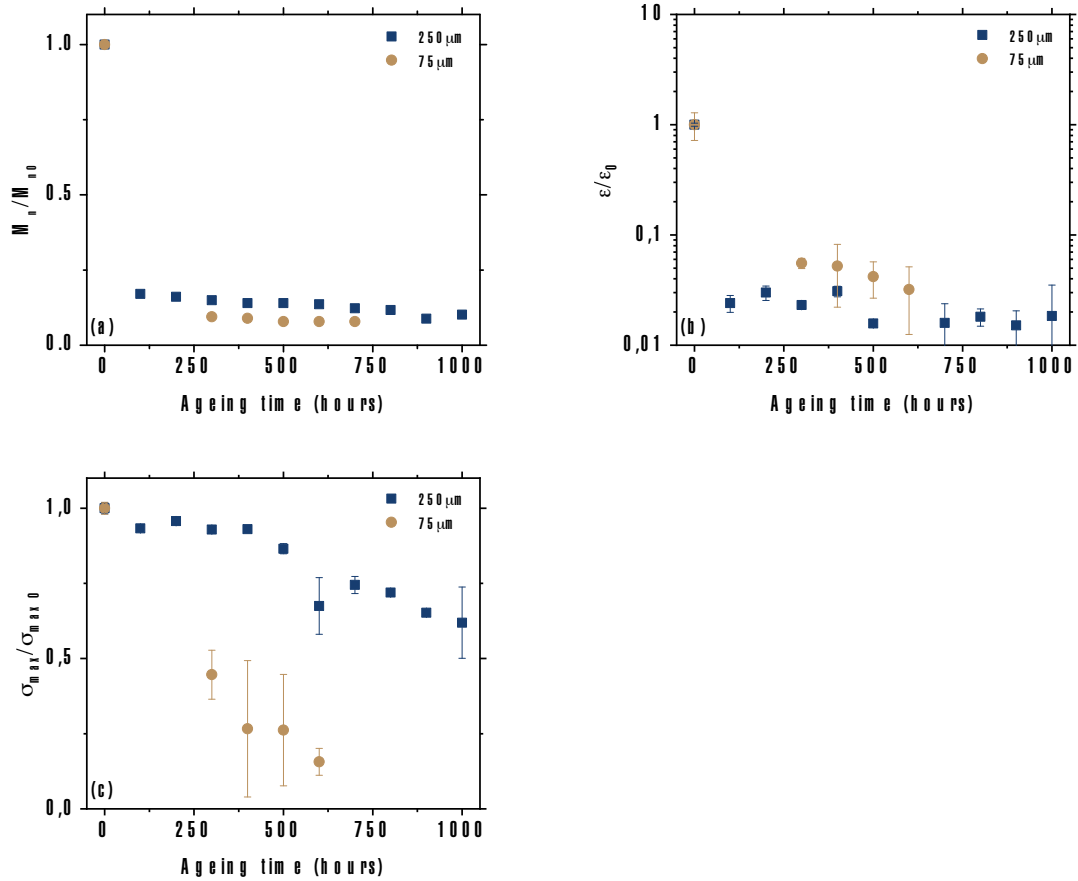


FIGURE 3.25 – Évolution relative de la masse molaire moyenne (a), de la déformation à la rupture (b) et de la contrainte maximale (c) au cours du vieillissement en photo-oxydation

Les résultats ont montré que le polyamide 6 est fortement impacté par l'exposition au rayonnement UV qui conduit à un endommagement du matériau. Pour conclure, les résultats mettent en avant une sensibilité du PA6 aux réactions d'oxydation qui induisent une forte modification de ses propriétés mécaniques. Ces vieillissements conduisent à une fragilisation du polyamide. À partir d'un certain niveau de dégradation, la transition ductile-fragile s'opère. Le phénomène de DLO en thermo-oxydation, ainsi que le caractère surfacique de la photo-oxydation, peut faire apparaître des gradients de propriétés mécaniques au sein des échantillons. Nous avons donc vu que l'hydrolyse et l'oxydation impactent la résistance mécanique du matériau. Dans le milieu marin, l'eau et l'oxygène sont présents simultanément. La dégradation en présence d'eau et d'oxygène a donc été étudiée.

3.3 Dégradation du polyamide 6 en eau avec oxygène

3.3.1 Couplage de l'hydrolyse et de l'oxydation du polyamide 6

Nous avons vu précédemment l'importance de considérer l'oxydation dans la dégradation du polyamide 6 en milieu marin. Des vieillissements ont été menés en eau en présence d'oxygène sur des films de 250 μm d'épaisseur. Les essais ont été conduits à des températures comprises entre 80 et 100 °C. Dans un premier temps, sont présentés les résultats sur des vieillissements réalisés à 80 °C. Dans un second temps, l'influence de la température de vieillissement est traitée.

3.3.1.1 Évolution de la masse

Comme dans le cas des vieillissements en eau en absence d'oxygène (3.1.1), la masse globale du matériau augmente rapidement puis diminue (figure 3.26.a). Deux paramètres ont été étudiés à travers cette évolution, la quantité d'eau au sein du matériau et la perte de masse. La quantité d'eau absorbée par le polymère augmente en deux temps (figure 3.26.b). D'abord brusquement par la saturation du film par l'eau, puis plus lentement au cours du vieillissement. Ce second temps peut être attribué à la formation de produits de dégradation polaires. Une perte de masse est également observée (figure 3.26.b). Cette perte peut être associée au départ de petites chaînes formées au cours de la dégradation. Nous retiendrons que l'évolution de la masse globale du matériau est la somme de la quantité d'eau absorbée ainsi que de la perte de masse.

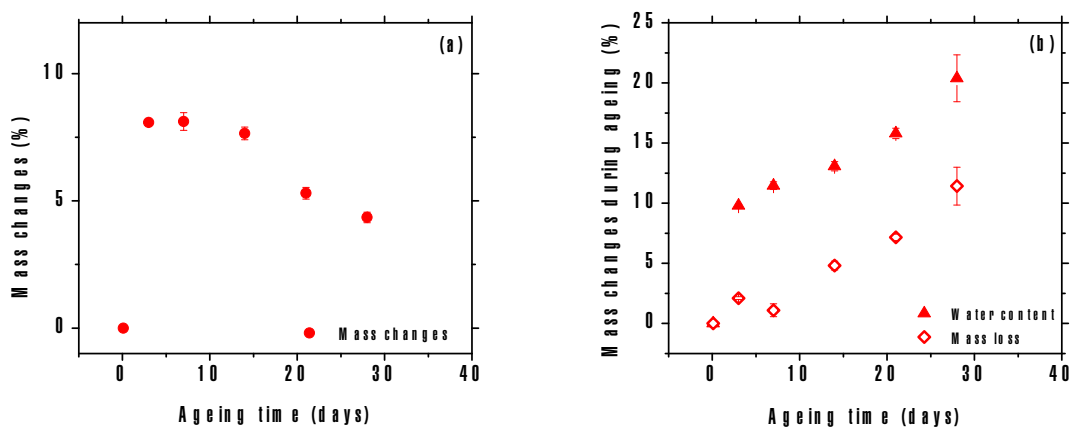


FIGURE 3.26 – Évolution de la masse globale (a), de la quantité d'eau et de la perte de masse (b) de l'échantillon au cours du vieillissement en eau en présence d'oxygène à 80 °C

3.3.1.2 Structure chimique

Les spectres FTIR sont présentés sur la figure 3.27. L'attribution des principales bandes FTIR est disponible dans le tableau 3.1. Il apparaît une diminution de l'absorbance des fonctions amides (3292 , 1634 et 1538 cm^{-1}), une diminution de la phase amorphe (2926 et 2856 cm^{-1}) et une augmentation de la phase cristalline α avec l'apparition des pics à 2916 et 2869 cm^{-1} . Il est également observé la formation de produits de dégradation dans la zone des carbonyles (1756 , 1734 et 1711 cm^{-1}) attribués dans le tableau 3.3. De même qu'en vieillissement thermo-oxydatif, il n'est pas mis en évidence de composés α -amino-hydroperoxydes. Il apparaît donc, que lorsque le PA6 est vieilli en eau en présence d'oxygène, le processus d'oxydation doit être considéré. Les produits de dégradation de la réaction d'hydrolyse ne sont pas mis en évidence, mais nous rappelons que ces derniers sont difficilement observables en spectroscopie FTIR.

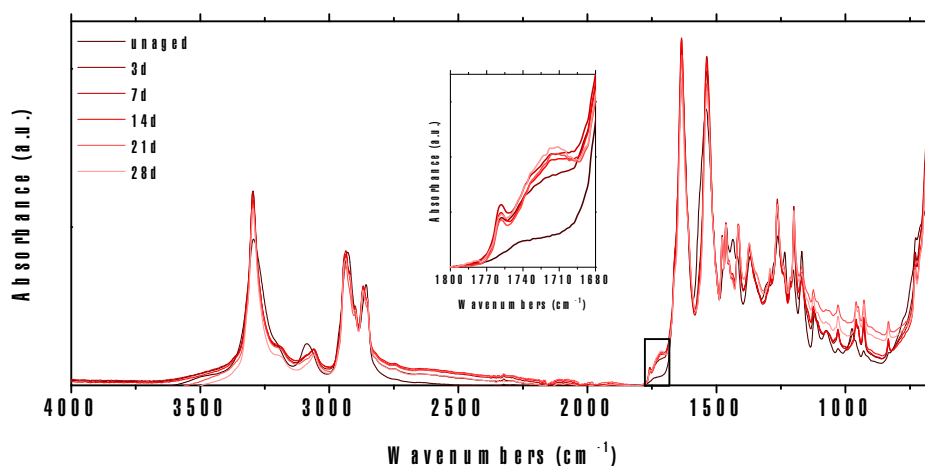


FIGURE 3.27 – Spectres FTIR au cours du vieillissement en eau en présence d'oxygène à $80\text{ }^{\circ}\text{C}$

3.3.1.3 Longueur des chaînes

Les chromatogrammes (figure 3.28.a) mettent en avant une diminution de la masse molaire moyenne de 52 kg/mol , initialement, à 13 kg/mol après 28 jours (figure 3.28.b). Cette diminution peut être attribuée, d'après les observations effectuées en spectroscopie FTIR, à l'hydrolyse de fonctions amides, sans avoir mis en avant les produits de l'hydrolyse en FTIR (figure 3.3), ainsi qu'à la décomposition des α -amino-hydroperoxydes formés par l'oxydation des chaînes carbonées. La cinétique de coupure de chaîne observée ici est bien plus rapide que celle caractérisée précédemment en hydrolyse pure (figure 3.11.a) et en thermo-oxydation (figure 3.18.a). Ce point est abordé dans le Chapitre 4. En plus des coupures de chaîne, la présence de réticulation est mise

en évidence par une augmentation de l'indice de polydispersité (figure 3.28.b). De plus, celui-ci augmente plus fortement qu'en thermo-oxydation (figure 3.13.b).

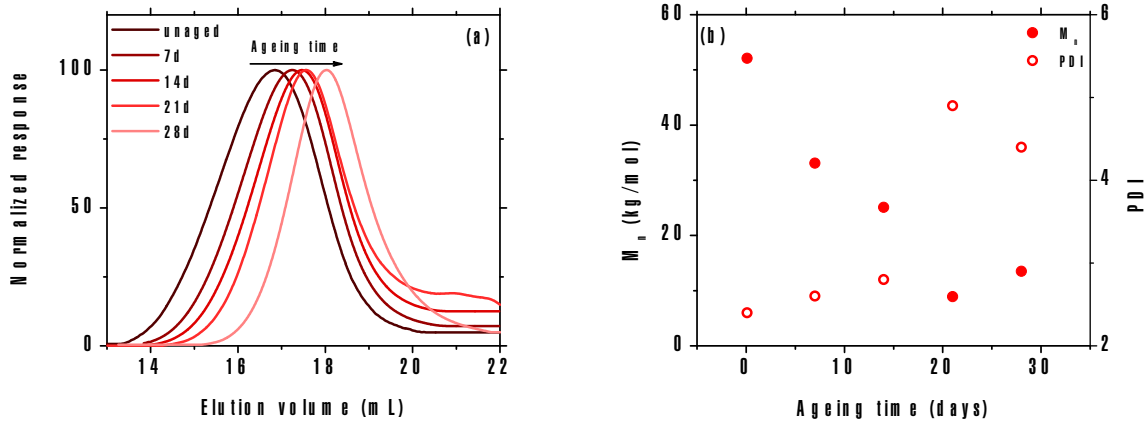


FIGURE 3.28 – Chromatogrammes (a) et évolution de la masse molaire moyenne et de l'indice de polydispersité (b) au cours du vieillissement en eau en présence d'oxygène à 80 °C

3.3.1.4 Taux de cristallinité

Les thermogrammes (figure 3.29.a) mettent en évidence une augmentation du taux de cristallinité (figure 3.29.b). Il varie de 20 %, initialement, à 25 % après 3 jours de vieillissement, puis il continue de croître pour atteindre 30 % après 28 jours. Cette augmentation est attribuée au phénomène de chimicristallisation. Une augmentation de la température de fusion est également observée sur les thermogrammes (figure 3.29.a). Cette variation est attribuée à un épaississement des lamelles cristallines.

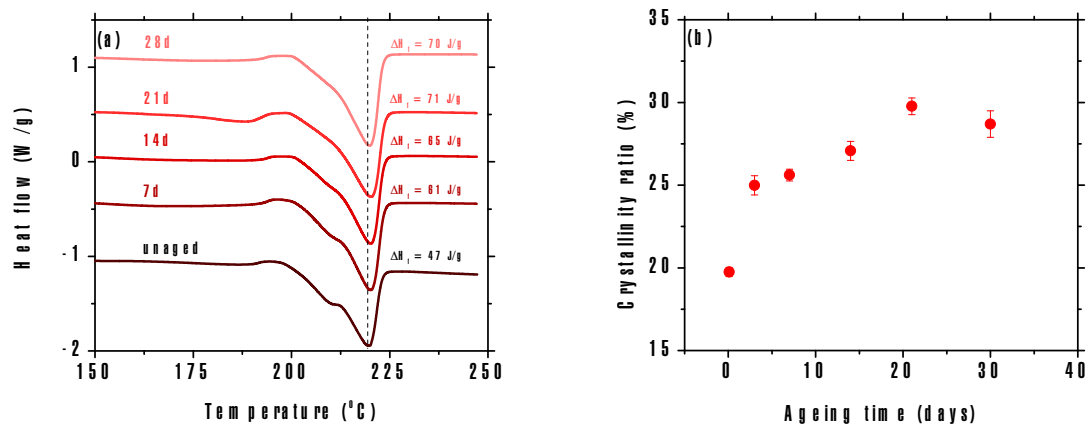


FIGURE 3.29 – Thermogrammes (a) et évolution du taux de cristallinité (b) au cours du vieillissement en eau en présence d'oxygène à 80 °C

3.3.1.5 Lamelles cristallines

Les diffractogrammes WAXS sont présentés sur la figure 3.30.a. L'attribution des différents pics a été réalisée dans le tableau 3.2. Nous observons une diminution de la phase cristalline γ (21,7 et 22,3 °). La fraction volumique, initialement de 12,6 %, atteint 9,1 % après un jour de vieillissement (figure 3.30.b), puis celle-ci n'évolue plus. Il en est de même pour la phase amorphe. Sa fraction, initialement de 70,6 %, diminue à 60,3 % après un jour de vieillissement puis continue de décroître. Quant à la phase cristalline α (20,4 et 24,3 °), sa fraction de 18,9 %, initialement, atteint 30,6 % après un jour de vieillissement puis continue de croître plus lentement.

Les observations réalisées ici sont similaires à celles formulées dans la partie sur le vieillissement en eau en absence d'oxygène. Dans les premiers instants, une conversion $\gamma \rightarrow \alpha$ est observée, due à une instabilité thermique de cette phase. La seconde conversion qui est mise en avant est amorphe $\rightarrow \alpha$ qui peut être attribuée après un jour de vieillissement au phénomène de chimicristallisation. L'origine de cette conversion pour des durées inférieures à un jour est étudiée dans le Chapitre 4.

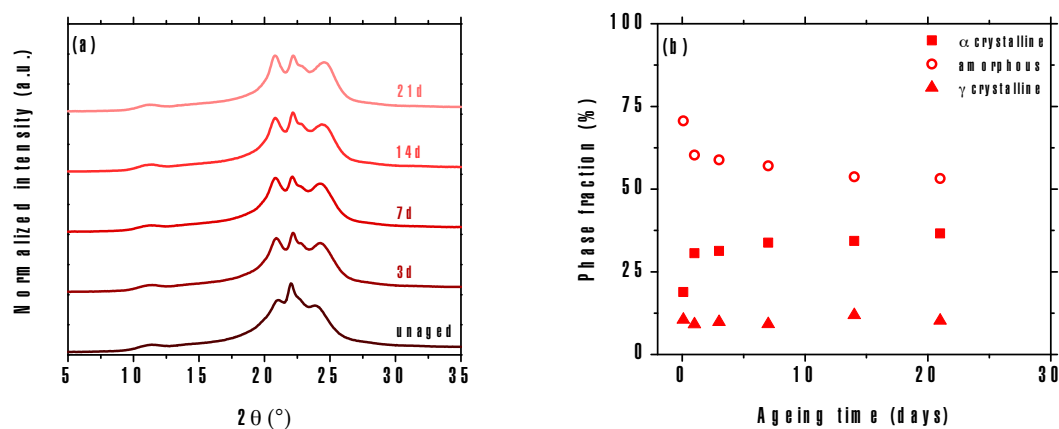


FIGURE 3.30 – Diffractogrammes WAXS (a) et évolution de la nature des phases et formes cristallines (b) au cours du vieillissement en eau en présence d'oxygène à 80 °C

En SAXS, une diminution de la longue période l_p (figure 3.31.a) est mise en évidence. Elle varie de 8,4 nm, initialement, à 8,0 nm après 21 jours de vieillissement (figure 3.31.b). De même l_a diminue de 6,9 nm, initialement, à 5,6 nm après 21 jours. Quant à l'épaisseur des lamelles cristallines, l_c augmente de 1,6 nm, initialement, à 2,2 nm après 21 jours, ce qui est en accord avec l'augmentation de la température de fusion observée en DSC (figure 3.29.a). Une augmentation de l'intensité à très faibles q est également observée (figure 3.31.a) et peut être mise en relation avec un phénomène de cavitation, tout comme pour le vieillissement en eau en absence d'oxygène.

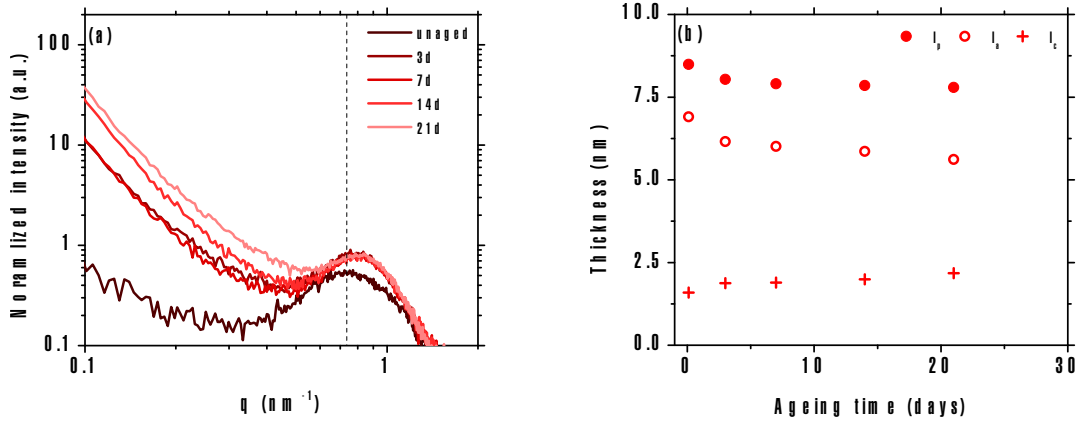


FIGURE 3.31 – Diffractogrammes SAXS (a) et évolution de l_p , l_c et l_a (b) au cours du vieillissement en eau en présence d’oxygène à 80 °C

3.3.1.6 Propriétés mécaniques en traction

Une fragilisation des échantillons est mise en évidence sur les courbes de traction (figure 3.32). Tout d’abord une diminution de l’allongement à la rupture est observée sans modification de la contrainte maximale jusqu’à 10 jours de vieillissement (figure 3.33). Puis la diminution de l’allongement à la rupture s’accompagne d’une chute de la contrainte maximale à la transition ductile-fragile. Le temps pour atteindre la transition ici, environ de 14 jours à 80 °C, est bien inférieur à celui mis en avant en thermo-oxydation autour de 450 jours (figure 3.17.b), et en hydrolyse pure autour de 700 jours (figure 3.11.d).

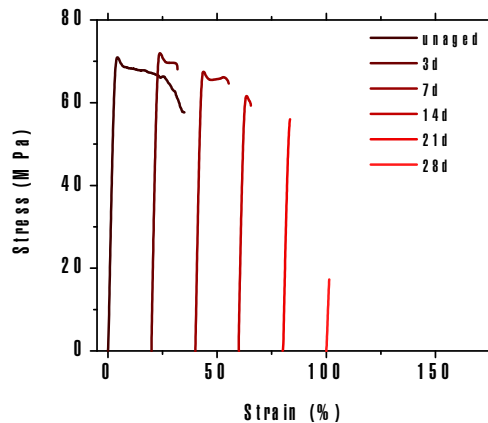


FIGURE 3.32 – Courbes de traction au cours du vieillissement en eau en présence d’oxygène à 80 °C

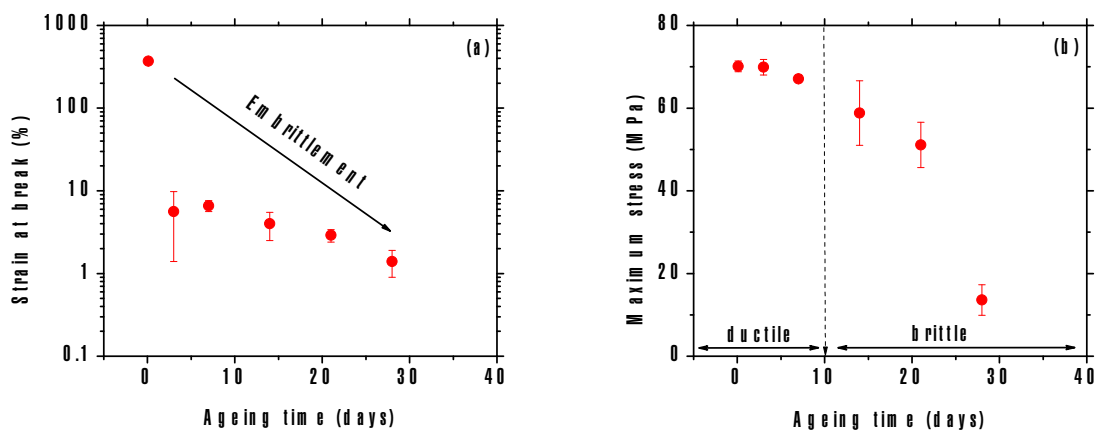
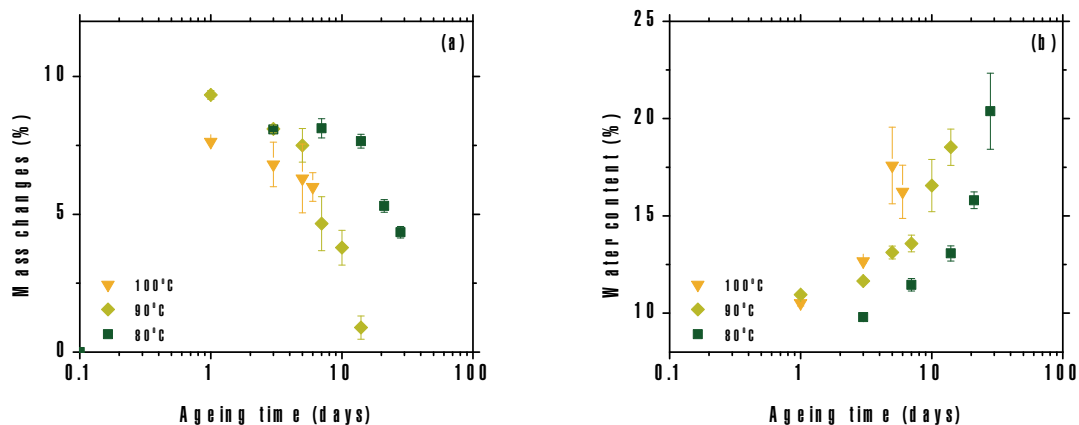


FIGURE 3.33 – Évolution de la déformation à la rupture (a) et de la contrainte maximale (b) au cours du vieillissement en eau en présence d’oxygène à 80 °C

3.3.1.7 Influence de la température de vieillissement

Des vieillissements ont été menés à 90 et 100 °C et sont comparés à ceux obtenus à 80 °C. En gravimétrie, les comportements sont similaires à ceux obtenus à 80 °C (figure 3.34). La masse molaire moyenne, le taux de cristallinité et les propriétés mécaniques en traction ont également un comportement similaire aux résultats obtenus à 80 °C (figure 3.35). Une fragilisation rapide se produit dès les premiers instants d’immersion, avec une chute de l’allongement à la rupture. Elle est ensuite accompagnée rapidement d’une diminution de la contrainte maximale. Le comportement en fragilisation observé tend à se rapprocher de celui mis en évidence dans le cas de la thermo-oxydation sur les échantillons de 250 μm d’épaisseur. Une perte du seuil ductile est rapidement observée avec une chute de la contrainte maximale moins abrupte que pour le vieillissement en eau en absence d’oxygène. La température accélère nettement la cinétique des processus.



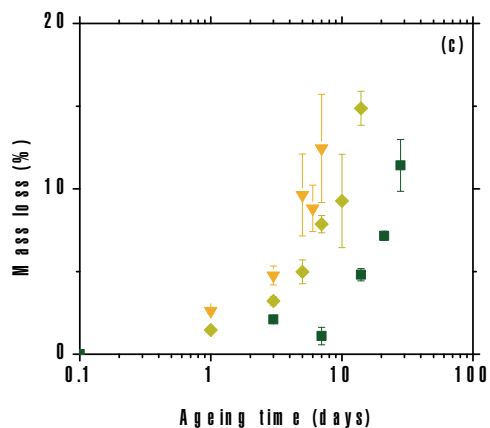


FIGURE 3.34 – Influence de la température de vieillissement sur l'évolution de la masse globale (a), de la quantité d'eau (b) et de la perte de masse (c) au cours du vieillissement en eau en présence oxygène

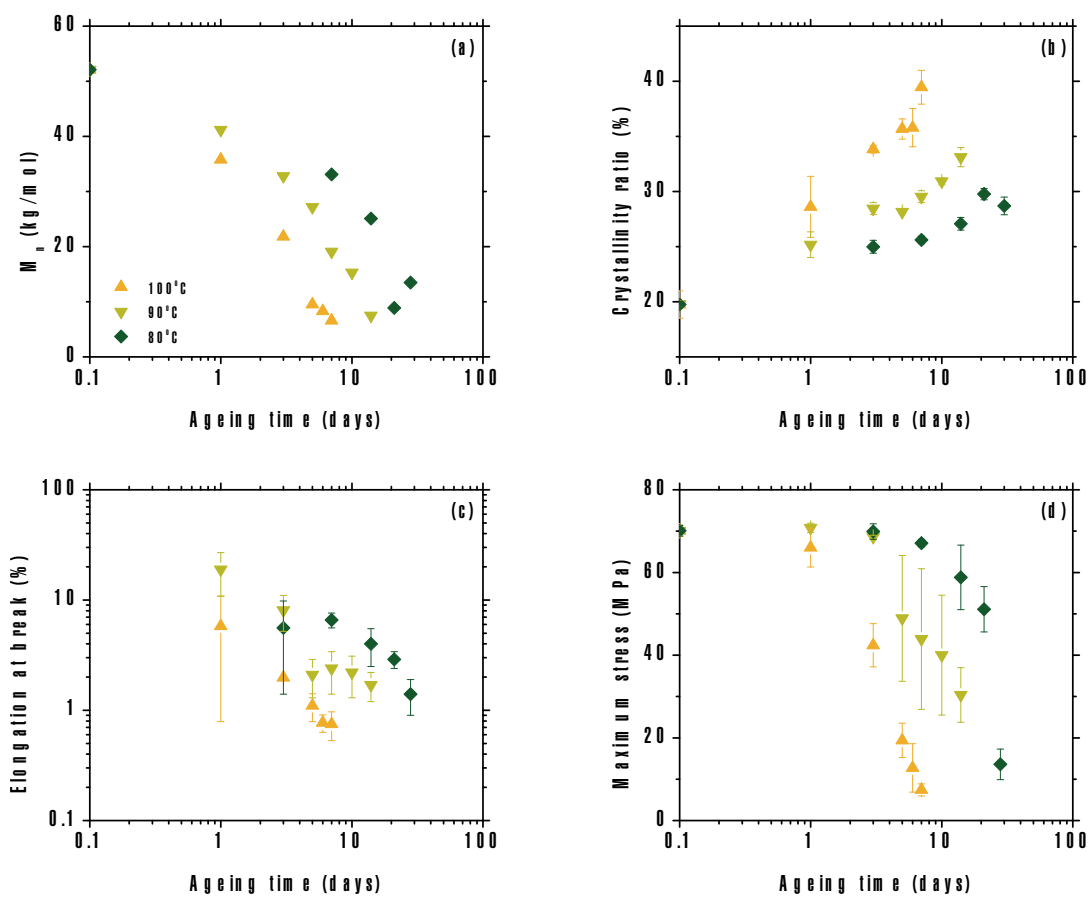


FIGURE 3.35 – Influence de la température de vieillissement sur l'évolution de la masse molaire moyenne (a), le taux de cristallinité (b), la déformation à la rupture (c) et la contrainte maximale (d) au cours du vieillissement en eau en présence oxygène

Les résultats montrent que le polyamide 6 est fortement impacté par la dégradation en eau en présence d'oxygène. Le vieillissement conduit à une fragilisation du matériau et à une transition ductile-fragile. Il est alors possible de faire l'hypothèse qu'une fois le matériau devenu fragile, il puisse se fragmenter et conduire à la formation de microplastiques. La cinétique observée pour atteindre la fragilisation est bien plus rapide pour des vieillissements en eau en présence d'oxygène que chacun des environnements pris séparément. Nous nous posons donc la question de l'influence de l'eau dans la dégradation du polyamide 6. Afin d'y répondre, des vieillissements en humidité relative ont été réalisés.

3.3.2 Influence de l'humidité relative sur le processus d'oxydation

Les résultats obtenus précédemment sur la dégradation en hydrolyse pure et en eau en présence d'oxygène laissent apparaître de larges différences de cinétique de dégradation. En effet, pour une température équivalente, la dégradation en eau en présence d'oxygène est considérablement plus rapide. À titre d'exemple, à 80 °C, la transition ductile-fragile est atteinte après 10 jours de vieillissement en présence d'oxygène (figure 3.35.d) et n'est pas atteinte après 700 jours en absence d'oxygène (figure 3.11.d). Il convient donc d'étudier l'impact de l'eau sur la réaction d'oxydation. Pour cela, des vieillissements ont été réalisés en enceinte climatique à des taux d'humidité de 70 et 98 % (HR70 et HR98). Les résultats obtenus ont été comparés à ceux présentés précédemment en thermo-oxydation (HR0) et en eau en présence d'oxygène (HR100). La masse molaire moyenne (figure 3.36.a), présente un comportement similaire pour les différents taux d'humidité. Les coupures de chaîne s'accompagnent de réticulation (figure 3.36.b), qui sont significatives à 100 % d'humidité relative. Les propriétés mécaniques en traction mettent en avant une fragilisation du PA6 (figure 3.36 .c et .d) avec une diminution de l'allongement à la rupture qui s'accompagne, à partir d'un certain niveau de dégradation, d'une chute de la contrainte maximale. La transition ductile-fragile se produit autour de 14 jours de vieillissement à HR100, contre 360 jours à HR0 et HR70. Cette transition n'a pas été atteinte pour les vieillissements à HR98 après 35 jours. L'augmentation du taux d'humidité conduit à une accélération de la cinétique de dégradation au-dessus de 70 % d'humidité.

Nous pouvons observer que les résultats obtenus à HR0 et HR70 sont très proches. Il semble que l'eau n'a pas d'impact significatif sur l'oxydation, mais également que la réaction d'hydrolyse a une cinétique extrêmement lente devant la thermo-oxydation pour un taux d'humidité inférieur ou égal à 70 %. Toutefois, l'effet de l'eau est nettement plus visible à HR98. Une augmentation de la cinétique de dégradation est mise en évidence en fonction du taux d'humidité pour tendre vers la cinétique de dégradation en eau en pré-

sence d'oxygène. Par ailleurs, il est observé pour les différents vieillissements la présence de réactions de réticulation qui peuvent être attribuées à la recombinaison de radicaux. Cependant, ces réactions sont largement présentes pour les vieillissements à HR100 en comparaison des taux d'humidité inférieurs. Ce point sera abordé dans le Chapitre 4. Afin d'étudier cette synergie, des couplages faibles ont été réalisés. Dans un premier temps, l'influence de l'hydrolyse sur la thermo-oxydation est considérée, et suivi, dans un second temps, de la thermo-oxydation sur l'hydrolyse.

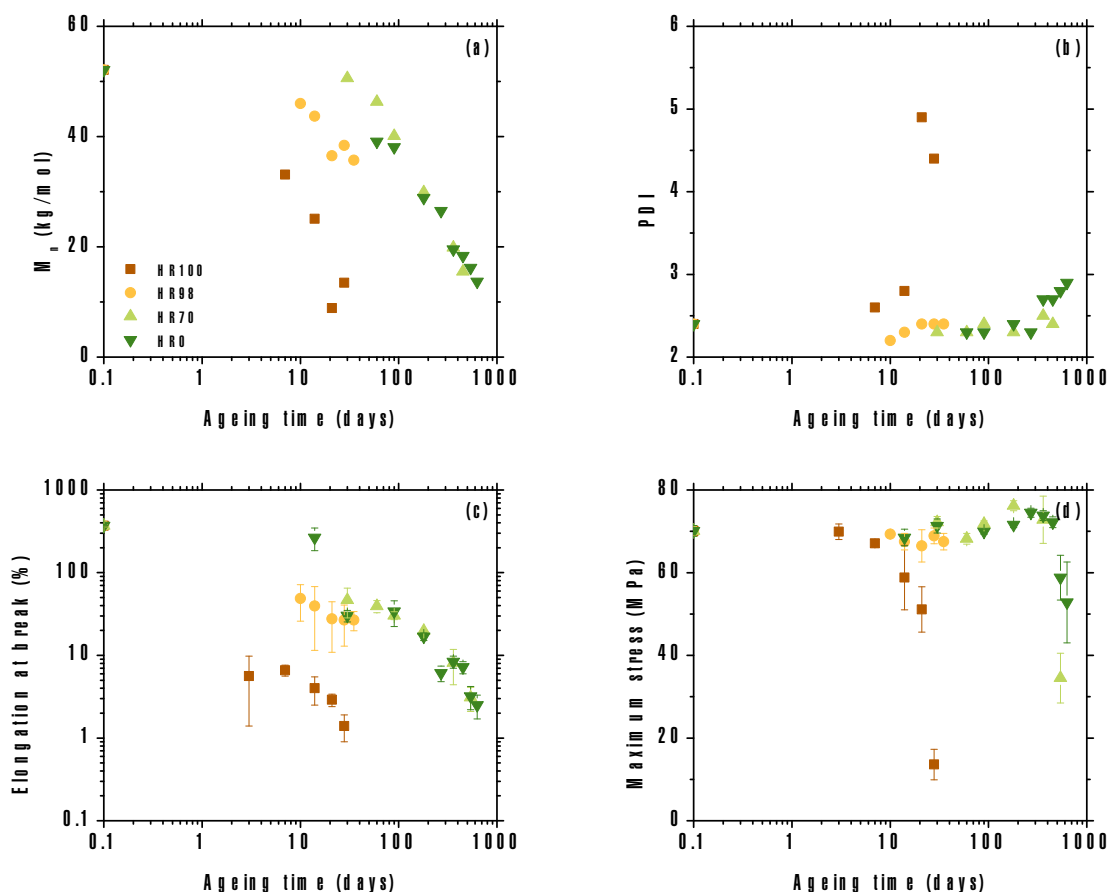


FIGURE 3.36 – Influence du taux d'humidité sur l'évolution de la masse molaire moyenne (a), l'indice de polydispersité (b), la déformation à la rupture (c) et la contrainte maximale (d) au cours de la thermo-oxydation

3.3.3 Découplage des phénomènes : vieillissement par hydrolyse pure puis thermo-oxydation

Au cours de l'hydrolyse pure, une diminution de la masse molaire moyenne a été caractérisée (figure 3.11). Nous nous attendions également à observer la formation d'acides et d'amines, produits de dégradation issus de l'hydrolyse de l'amide. Ceux-ci n'ont toutefois pas été détectés en spectroscopie FTIR (figure 3.3). L'influence de la baisse

de M_n et de la présence éventuelle de fonctions acides et amines sur le processus d'oxydation ont été étudiées. Pour cela, des échantillons ont été vieillis en eau en absence d'oxygène à 100 °C, de 0 à 70 jours, puis ensuite thermo-oxydés à 100 °C, de 0 à 50 jours. La longueur des chaînes a été suivie au cours des vieillissements et présentée au cours de la thermo-oxydation pour différents temps d'hydrolyse (figure 3.37). Une diminution de la masse molaire moyenne est observée pour tous les échantillons, il ne semble donc pas y avoir d'influence du temps d'hydrolyse sur la baisse de la masse molaire moyenne au cours de la thermo-oxydation. Nous avons ensuite réalisé l'inverse, en thermo-oxydant les échantillons puis en les hydrolysant.

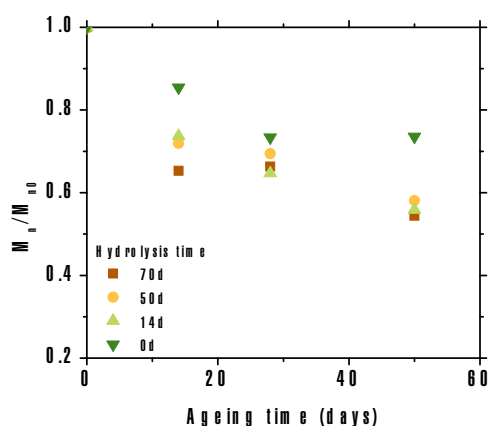


FIGURE 3.37 – Masse molaire moyenne relative au cours de la thermo-oxydation d'échantillons préalablement hydrolysés à 100 °C

3.3.4 Découplage des phénomènes : vieillissement par thermo-oxydation puis hydrolyse pure

Au cours de l'oxydation en air ou en eau, il est mis en avant la formation de produits de dégradation en spectroscopie FTIR (figure 3.12 et 3.27). L'impact de la présence de ces composés sur la cinétique d'hydrolyse a été étudié. Pour cela, des échantillons ont été thermo-oxydés à 100 °C, de 0 à 75 jours. Au cours du vieillissement, il est mis en évidence l'apparition d'une large bande centrée à 1720 cm^{-1} (figure 3.38.a), attribuée à la formation de produits d'oxydation (tableau 3.3).

Les échantillons ont ensuite été vieillis en hydrolyse pure à 100 °C, de 0 à 70 jours. Il est observé une diminution de cette même bande pour les différents échantillons thermo-oxydés, comme présentée pour les échantillons pré-oxydés durant 75 jours (figure 3.38.b). Nous avons suivi l'évolution de la longueur des chaînes au cours de l'hydrolyse pure des échantillons ayant préalablement subi un vieillissement thermo-

oxydatif (figure 3.39). La masse molaire moyenne diminue au cours de l'hydrolyse, mais l'évolution observée est dépendante du temps de thermo-oxydation. En effet, plus la concentration en produits d'oxydation augmente et plus la chute de la masse molaire moyenne est importante. Nous avons donc mis en lumière un impact du processus de thermo-oxydation sur la réaction d'hydrolyse.

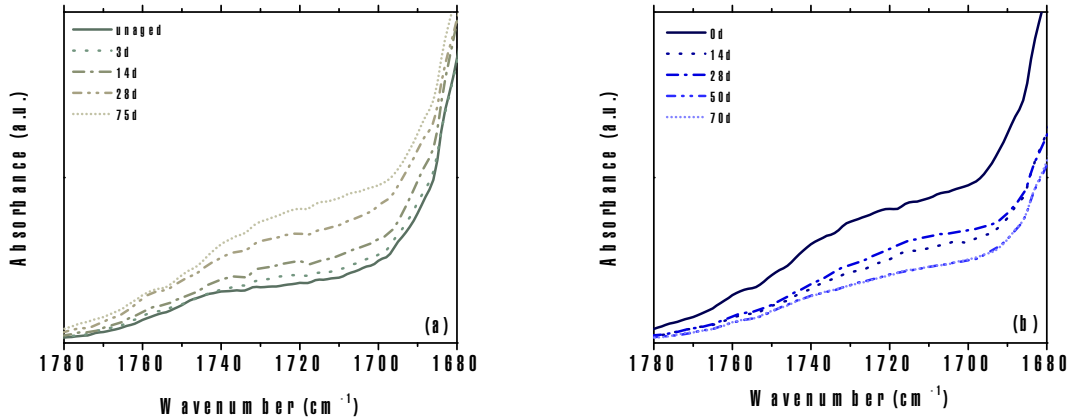


FIGURE 3.38 – Spectres FTIR au cours de la thermo-oxydation à 100 °C (a) et au cours de l'hydrolyse pure pour les échantillons thermo-oxydés 75 jours à 100 °C (b)

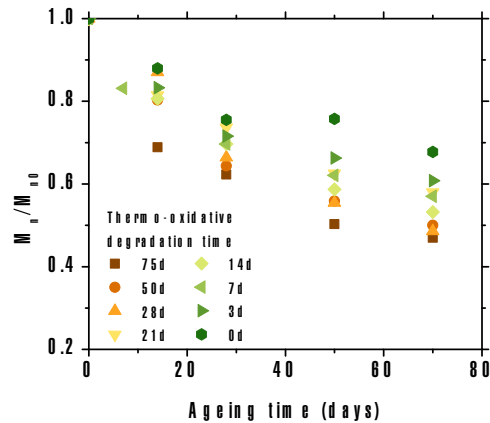


FIGURE 3.39 – Masse molaire moyenne relative au cours de l'hydrolyse pure d'échantillons préalablement thermo-oxydés à 100 °C

Pour conclure, les résultats montrent que le polyamide 6 est fortement impacté par le vieillissement en eau en présence d'oxygène. La cinétique de dégradation dans cet environnement est bien supérieure à celle observée en hydrolyse pure ou en thermo-oxydation. La prise en compte de l'oxygène dans la dégradation du polyamide 6 en milieu marin est donc fondamentale. Le vieillissement induit une fragilisation du matériau et conduit à sa transition ductile-fragile. Ce point est crucial, puisqu'à partir de cette transition le matériau pourrait conduire à la formation de microplastiques secondaires.

Conclusion

Le vieillissement dans les différents environnements a mis en évidence des processus de coupure de chaîne au sein de la phase amorphe. Ces coupures entraînent une diminution de la longueur des chaînes et libèrent de petits segments mobiles. Ces segments vont notamment venir s'agglomérer sur les phases cristallines et les épaissir par chimicristallisation. Ce phénomène induit une augmentation du taux de cristallinité et de l'épaisseur des lamelles cristallines ainsi qu'une diminution de l'épaisseur des lamelles amorphes. Une fragilisation a également été mise en avant au cours du vieillissement aboutissant, à partir d'un certain niveau de dégradation, à une transition ductile-fragile du matériau. Cette transition peut potentiellement être à l'origine de la fragmentation du PA6, ce qui conduit à la formation de microplastiques secondaires. À partir de ces résultats, différents points vont être discutés à travers les deux prochains chapitres.

- La cinétique de vieillissement du polyamide 6 en eau sans oxygène est lente en comparaison des autres environnements. Ces résultats soulèvent la question suivante : quelle est la cinétique d'hydrolyse pure dans le milieu marin ? Dans cette optique, nous nous sommes intéressés à la modélisation de ce processus, tout en considérant l'augmentation de la quantité d'eau dans le matériau.
- Les vieillissements en eau font apparaître une cinétique bien plus rapide en présence d'oxygène. Quel est alors le rôle de l'oxygène dans la dégradation en eau du polyamide 6 ?
- Les vieillissements provoquent une fragilisation du matériau conduisant à une transition ductile-fragile. À partir des données obtenues, nous proposerons des relations structure-propriétés afin de mettre en évidence les facteurs décrivant la fragilisation du PA6. La question de la définition d'un critère associé à la transition ductile-fragile sera abordée.
- Suite à l'identification de ce paramètre, nous allons nous concentrer sur l'extrapolation des données à des températures plus proches des conditions usuelles, dans l'optique d'étudier la pertinence de ce critère vis-à-vis de la formation des microplastiques secondaires.

Chapitre 4

Phénomènes mis en jeu lors du vieillissement du PA6 en eau

4.1 Hydrolyse pure

Nous avons observé que le vieillissement peut conduire à une augmentation brutale du taux de cristallinité après un jour d'immersion. Dans un premier temps, nous allons nous intéresser à l'origine de ce "saut". Dans un second temps, la cinétique de l'hydrolyse pure est modélisée à partir des données expérimentales obtenues via un nouveau modèle. La modélisation développée est ensuite utilisée dans le Chapitre 5, pour prédire la durée nécessaire à la formation de microplastiques secondaires.

4.1.1 Compréhension de l'évolution instantanée de la structure cristalline

Les résultats exposés sur les vieillissements en eau en absence d'oxygène (3.1.7), mettent en avant une augmentation brutale du taux de cristallinité dès les premiers instants d'immersion. Cette variation est dépendante de la température de vieillissement. Plusieurs hypothèses sont considérées pour expliquer cette évolution :

- H1. Le recuit
- H2. La chimicristallisation
- H3. La cristallisation induite par solvant

4.1.1.1 H1. Recuit

L'hypothèse d'un éventuel recuit paraît être la plus évidente. En effet, l'exposition des échantillons à la température peut permettre un réarrangement structural du matériau en augmentant la mobilité des molécules, pouvant potentiellement conduire à la cristallisation d'une partie de la phase amorphe. Ce réarrangement s'opérant quasiment instantanément, il pourrait expliquer l'augmentation brusque du taux de cristallinité observée dès les premiers temps d'exposition. Des échantillons ont donc été vieillis sous vide afin de décorrélérer l'effet du vieillissement chimique et de la température. Les diffractogrammes WAXS, après 24 h de vieillissement à différentes températures (figure 4.1.a), mettent en avant l'absence de modification de la nature des phases cristallines. Ces observations sont en accord avec la littérature, où aucune évolution significative n'est montrée pour des températures de vieillissement inférieures à 140 °C [162, 170, 174, 175]. Les analyses menées en DSC sous azote à 140 °C, révèlent une faible augmentation du taux de cristallinité, de l'ordre de 3 % entre 0 et 6 h de vieillissement. Cette augmentation est faible en comparaison avec les 25 % observés à 140 °C (figure 3.11.b). L'hypothèse d'un réarrangement structural dû au recuit n'explique donc pas la forte augmentation du taux de cristallinité observée.

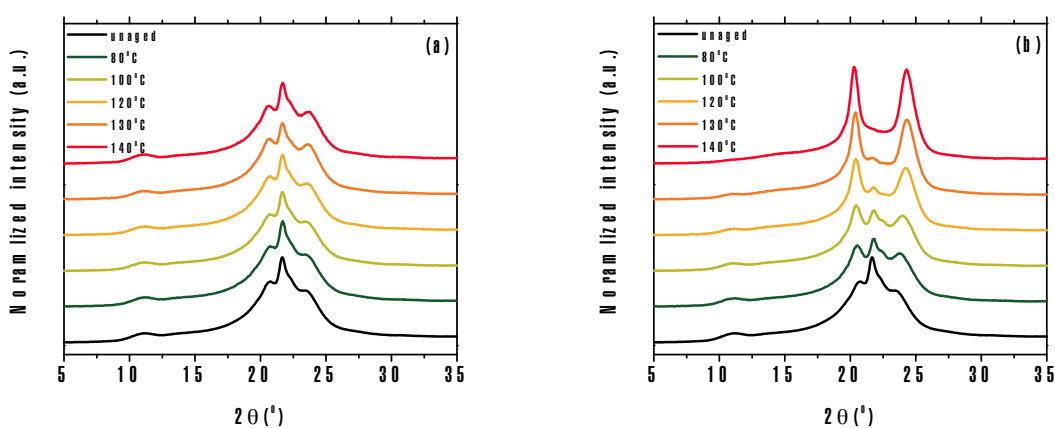


FIGURE 4.1 – Diffractogrammes WAXS dans le cas d'un vieillissement sous vide (a) et en hydrolyse pure (b) pendant 24 h

4.1.1.2 H2. Chemicristallisation

La transformation impliquée dans l'augmentation brutale du taux de cristallinité a précédemment été identifiée comme : amorphe $\rightarrow \alpha$ (3.1.5). Cette transition est de la même nature que le phénomène de chemicristallisation. Nous avons donc étudié l'existence d'un éventuel lien entre ce "saut" et le phénomène de chemicristallisation. Dans la littérature, il est établi que la concentration en coupure de chaîne est fonction du taux

de cristallinité, proportionnellement au rendement de chimicristallisation (Y) [176]. Cependant, dans notre cas, nous n’observons pas de relation de proportionnalité entre les coupures de chaîne et le taux de cristallinité. La fraction volumique de la phase amorphe a ensuite été mise en relation avec la concentration en coupure de chaîne (figure 4.2). La première partie du graphique met en avant une chute significative de la fraction volumique de la phase amorphe pour une concentration en coupure de chaîne quasi-nulle. Étant donné que le phénomène de chimicristallisation résulte de ces coupures, la diminution de la phase amorphe (et donc l’augmentation instantanée du taux de cristallinité) ne peut être expliquée par ce phénomène. Dans la seconde partie, la fraction de phase amorphe continue de décroître mais s’accompagne d’une augmentation de la concentration en coupure de chaîne. Cette partie a été associée au phénomène de chimicristallisation, mais l’origine de la première partie demeure inconnue. Le phénomène de chimicristallisation ne permet donc pas d’expliquer la hausse brusque du taux de cristallinité observée dans les premiers temps de vieillissement.

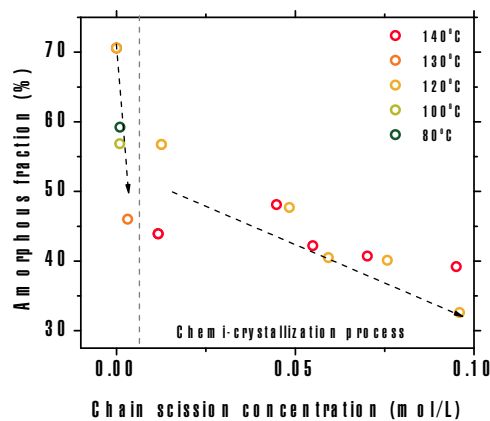


FIGURE 4.2 – Évolution de la fraction volumique de la phase amorphe en fonction de la concentration en coupure de chaîne au cours de l’hydrolyse pure

4.1.1.3 H3. Cristallisation induite par solvant

Nous nous sommes ensuite intéressés à un effet physique de l’eau. En effet, l’interaction du polyamide avec l’eau conduit à des modifications de propriétés physico-chimiques et mécaniques [177]. Les molécules d’eau interagissent par liaisons hydrogène avec les fonctions amides, provoquant la rupture de liaisons entre amides qui rigidifient le matériau. L’analyse des diffractogrammes WAXS (figure 4.1.b), révèle des modifications structurelles en fonction de la température de vieillissement. L’évolution la plus notable est la conversion de la phase amorphe vers la phase cristalline α . Il est possible que le gain de mobilité, résultant de la plastification du matériau, permette aux chaînes proches des phases cristallines de s’y agglomérer et d’accroître le taux de cristallinité.

Ce phénomène, connu sous le nom de cristallisation par solvant, ne peut se produire qu'en présence d'un solvant, ici l'eau, et s'amplifie avec la température. Il a déjà été mis en évidence [174] et sa dépendance à la température a été décrite comme présentant un comportement Arrhénien [178]. La relation d'Arrhenius (équation 4.1) a été utilisée pour décrire la dépendance à la température du saut de taux de cristallinité observé. En résulte la détermination de l'énergie d'activation E_a du phénomène, qui permet ensuite d'extrapoler à toute température.

$$\chi_{cR}(T) = A \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (4.1)$$

χ_{cR} représente le taux de cristallinité induit par la cristallisation par solvant (%), A un facteur pré-exponentiel (%), R la constante des gaz parfait (8,314 J/mol.K) et T la température (K). La régression (figure 4.3) permet de définir une E_a égale à 28,5 kJ/mol. Une précédente étude avait mise en avant une énergie d'activation comprise entre 10,8 et 20,2 kJ/mol [178], ce qui est proche de celle obtenue dans notre étude. En extrapolant à plus basses températures, la valeur du saut diminue. À 30 °C, par exemple, le saut est de l'ordre de 1 %.

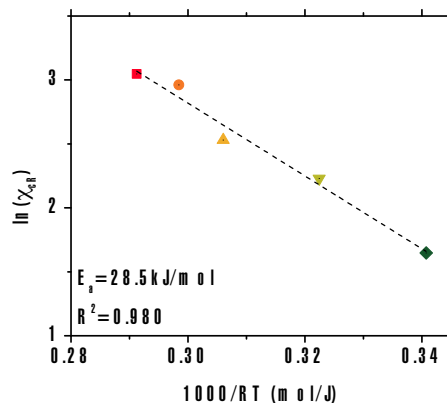


FIGURE 4.3 – Description de la dépendance à la température du saut du taux de cristallinité à l'aide de la loi d'Arrhenius

4.1.2 Modélisation des coupures de chaîne induites par l'hydrolyse

Dans le but de prédire les coupures de chaîne induites par la réaction d'hydrolyse, nous nous sommes intéressés aux mécanismes impliqués dans ce phénomène. Afin de permettre cette prédiction à toute température, et notamment à celles du milieu marin, l'effet de la température sur ces mécanismes a aussi été étudié. La modélisation de l'hydrolyse du polyamide a déjà fait l'objet de différents travaux [100, 101, 102, 179]. Les modèles développés sont basés sur plusieurs hypothèses, dont une qui n'a pas été

vérifiée par les expérimentations réalisées dans cette étude. En effet, la concentration en eau dans le matériau est généralement supposée constante, or, en pratique, nous avons précédemment démontré que la quantité d'eau dans le matériau augmente au cours du vieillissement en eau en présence (3.3.1.1) et en absence d'oxygène (3.1.1). Nous allons donc nous intéresser à la prise en compte de cette dernière à travers la définition d'un nouveau modèle.

4.1.2.1 Résultats obtenus

Une diminution de la masse molaire moyenne au cours de l'hydrolyse a été observée quelle que soit la température de vieillissement. Cette diminution a été attribuée à l'hydrolyse de fonctions amides dans la phase amorphe [99, 100, 101]. La diminution de la masse molaire moyenne peut aussi s'exprimer sous la forme d'une augmentation de la concentration en coupure de chaîne, calculée par les lois de Saito [131]. Étant donné que le processus se déroule uniquement dans la phase amorphe, et en absence de réticulation, la concentration en coupure de chaîne s'exprime selon l'équation 4.2.

$$s_{amorphe} = \rho_{amorphe} \cdot \frac{1}{1 - \chi_c} \cdot \left(\frac{1}{M_n} - \frac{1}{M_{n0}} \right) \quad (4.2)$$

$s_{amorphe}$ représente la concentration en coupure de chaîne dans la phase amorphe (mol/L), $\rho_{amorphe}$ la masse volumique de la phase amorphe (1,08 kg/L), χ_c le taux de cristallinité (%), M_{n0} et M_n respectivement la masse molaire moyenne initiale et au cours du vieillissement (kg/mol). La concentration en coupure augmente au cours du temps pour les différentes températures (figure 4.4), sans atteindre de plateau malgré les forts niveaux de dégradation atteints, illustrés par la perte totale de propriétés mécaniques en traction (figure 3.11).

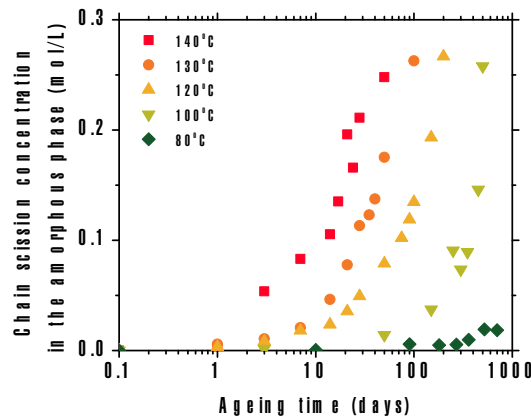


FIGURE 4.4 – Évolution de la concentration en coupure de chaîne dans la phase amorphe au cours de l'hydrolyse pure

Intéressons-nous maintenant à l'évolution de la concentration en eau dans la phase amorphe. Initialement, une augmentation rapide est observée puis, dans un second temps, l'augmentation est plus modérée (figure 4.5). Cette augmentation a été attribuée à la formation de groupements polaires [97, 98]. La réaction d'hydrolyse entraîne la formation de fonctions acides et amines, fortement polaires. Ces fonctions n'ont cependant pas été mises en évidence par spectroscopie FTIR (figure 3.3).

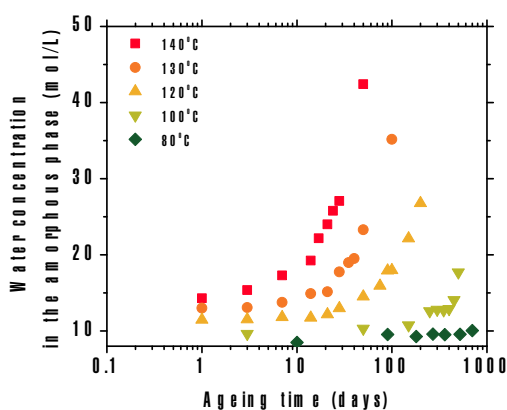


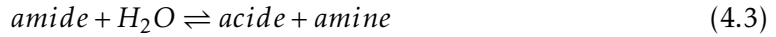
FIGURE 4.5 – Évolution de la concentration en eau dans la phase amorphe au cours de l'hydrolyse pure

En résumé, l'augmentation de la concentration en coupure de chaîne dans la phase amorphe est due à l'hydrolyse des fonctions amides. Les coupures s'accompagnent d'une augmentation de la concentration en eau dans la phase amorphe. Les comportements observés sont similaires pour les différentes températures. Ces observations soulèvent la question suivante : est-il possible de développer un modèle prédisant le vieillissement hydrolytique à n'importe quelle température ? C'est-à-dire, un modèle prenant en compte la dépendance en température mais également l'évolution de la concentration en eau dans le matériau au cours du vieillissement.

4.1.2.2 Présentation du modèle

La question de la définition d'un nouveau modèle cinétique, permettant de prédire la concentration en coupure de chaîne par hydrolyse, a été traitée. Un modèle existant a été modifié afin d'y intégrer l'augmentation de la concentration en eau dans la phase amorphe.

4.1.2.2.1 Modèle existant Dans la littérature, plusieurs modèles de cinétique d'hydrolyse du polyamide existent [100, 101, 102]. La réaction peut être écrite selon l'équation 4.3.



Pour le PA, l'hydrolyse n'est pas catalysée contrairement au polyuréthane [150]. La vitesse de coupure de chaîne dans la phase amorphe au cours de l'hydrolyse est donc définie selon l'équation 4.4.

$$\frac{ds_{amorphe}}{dt} = k_H \cdot [amide] \cdot [H_2O] - k_R \cdot [acide] \cdot [amine] \quad (4.4)$$

$s_{amorphe}$ représente la concentration en coupure de chaîne dans la phase amorphe (mol/L), k_H et k_R respectivement les constantes de vitesse de la réaction d'hydrolyse et de condensation (L/mol.s), [amide], [acide] et [amine] respectivement la concentrations des fonctions amides, acides et amines (mol/L). La réaction inverse de l'hydrolyse, la condensation, ne peut pas être négligée comme pour certains polymères tels que le PET. Il a été démontré une relation entre les constantes de vitesse k_R et k_H selon l'équation 4.5 [107].

$$\frac{k_R}{k_H} = \exp\left(\frac{-(H - S.T)}{R.T}\right) \quad (4.5)$$

S représente l'entropie (4 J/mol.K) et H l'enthalpie (-24,8 kJ/mol) de la réaction [107]. À notre connaissance, aucun modèle de la littérature ne prend en compte l'évolution de la concentration en eau dans la phase amorphe au cours du vieillissement. L'objectif de ce modèle est donc de la considérer et d'analyser l'effet sur la cinétique de coupure de chaîne.

4.1.2.2.2 Intégration de la concentration en eau Notre but est d'intégrer l'évolution de la concentration en eau au cours du vieillissement, ainsi que de s'assurer de la cohérence de la modélisation obtenue par rapport aux résultats expérimentaux. Pour les vieillissements considérés, la concentration en eau dans la phase amorphe a été tracée en fonction de la concentration en coupure de chaîne (figure 4.6).

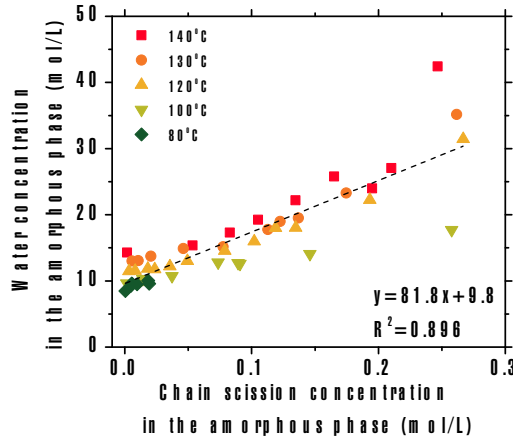


FIGURE 4.6 – Évolution de la concentration en eau en fonction des coupures de chaîne dans la phase amorphe au cours de l'hydrolyse

Une relation linéaire a été mise en avant entre ces deux paramètres, quelle que soit la température de vieillissement. La concentration en eau peut donc s'exprimer selon l'équation 4.6.

$$[H_2O](t) = 86,9.s_{amorphe}(t) + 9,4 \quad (4.6)$$

$[H_2O](t)$ représente la concentration en eau dans la phase amorphe et $s_{amorphe}(t)$ la concentration en coupure de chaîne au cours du vieillissement. En utilisant cette relation, l'équation 4.4 devient l'équation 4.7.

$$\frac{ds_{amorphe}}{dt} = k_H.[amide].(86,9.s_{amorphe}(t) + 9,4) - k_R.[acide].[amine] \quad (4.7)$$

La concentration des différentes fonctions chimiques a été exprimée au cours du vieillissement en fonction de la concentration en coupure de chaîne selon les équations 4.8, 4.9 et 4.10.

$$[acide] = [acide]_0 + s \quad (4.8)$$

$$[amine] = [amine]_0 + s \quad (4.9)$$

$$[amide] = [amide]_0 - s \quad (4.10)$$

$[\text{acide}]_0$, $[\text{amine}]_0$ et $[\text{amide}]_0$ représentent les concentrations initiales en fonctions acides, amines et amides. s décrit la concentration en coupure de chaîne. Initialement, nous avons fait l'hypothèse que $[\text{acide}]_0 = [\text{amine}]_0 = 1/M_{n0}$, avec M_{n0} la masse molaire moyenne initiale en nombre. La concentration initiale en groupements amides s'exprime : $[\text{amide}]_0 = 1/M_m$, avec M_m la masse molaire de l'unité répétitive. Pour le PA6, $M_m = 0,23$ kg/mol. Les constantes de vitesse k_R et k_H ont été obtenues par le fit des points expérimentaux à l'aide du logiciel MATLAB® et du solveur ode45.

Le résultat obtenu sur la modélisation de la concentration en coupure de chaîne dans la phase amorphe est présenté sur la figure 4.7, à la température de vieillissement de 120 °C. La modélisation a également été effectuée sans prendre en compte l'évolution de la concentration en eau. La figure démontre que l'évolution de la concentration en eau doit être prise en compte pour modéliser le plus fidèlement possible la réaction d'hydrolyse. Ceci est particulièrement mis en avant pour un fort niveau de dégradation. En résumé, lorsque l'on considère une concentration en eau constante dans le polymère, la concentration en coupure de chaîne tend vers un maximum de 0,15 mol/L, ce qui est bien différent du résultat expérimental (0,30 mol/L à 120 °C après 200 jours de vieillissement).

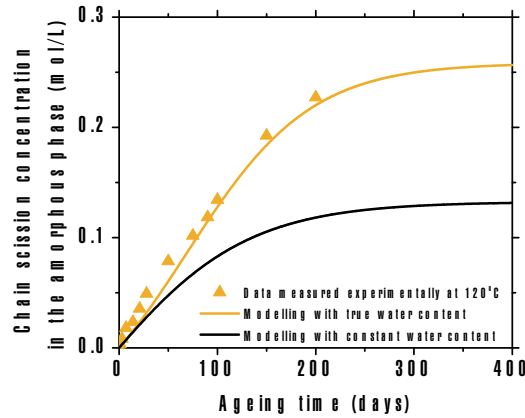


FIGURE 4.7 – Évolution de la concentration en coupure de chaîne dans la phase amorphe avec et sans prise en compte de l'augmentation de la concentration en eau au cours de l'hydrolyse à 120 °C

Les résultats obtenus à partir du modèle ont été comparés à ceux obtenus expérimentalement (figure 4.8.a). Une bonne corrélation est mise en évidence pour les différentes températures de 80 à 140 °C. Il est alors possible d'évaluer k_H pour les différentes températures. La dépendance à la température de la constante de vitesse k_H est décrite par un comportement Arrhénien (figure 4.8.b). Une énergie d'activation de 106 kJ/mol a été définie. La constante de vitesse peut donc être extrapolée pour de plus basses tem-

pératures de vieillissement. À notre connaissance, peu d'études sont disponibles concernant l'hydrolyse pure du polyamide 6. Il est donc compliqué de comparer cette valeur à la littérature. Cependant, à partir de données sur la caractérisation mécanique, Bernstein et al. [110] proposent une énergie d'activation de 102 kJ/mol pour l'hydrolyse pure du PA6,6. L'énergie définie est très proche de celle calculée dans notre étude.

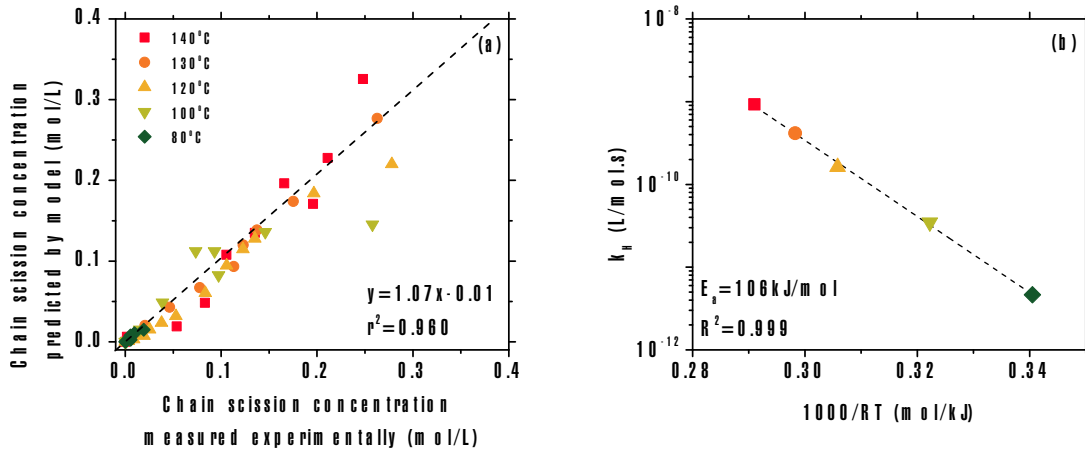


FIGURE 4.8 – Comparaison du modèle en fonction de l'expérimental sur la concentration en coupure de chaîne (a) et description de la dépendance à la température de la constante de vitesse de l'hydrolyse k_H par la loi d'Arrhenius (b)

Un nouveau modèle a donc été défini sur l'hydrolyse pure du polyamide 6 et permet de décrire l'évolution de la concentration en coupure de chaîne, quelle que soit la température de vieillissement. Nous avons démontré l'inexactitude d'une des hypothèses simplificatrices largement utilisée, consistant à estimer la concentration en eau constante au cours du vieillissement. Nous avons ici mis en avant que la concentration en eau augmente au cours de l'hydrolyse et que cette augmentation a un effet significatif sur la cinétique de coupure de chaîne. La prise en compte de celle-ci apparaît donc comme un point important lors de la modélisation de l'hydrolyse pure, en particulier pour les forts niveaux de dégradation. Dans l'aspect de la prédiction de la formation des microplastiques secondaires, le modèle peut être utilisé pour prédire la fragilisation avec la même approche que de précédentes études [144, 150]. Ce point est abordé dans le Chapitre 4.

4.2 Impact de l'oxygène sur la dégradation en eau

La modélisation de la réaction d'hydrolyse pure réalisée dans la section précédente nous permet de décrire la cinétique de dégradation aux températures du milieu marin. Dans le cas du vieillissement en eau en présence d'oxygène, il a été mis en évidence la présence simultanée de réactions d'hydrolyse et d'oxydation. Cependant, la cinétique observée est largement supérieure à celle des deux réactions prises séparément. L'origine de cette synergie est discutée à travers cette section.

4.2.1 Mise en évidence de l'accélération de la cinétique de dégradation

La cinétique de dégradation observée dans l'eau en présence d'oxygène est de loin bien supérieure à celle mise en évidence dans le cas de la thermo-oxydation et de l'hydrolyse pure pour les différentes températures étudiées. À titre d'exemple, à 80 °C, la cinétique de coupure de chaîne est environ 10 fois plus rapide qu'en thermo-oxydation et 100 fois plus rapide qu'en hydrolyse pure (figure 4.9). Il est également mis en évidence, pour la première fois à notre connaissance, que la thermo-oxydation est environ 10 fois plus rapide que l'hydrolyse pure, température égale.

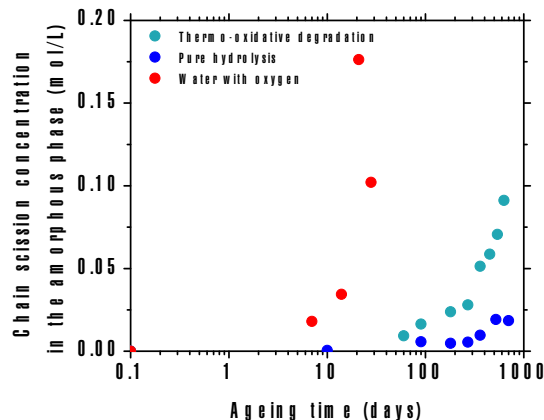


FIGURE 4.9 – Évolution de la concentration en coupure de chaîne dans la phase amorphe dans différents environnements à 80 °C

Des travaux réalisés sur du PA6,6 ont démontré l'inverse. En se basant sur des essais de traction et l'évolution de la masse molaire moyenne, il a été montré que le PA6,6 se dégrade plus vite en hydrolyse qu'en thermo-oxydation [102, 108, 110]. Cependant, El-Mazry et al. ont réalisé l'hydrolyse du PA6,6 sans contrôler la présence de l'oxygène, ce qui pourrait expliquer les résultats obtenus. Dans notre étude, les résultats sur les coupures de chaîne donnent les mêmes conclusions que sur les propriétés mécaniques en traction. Pour une température de vieillissement de 80 °C, une transition

ductile/fragile est observée dès 7 jours de vieillissement en eau en présence d'oxygène, 540 jours en thermo-oxydation et aucun comportement fragile en hydrolyse pure après 700 jours de vieillissement. Les résultats permettent donc de définir le couplage thermo-oxydation/hydrolyse comme le mode de dégradation le plus rapide puis, vient ensuite la thermo-oxydation et enfin l'hydrolyse pure. La différence de cinétique observée entre le couplage thermo-oxydation/hydrolyse et chacun des modes pris séparément soulève des questions sur l'origine de cette "accélération". Plusieurs hypothèses ont été formulées et sont analysées ci-dessous :

- H1. Le départ de stabilisants
- H2. L'accélération de la cinétique d'hydrolyse
- H3. L'hydrolyse de produits issus de l'oxydation
- H4. L'accélération de la cinétique d'oxydation

4.2.2 H1. Départ de stabilisants

La cinétique de coupure de chaîne observée en eau en présence d'oxygène pourrait être due à la présence initiale de stabilisants au sein du polymère, tels que des anti-oxydants. La présence de ces composés au sein du matériau le stabilise face à l'oxydation et donc diminue la cinétique de dégradation. Durant les vieillissements en eau, le matériau subirait un lessivage ce qui aurait pour conséquence d'extraire les stabilisants et donc de modifier significativement la cinétique de la réaction d'oxydation, comme mis en évidence pour des polyoléfines utilisées en tant que geotextiles [129, 130]. Le matériau de l'étude, d'après la déformulation réalisée, ne contient pas d'additifs. Cependant, afin d'étudier cette hypothèse, le PA6 a été immergé dans du toluène durant 24 h, afin d'extraire les éventuels additifs, puis thermo-oxydé à 100 °C. Les spectres FTIR des échantillons immergés dans le solvant ont été comparés à ceux des échantillons non traités. Aucune différence notable n'a été observée, en particulier dans la zone des carbonyles. De plus, les essais réalisés à un taux d'humidité de 98 % permettent également de mettre en lumière une modification de la cinétique (figure 3.36), alors qu'il n'est pas possible qu'un lessivage s'effectue dans cet environnement. Ainsi, l'hypothèse de la présence inattendue de stabilisants n'est pas vérifiée et ne permet donc pas d'expliquer la cinétique observée en eau en présence d'oxygène.

4.2.3 H2. Accélération de la cinétique d'hydrolyse

Lors de la modélisation de la cinétique de l'hydrolyse dans la section précédente, nous avons vu l'importance de considérer l'augmentation de la concentration en eau dans la phase amorphe induite par la formation de composés polaires. L'augmentation de cette dernière conduit à accroître la cinétique de dégradation. Au cours de la thermo-oxydation, la formation de produits de dégradation a été mise en avant par spectroscopie FTIR (figure 3.12). Ces composés sont également polaires et peuvent alors tout à fait permettre d'augmenter la concentration en eau dans la phase amorphe et donc accroître la cinétique d'hydrolyse [97, 98]. Afin d'étudier cette hypothèse, des échantillons ont été thermo-oxydés jusqu'à 360 jours à 80 °C, puis stockés en dessiccateur, et enfin exposés à différents taux d'humidité (HR) en enceinte climatique à 70 °C. Le point à 100 % d'humidité a été obtenu en immergeant les échantillons dans de l'eau déionisée.

La concentration en eau dans la phase amorphe, à l'état saturé, augmente avec le taux d'humidité (figure 4.10). En revanche, la concentration en carbonyles, représentée à travers le rapport des absorbances à 1711 cm^{-1} , impacte peu la concentration en eau, quel que soit le taux d'humidité considéré. Pour un taux d'humidité de 100 %, une concentration en eau de 6,8 mol/L a été obtenue pour l'échantillon non vieilli contre 6,3 mol/L pour celui thermo-oxydé 360 jours à 80 °C. La thermo-oxydation, pour les temps considérés, modifie très peu l'interaction du PA6 avec l'eau. L'hypothèse d'une accélération de la cinétique de l'hydrolyse induite par une augmentation de la concentration en eau, due à la formation de produits d'oxydation polaires, n'est donc pas vérifiée.

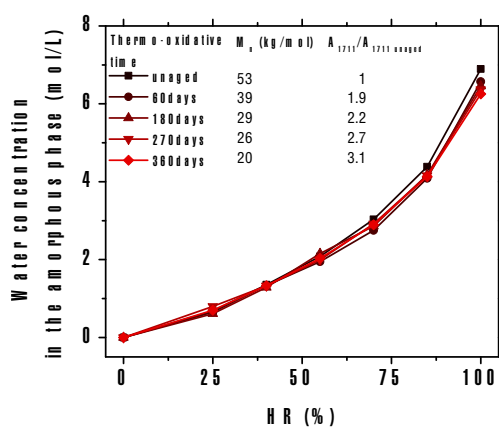


FIGURE 4.10 – Concentration en eau dans la phase amorphe à l'état saturé en fonction du taux d'humidité pour des absorptions d'eau réalisées à 70 °C sur des échantillons thermo-oxydés à 80 °C (M_n des échantillons après la période de thermo-oxydation)

4.2.4 H3. Hydrolyse de produits issus de l'oxydation

Au cours de l'oxydation en air ou en eau, la formation de produits de dégradation est observée en spectroscopie FTIR (figure 3.12 et 3.27). Certains de ces produits, tels que les imides, identifiés comme les composés majoritaires en oxydation [180], sont décrits dans la littérature comme sensibles à l'eau [147, 148, 149]. La sensibilité de ces fonctions à l'humidité a été avérée par le passé sur des polyimides aromatiques [181, 182]. L'hydrolyse de la fonction imide conduit à la formation d'une fonction acide carboxylique et amide primaire. Dans le cas de la dégradation du PA6, la stabilité de ces imides a été peu investiguée. L'hydrolyse de ces fonctions pourrait conduire à des coupures de chaîne supplémentaires ainsi qu'à la formation de fonctions acides. Une approche par étape a été menée, avec la réalisation d'une thermo-oxydation préalable à différents niveaux de dégradation, afin de faire varier la concentration des imides, suivie d'une hydrolyse pure des échantillons.

4.2.4.1 Mise en évidence de l'hydrolyse des imides

Au cours de la thermo-oxydation il a été mis en évidence la formation d'imides à 1734 cm^{-1} (figure 3.38.a), puis une diminution de l'absorbance au cours de l'hydrolyse pure (figure 3.38.b). Afin de mieux visualiser les différentes bandes, les spectres ont été déconvolués à l'aide du logiciel Fityk®. Un exemple de déconvolution est présenté sur la figure 4.11.a, avec le spectre du PA6 thermo-oxydé 75 jours à 100 °C . L'évolution de chacune des bandes a ensuite été suivie au cours de l'hydrolyse pure (figure 4.11.b). La concentration des fonctions imides diminue de moitié après 14 jours d'hydrolyse, les fonctions acides diminuent également mais plus faiblement.

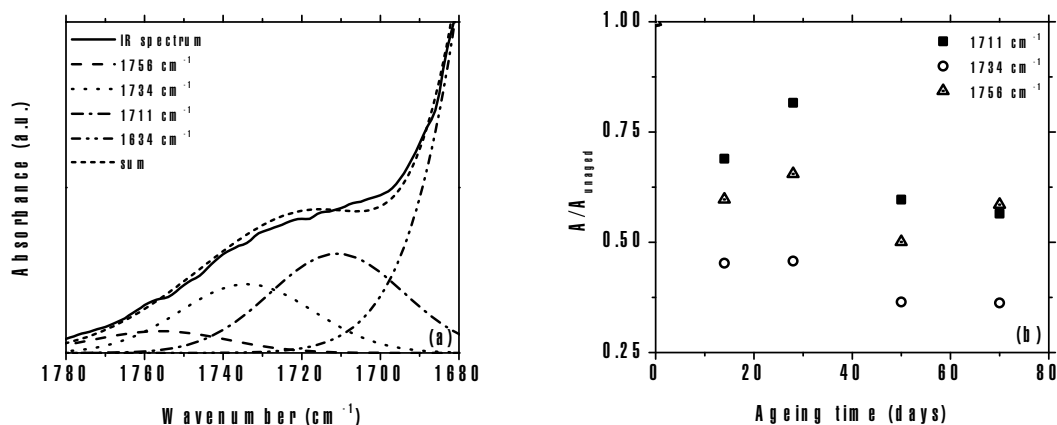


FIGURE 4.11 – Déconvolution du spectre FTIR du PA6 thermo-oxydé 75 jours à 100 °C (a) et évolution relative des bandes caractéristiques au cours de l'hydrolyse pure à 100 °C (b)

4.2.4.2 Impact de l'hydrolyse des imides

Au cours de l'hydrolyse des échantillons, il a été mis en lumière que la masse molaire moyenne diminue d'autant plus vite que la durée de thermo-oxydation augmente (figure 3.39). L'évolution de la concentration en coupure de chaîne dans la phase amorphe (figure 4.12) est quasiment linéaire pour chaque temps de thermo-oxydation préalable. Il ne semble pas y avoir d'augmentation de la cinétique des coupures de chaîne entre 0 et 14 jours, période durant laquelle la diminution des imides est significative. En revanche, la figure 4.12 révèle une modification de la cinétique globale en fonction de la période de thermo-oxydation préalable (au moins jusqu'à 75 jours). Cette observation montre que l'état de dégradation initial affecte sa cinétique d'hydrolyse. À notre connaissance, c'est la première fois qu'un tel phénomène est observé.

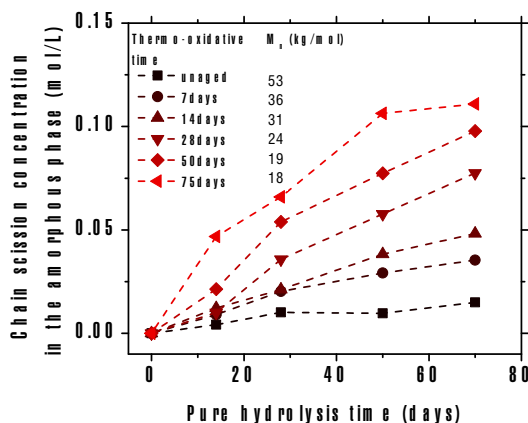


FIGURE 4.12 – Évolution de la concentration en coupure de chaîne dans la phase amorphe au cours de l'hydrolyse à 100 °C d'échantillons pré-oxydés à 100 °C (M_n des échantillons après la période de thermo-oxydation)

Afin de caractériser l'influence de la pré-oxydation sur la cinétique d'hydrolyse, la vitesse des coupures induites par l'hydrolyse a été tracée en fonction de la concentration de coupure présentée par les échantillons préalablement thermo-oxydés (figure 4.13). Il apparaît une relation linéaire entre la vitesse d'hydrolyse et la concentration en coupure de chaîne induites par la thermo-oxydation. Plus la concentration en coupure de chaîne induite par la thermo-oxydation est élevée, plus la vitesse de coupure de chaîne par hydrolyse est importante. Ces résultats n'ont, à notre connaissance, jamais été mis en évidence dans la littérature. La concentration en coupure de chaîne des échantillons préalablement thermo-oxydés correspond en fait à une mesure indirecte de la concentration en produits de dégradation (imides et acides) [119].

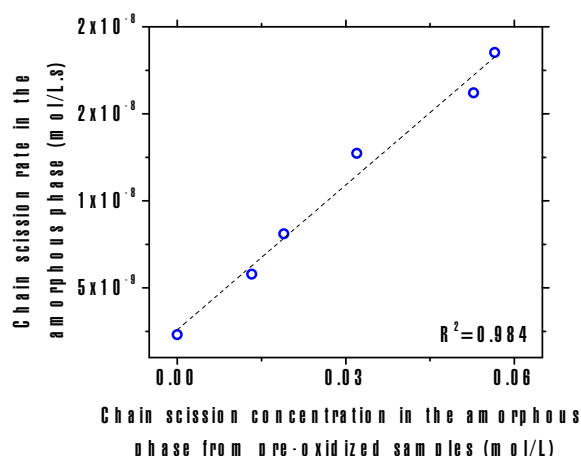


FIGURE 4.13 – Évolution de la vitesse de coupure de chaîne au cours de l’hydrolyse pure en fonction de la concentration en coupure de chaîne induite préalablement par la thermo-oxydation à 100 °C

Les résultats obtenus peuvent évoquer une catalyse acide de la cinétique d’hydrolyse, phénomène subi par certains polymères dont les produits de dégradation sont des acides [150]. Cependant, une différence existe entre la dégradation par hydrolyse pure et en eau en présence d’oxygène.

D’après les analyses en chromatographie d’exclusion stérique, il a été mis en avant une augmentation du PDI dans le cas de la dégradation en présence d’oxygène (figure 3.28 et 3.36). Cette augmentation traduit la présence de réactions de réticulation, qui sont caractéristiques des processus oxydatifs [119]. Ces observations tendent à montrer que c’est la cinétique de la réaction d’oxydation qui est modifiée en présence d’eau.

Les résultats mettent en évidence l’existence de l’hydrolyse des imides au regard des spectres obtenus en FTIR (figure 4.11). En revanche, le rôle joué par l’hydrolyse de ces composés dans la dégradation est mineur, d’après l’évolution de la concentration en coupure de chaîne (figure 4.12). La comparaison des cinétiques observées dans les différents environnements suffit à s’en rendre compte (figure 4.14). La pré-oxydation de l’échantillon augmente la cinétique d’hydrolyse mais ne permet pas d’expliquer les résultats obtenus dans le cas du vieillissement en eau en présence d’oxygène.

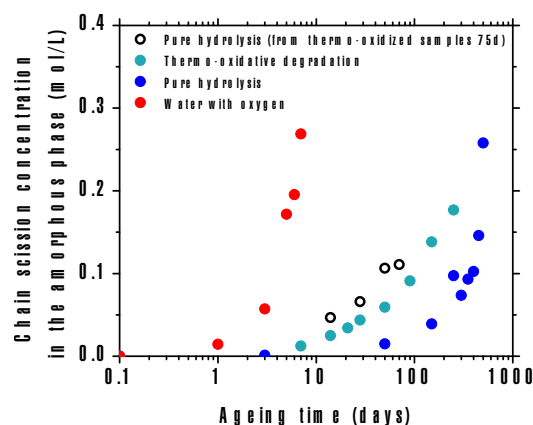


FIGURE 4.14 – Évolution de la concentration en coupure de chaîne dans la phase amorphe dans différents environnements à 100 °C

4.2.5 H4. Accélération de la cinétique d'oxydation

La dernière hypothèse évoquée est une accélération de la cinétique d'oxydation. À la vue de l'augmentation du PDI avec le taux d'humidité (figure 3.36), cette hypothèse paraît comme la plus probable mais complètement nouvelle. Quelques études dans la littérature font mention d'une cinétique de dégradation modifiée en présence d'humidité [110, 183, 184, 185], sans toutefois en expliquer l'origine. Nous avons formulé diverses hypothèses qui pourraient conduire à une augmentation de la cinétique du processus d'oxydation.

4.2.5.1 Mobilité des groupements

Les molécules d'eau sont connues pour plastifier le polyamide et induire une diminution de la température de transition vitreuse T_g [186]. Cette modification induit une plus grande mobilité des chaînes et donc, potentiellement, des réactions plus favorables entre groupements. À la vue des résultats obtenus (figure 3.36), il semble que pour un taux d'humidité supérieur à 70 % cette hypothèse soit possible. Afin d'étudier ce point, il serait intéressant de diminuer la T_g du matériau par un solvant non aqueux¹, afin de considérer uniquement la réaction d'oxydation, puis de réaliser un vieillissement selon le même mode opératoire qu'en eau en présence d'oxygène. Le tracé de la vitesse de coupure de chaîne en fonction de la T_g permettrait de répondre à l'influence de la mobilité des chaînes sur la cinétique du processus d'oxydation.

1. Température de transition vitreuse du PA6 saturé par l'ortho-xylene ($T_g = 13$ °C) et le para-xylene ($T_g = 12$ °C) [187]

4.2.5.2 Concentration en oxygène

Le phénomène de plastification modifie les propriétés physico-chimiques du polymère et induit une évolution de la perméabilité du matériau et de la solubilité de l'oxygène [188]. Ces modifications pourraient conduire à une augmentation de la concentration en oxygène disponible et donc de fait accroître la cinétique d'oxydation.

4.2.5.3 Influence des produits d'hydrolyse

La dernière hypothèse évoquée est une influence des produits de dégradation de l'hydrolyse sur la cinétique d'oxydation. Au cours de l'hydrolyse, des fonctions acides sont notamment formées [189]. Il a été démontré qu'une augmentation de la concentration de ces groupements acides terminaux augmente la cinétique d'oxydation [190]. Le passage d'une concentration de 50 à 100 mmol/kg suffit à doubler la constante de vitesse de la réaction d'initiation. Afin d'étudier cette possibilité, des échantillons de PA6 préalablement hydrolysés ont été thermo-oxydés à 100 °C. L'évolution de la concentration en coupure de chaîne (figure 4.15), ne permet pas de mettre en évidence une augmentation de la cinétique en fonction de la concentration en acides terminaux.

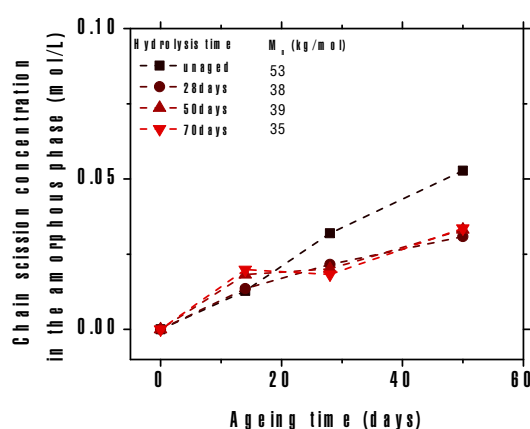


FIGURE 4.15 – Évolution de la concentration en coupure de chaîne dans la phase amorphe au cours de la thermo-oxydation à 100 °C d'échantillons préalablement hydrolysés (M_n des échantillons après la période d'hydrolyse)

Nous avons vu que la cinétique observée en eau en présence d'oxygène est un couplage fort entre le processus d'oxydation et d'hydrolyse. Plusieurs hypothèses ont été émises pour expliquer cette synergie, mais aucune n'a permis d'élucider la cinétique observée. Pour autant, il semble clair qu'une modification de la cinétique d'oxydation en soit à l'origine.

Chapitre 5

Compréhension de la formation des microplastiques en milieu marin

5.1 Critère de formation des microplastiques

La formation des microplastiques secondaires, particules de plastique de taille inférieure à 5 mm, par la fragmentation de macroplastiques dépend des propriétés mécaniques du matériau ainsi que de la sollicitation mécanique à laquelle il est soumis [191]. Au cours du vieillissement, le polyamide 6 subit des modifications de ses propriétés physico-chimiques et mécaniques. Au-delà d'un niveau de dégradation, le matériau initialement ductile devient fragile. L'objectif ici est de déterminer un paramètre physico-chimique ou mécanique pertinent, permettant de caractériser la fragilisation du matériau. En se basant sur ce paramètre, le but est ensuite de prédire la formation des microplastiques, considérant un seuil de fragmentation. Afin de déterminer ce paramètre, seulement une partie des résultats obtenus a été utilisée.

5.1.1 Définition des vieillissement homogènes ou inhomogènes

Les résultats obtenus sur certains vieillissements, notamment la photo-oxydation et la thermo-oxydation ont mis en avant des modes de fragilisation évoquant une dégradation inhomogène. Ces observations ont été validées par des analyses en spectroscopie FTIR dans l'épaisseur. Le caractère homogène ou inhomogène de chaque mode de vieillissement est ensuite discuté, en se basant sur nos observations et la littérature. Le tableau 5.1 synthétise les vieillissements définis comme homogène ou non.

Vieillessement	Température (°C)	Homogène à 250 μm	Homogène à 75 μm
Hydrolyse	140	O	NA
	130	O	NA
	120	O	NA
	100	O	NA
	80	O	NA
Thermo-oxydation	140	N	O
	120	N	O
	100	N	O
	80	N	NA
Eau en présence d'oxygène	100	N	NA
	90	N	NA
	80	N	NA
Photo-oxydation	60	N	N

Tableau 5.1 – Classification des vieillissements suivant leur homogénéité (O : oui, N : non et NA : non applicable)

5.1.1.1 Hydrolyse pure

Dans le cas de la réaction d'hydrolyse, le processus peut être limité par la diffusion de l'eau. Comme exposé dans le Chapitre 3, la diffusion de l'eau dans les échantillons de PA6 est extrêmement rapide devant la cinétique d'hydrolyse pour les épaisseurs considérées. En effet, le temps pour saturer un échantillon de 250 μm est de l'ordre de la minute pour les températures considérées ici [87]. L'intégralité des résultats obtenus en hydrolyse est donc considérée comme homogène.

5.1.1.2 Thermo-oxydation

Dans le cas de la thermo-oxydation, le processus peut être limité par la diffusion de l'oxygène (DLO). Ce phénomène est bien connu dans la littérature et a été sujet au développement d'approches théoriques [125, 126]. C'est une compétition entre la diffusion de l'oxygène dans le matériau et sa consommation. L'échantillon est alors plus oxydé en surface qu'en son cœur, on parle d'un système cœur-peau. À partir des vitesses de consommation et de diffusion de l'oxygène, il est possible de définir une épaisseur théorique oxydée (TOL). L'évolution du TOL en fonction de la température a été présentée dans le Chapitre 1 (figure 1.13) à partir des données obtenues par Gijsman et al. [126]

sur un PA6 non stabilisé. Théoriquement, les échantillons de 250 μm sont sujets au DLO au dessus de 120 °C. Cependant, les résultats pour des températures plus faibles ont montré un comportement en fragilisation identique à celui obtenu à 140 °C (figure 3.18). Cette observation indique également la présence d'un phénomène de DLO en dessous de 120 °C. Afin de s'affranchir de ce phénomène, des échantillons plus fins, de 75 μm , ont été utilisés. Ces échantillons ont un comportement mécanique en traction (figure 3.19) similaire à celui observé pour l'hydrolyse pure, considérée homogène. Ces échantillons de 75 μm sont donc les seuls considérés comme subissant une dégradation homogène en thermo-oxydation.

5.1.1.3 Photo-oxydation

Dans le cas de la photo-oxydation, c'est la propagation limitée du rayonnement UV qui est à l'origine de la dégradation surfacique des échantillons. En effet, le matériau n'absorbe que dans une faible épaisseur [128] ce qui fait apparaître un large gradient de propriété résultant en un système cœur-peau, dont on observe les conséquences sur les courbes de traction (figure 3.22). Les différents vieillissements réalisés en photo-oxydation ont donc été considérés comme inhomogène.

5.1.1.4 Vieillissement en eau en présence d'oxygène

Le vieillissement en eau en présence d'oxygène est le cas le plus complexe à traiter, car deux phénomènes sont impliqués. D'une part, l'hydrolyse, homogène pour les épaisseurs d'échantillons considérées ici. D'autre part, la thermo-oxydation, considérée comme inhomogène pour les échantillons de 250 μm du fait de la présence du phénomène de DLO. Cependant, d'un côté la présence d'eau pourrait modifier la diffusion de l'oxygène dans le matériau et donc augmenter le TOL. D'un autre côté, il a été mis en évidence une accélération de la cinétique de dégradation pour le couplage hydrolyse/thermo-oxydation. L'hypothèse de l'accélération de l'oxydation due à la présence d'eau a été retenue comme la plus probable. Cette augmentation conduirait, quant à elle, à une diminution du TOL. D'après les résultats obtenus sur les essais de traction (figure 3.35), nous pouvons voir un comportement similaire à celui obtenu lors de la thermo-oxydation des films de 250 μm , considérés comme inhomogènes. Ces observations tendent à penser que le TOL diminue lors du couplage hydrolyse/thermo-oxydation par rapport à la thermo-oxydation seule. Des analyses complémentaires en spectroscopie FTIR dans l'épaisseur semblent confirmer cette observation. La dégradation en eau en présence d'oxygène est donc considérée comme inhomogène. Des essais sur des échantillons de 75 μm ont été envisagés, mais la réalisation des essais mécaniques sur les échantillons fragiles s'est montrée complexe.

5.1.2 Fragilisation dans le cas d'une dégradation homogène

5.1.2.1 Mise en évidence de la fragilisation

Dans le Chapitre 3, il a été mis en évidence une modification du comportement mécanique en traction au cours du vieillissement. À l'état neuf, le matériau possède un comportement ductile avec une déformation à la rupture autour de 370 %. La courbe de traction peut être divisée en deux parties, le domaine élastique jusqu'au seuil de 0 à 4 %, où la déformation est proportionnelle à la contrainte (loi de Hooke), et le domaine plastique ; après le seuil de 4 à 370 %. Dans les polymères semi-cristallins, la déformation plastique implique plusieurs mécanismes : le désenchevêtrement des chaînes amorphes, le cisaillement des lamelles cristallines et l'apparition de cavitation qui induit des concentrations de contrainte [192]. Au cours du vieillissement, des coupures de chaîne sont observées et induisent une diminution de la longueur des chaînes, une augmentation du taux de cristallinité et un amincissement des lamelles amorphes. En traction uniaxiale, cela se traduit d'abord par une diminution de l'allongement à la rupture (figure 5.1) sans modification de la contrainte au seuil (on observe en revanche un changement de l'allure du seuil). Il y a ensuite la disparition du domaine plastique, le matériau rompant dans le domaine élastique c'est la transition ductile-fragile.

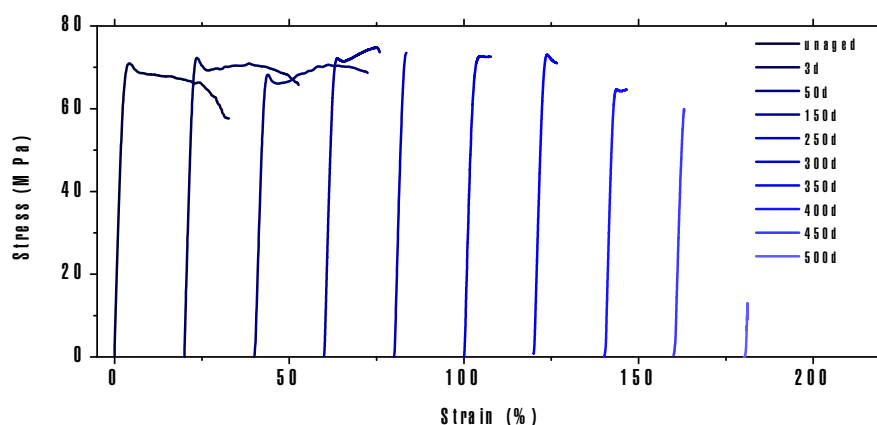


FIGURE 5.1 – Courbes de traction au cours de l'hydrolyse pure à 100 °C

Dans la littérature, la déformation à la rupture est couramment utilisée pour suivre la fragilisation des polymères semi-cristallins. En effet, ce paramètre s'avère sensible aux coupures de chaîne [132, 159]. Dès une faible concentration en coupure, la déformation chute rapidement [134]. Le paramètre de suivi de la dégradation le plus adapté semble être la déformation à rupture, puisqu'elle chute régulièrement au cours du vieillissement. En revanche la déformation ne permet pas d'identifier le moment de la transition ductile-fragile. En effet, cela nécessite de fixer une valeur arbitraire à partir de

laquelle la transition est définie [144, 193]. La contrainte maximale permet d'identifier la transition, car elle commence à chuter une fois la transition atteinte. Elle apparaît donc comme un critère qualitatif. Toutefois, cette dernière est constante avant la transition, et n'est pas donc adaptée au suivi de vieillissement. Les deux paramètres apparaissent donc complémentaires et seront considérés et confrontés dans la suite.

5.1.2.2 Paramètres gouvernant la fragilisation

La fragilisation des polymères est étudiée depuis des décennies, dans le but, entre autres, de déterminer la durée de vie des matériaux. Dans les polymères, la fragilisation a été largement étudiée sur les polyolefines [146, 154, 194, 195], et moins fréquemment sur le PET [75] et le PA [101, 156]. Ces études mettent en avant différents paramètres identifiés comme facteur majeur de la fragilisation. La masse molaire moyenne M_n en est un. Au-dessus d'une masse molaire critique M'_c , le comportement du matériau est dit ductile, et en dessous, fragile. Cette grandeur est définie comme intrinsèque au matériau. M'_c peut être reliée à la masse molaire entre enchevêtrements M_e via la relation empirique $M'_c \approx 5 M_e$ [152]. Un autre paramètre a été utilisé pour décrire la fragilisation des polymères, l'épaisseur des lamelles amorphes l_a . Il a été montré qu'en dessous d'une épaisseur critique l'_a , le matériau est fragile [134, 154]. Lorsque $l_a > l'_a$, la contrainte appliquée peut être transférée aux cristallites et induire un cisaillement des lamelles résultant en une déformation plastique. Pour $l_a < l'_a$, l'échantillon rompt dans sa partie élastique. Un troisième paramètre est également évoqué, le taux de cristallinité [156]. Ce paramètre est moins considéré pour expliquer la fragilisation, mais a été évoqué comme facteur gouvernant la fragmentation du PE et du PP [74]. Les trois paramètres mentionnés ont donc été considérés, avec la contrainte maximale et la déformation à la rupture, afin de discuter de leurs pertinences dans notre cas.

5.1.2.2.1 Taux de cristallinité Nous avons vu dans le Chapitre 3, qu'au cours de la dégradation, le phénomène de chimicristallisation conduit à une augmentation du taux de cristallinité du PA6. On peut alors se poser la question du rôle de cette évolution dans la fragilisation. Est-il possible de définir un seuil à partir duquel le PA6 est fragile? L'évolution de la contrainte maximale et de la déformation à la rupture en fonction du taux de cristallinité sont représentées sur la figure 5.2. En ce qui concerne l'allongement à la rupture, aucune relation n'est établie avec le taux de cristallinité. La diminution de l'allongement à la rupture ne peut pas être reliée au taux de cristallinité. En ce qui concerne la contrainte maximale, l'interprétation est plus complexe. Si l'on considère uniquement un type de vieillissement, par exemple l'hydrolyse pure, les données peuvent être divisées en deux parties. Une première partie où le taux de cristallinité est compris entre 20 et 40 % et la contrainte maximale relativement stable, caractéristique du comportement

ductile du PA6. Et une seconde partie, pour un taux de cristallinité supérieur à 40 %, pour laquelle la contrainte maximale chute : le matériau est devenu fragile. En considérant un seul type de vieillissement, un taux de cristallinité critique aurait pu être défini. Cependant, pour les vieillissements thermo-oxydatifs, la contrainte maximale chute dès un taux de cristallinité de 30 %. Le taux de cristallinité ne peut donc être défini comme un critère de fragilisation, car dépendant du mode de vieillissement, voire même du matériau. Ce critère n'est donc pas pertinent pour répondre à la problématique de la formation des microplastiques, où un couplage de l'hydrolyse et de la thermo-oxydation est impliqué.

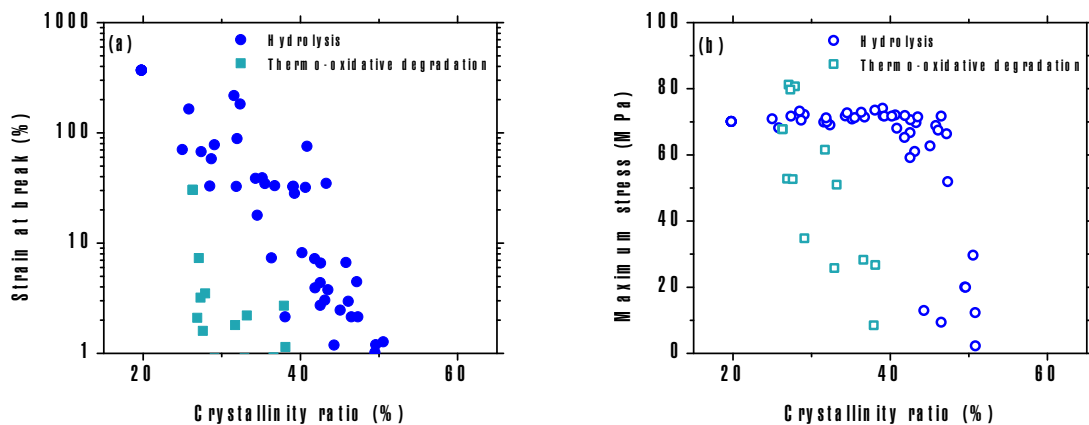


FIGURE 5.2 – Évolution de la déformation à la rupture (a) et de la contrainte maximale (b) en fonction du taux de cristallinité

5.1.2.2.2 Masse molaire moyenne La masse molaire moyenne est un paramètre largement utilisé pour caractériser la fragilisation des polymères semi-cristallins et amorphes [75, 134, 144, 150]. Au cours de la dégradation, les coupures de chaîne induisent une diminution de la longueur des macromolécules. Nous avons vu précédemment que pour les polymères amorphes et semi-cristallins, il existe une relation entre M'_c et M_e . En ce qui concerne le PA6, sa phase amorphe est à l'état vitreux, lorsqu'il est sec, et peut passer caoutchoutique en présence d'eau [186]. Nous resterons ici dans le cas où le PA6 est à l'état vitreux (sec).

La figure 5.3 présente l'évolution de l'allongement à la rupture et de la contrainte maximale en fonction de la masse molaire moyenne. L'allongement à la rupture peut être corrélé de manière empirique avec la longueur des chaînes. Plus la masse molaire moyenne diminue et plus l'allongement à la rupture diminue. Une relation empirique exponentielle a été définie entre ces deux paramètres. En ce qui concerne la contrainte maximale, les données disponibles dans la littérature [83, 196, 197, 198] ont été ajou-

tées sur la figure 5.3.b. Le graphique peut être divisé en deux zones. Une première zone, pour une masse molaire supérieure à 15 kg/mol où la contrainte maximale reste stable et le comportement du matériau ductile. Une seconde zone, pour une masse molaire inférieure à 15 kg/mol, où la contrainte maximale chute, le matériau rompt dans le domaine élastique. On observe une concordance des points disponibles dans la littérature avec notre jeu de données. Une masse molaire moyenne critique de 15 kg/mol peut être définie à la transition, et ceux de manière intrinsèque au matériau et indépendante du type de vieillissement, contrairement au taux de cristallinité. La M'_c du PA6 peut être définie à 15 kg/mol. Cette valeur n'était pas établie dans la littérature, de par le manque de données dans le domaine fragile. À titre de comparaison, le PA11 a une M'_c de 10 kg/mol (amorphe vitreux) [144], le PE de 25 kg/mol (amorphe caoutchoutique) [133] et le PP 35 kg/mol (amorphe caoutchoutique) [146].

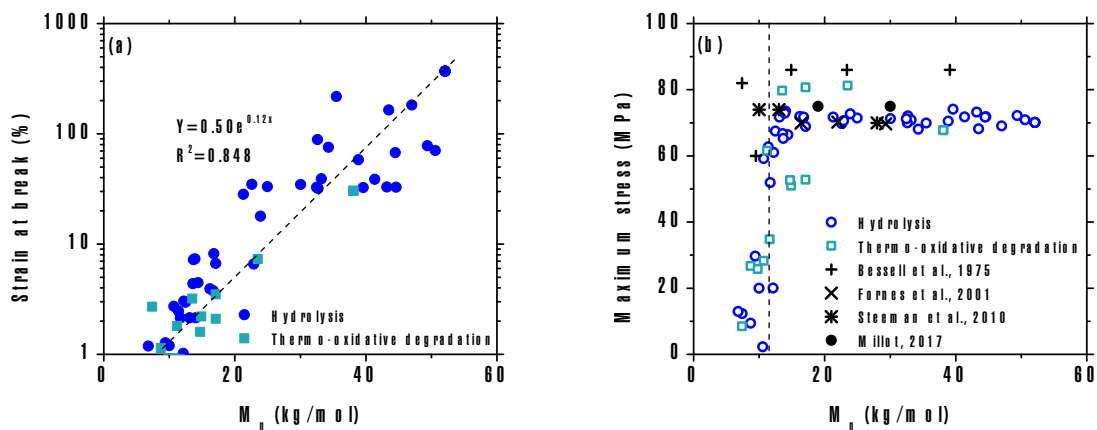


FIGURE 5.3 – Évolution de la déformation à la rupture (a) et de la contrainte maximale (b) en fonction de la masse molaire moyenne

5.1.2.2.3 Épaisseur des lamelles amorphes L'épaisseur des lamelles amorphes a également été utilisée pour décrire la fragilisation des semi-cristallins [154]. Nous avons mis en évidence dans le Chapitre 3, que la fraction volumique de la phase amorphe diminue au cours du vieillissement. Ce confinement des couches amorphes a été exposé dans de nombreux semi-cristallins et constitue un critère permettant d'identifier la transition ductile-fragile.

La figure 5.4 présente l'évolution de l'allongement à la rupture et de la contrainte maximale en fonction de l'épaisseur des lamelles amorphes. L'allongement à la rupture est corrélé de manière empirique avec l'épaisseur des lamelles amorphes. Plus l_a diminue, plus l'allongement à la rupture décroît. En considérant la contrainte maximale, il est possible de définir une épaisseur de lamelles amorphes critique afin d'identifier la tran-

sition ductile-fragile, de façon similaire à la longueur des chaînes. Ce critère, comme la masse molaire moyenne critique, est également intrinsèque au matériau. Ainsi, à partir d'une épaisseur critique $l'_a = 5$ nm, le PA6 devient fragile. Pour le PE, il a été défini une l'_a entre 6 et 8 nm [154, 195] et pour le PA11 de 6,5 nm [144].

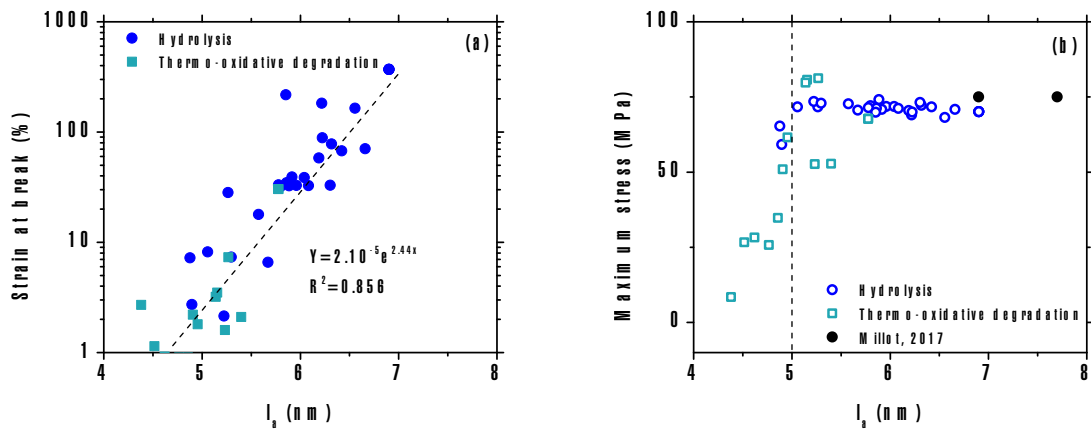


FIGURE 5.4 – Évolution de la déformation à la rupture (a) et de la contrainte maximale (b) en fonction de l'épaisseur des lamelles amorphes

Pour conclure, nous avons pu établir que le taux de cristallinité ne permet pas de décrire correctement la fragilisation du PA6 du fait de sa dépendance au mode de vieillissement. Il est intéressant de remarquer, que si nous avons considéré une unique condition de vieillissement, nous aurions conclu l'inverse. La masse molaire moyenne et l'épaisseur des phases amorphes ont été identifiés comme des paramètres à partir desquels il est possible de définir des critères d'identification de la transition ductile-fragile. Quant à l'utilisation de l'allongement à la rupture ou de la contrainte maximale, cela dépend de ce que l'on veut caractériser.

Pour caractériser une fragilisation, dans le sens de l'endommagement graduel du matériau, la déformation à la rupture est le paramètre à utiliser, puisqu'il diminue de façon régulière au cours du vieillissement. Une diminution de l'allongement à la rupture est observée dès les premiers instants de la dégradation (c'est-à-dire pour une faible concentration en coupure de chaîne), ce qui démontre de plus sa sensibilité. Si l'on souhaite identifier à quel moment intervient la transition ductile-fragile, alors la contrainte maximale est le paramètre le plus pertinent. En effet, la transition correspond directement au début de la chute de la contrainte maximale, ce qui permet de définir un critère de fragilisation. En revanche, la contrainte maximale restant constante avant cette transition, elle ne permet pas de suivre l'endommagement graduel du PA6. En résumé, le comportement du PA6 peut être illustré selon la figure 5.5.

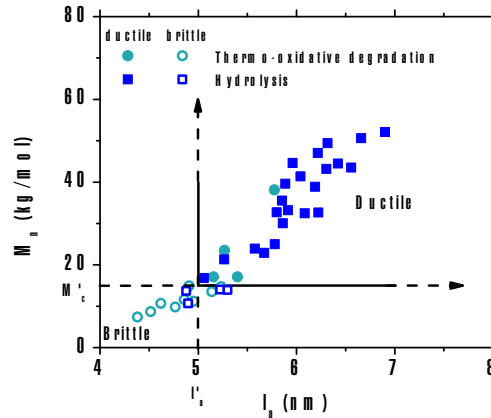


FIGURE 5.5 – Diagramme comportemental du polyamide 6

Il ne semble pas possible de faire une distinction entre M_n et l_a . Cela peut s'expliquer par le fait qu'il existe une relation empirique entre ces deux paramètres [141] selon l'équation 5.1, avec l_a l'épaisseur des lamelles amorphes (nm), l_{a0} et α_0 des constantes et M_w la masse molaire moyenne en poids (kg/mol). Toutefois, cette relation est discutable dans le cas de l'oxydation du fait de l'augmentation de l'indice de polydispersité.

$$l_a = l_{a0} + \alpha_0 \cdot \sqrt{M_w} \quad (5.1)$$

Il est connu que les propriétés mécaniques en traction uniaxiale sont liées à la mobilité des chaînes [199]. Afin d'approfondir la compréhension de cette relation, une étude des relaxations structurales par analyse mécanique dynamique (DMA) ou de spectroscopie diélectrique [200] présente ici une perspective intéressante, qui n'a malheureusement pas pu être creusée par manque de temps. Il est notamment judicieux de s'intéresser à :

- La relaxation α , qui est associée à la température de transition vitreuse T_g , implique le mouvement de longues chaînes [201]. Il est établi, selon la loi de Fox-Flory, qu'une diminution de la masse molaire moyenne induit une baisse de la T_g [202].
- La relaxation β , qui est associée quant à elle, au mouvement des segments de chaîne incluant des groupements amides non liés par liaisons hydrogène [201]. Une diminution de la masse molaire moyenne pourrait également entraîner une variation de la température à laquelle se produit la relaxation β .

Le suivi de ces températures pourrait permettre de quantifier la mobilité de la phase amorphe ainsi que de mettre en relation T_g et T_β avec la contrainte maximale et la masse molaire moyenne. La T_β pourrait aussi être mise en relation avec la température de transition ductile-fragile du matériau $T_{D/B}$ afin de quantifier son évolution en fonction de la longueur des chaînes [186].

5.1.3 Origine de la fragilisation dans le polyamide 6

Nous avons vu précédemment que la fragilisation et la transition ductile-fragile du PA6 peuvent être décrites à partir de la masse molaire moyenne et de l'épaisseur des lamelles amorphes. Pour ces deux paramètres, une loi empirique a été établie avec l'allongement à la rupture. Des valeurs critiques ont été définies à partir de l'évolution la contrainte maximale. Maintenant que nous avons identifié des paramètres structuraux pertinents, nous allons nous intéresser à l'origine de la diminution de l'allongement à la rupture et de la contrainte maximale au cours du vieillissement.

5.1.3.1 Molécules liens

Les propriétés mécaniques d'un semi-cristallin dépendent de l'énergie de cohésion du polymère mais également de sa capacité à transmettre les contraintes entre les phases. La transmission de ces dernières est assurée par des chaînes dites liens, qui relient la phase amorphe et la phase cristalline. Au cours des processus de dégradation, des coupures de chaîne se produisent aléatoirement au sein de la phase amorphe et peuvent donc affecter ces chaînes liens.

La quantification de ces molécules est très complexe. Une méthode permettant de l'estimer a été proposée, à partir de la largeur de seuil plastique [203]. Cependant, nos courbes de traction ne permettent pas de mettre proprement en évidence une évolution de la largeur des seuils (figure 5.6). Deux interprétations sont possibles : soit la concentration en molécules liens varie faiblement, soit la technique expérimentale n'est pas adéquate dans notre cas. Une approche théorique a donc été préférée, développée en se basant sur la probabilité qu'une chaîne soit une molécule lien.

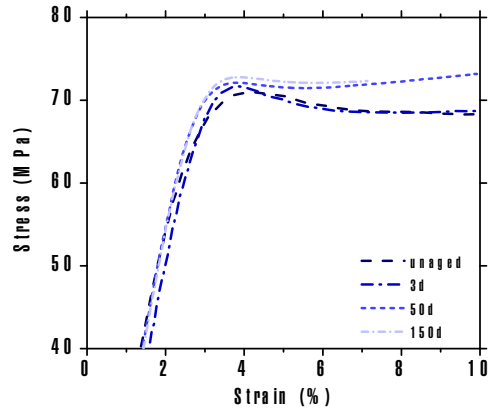


FIGURE 5.6 – Évolution du seuil plastique au cours de l’hydrolyse pure à 100 °C

La première approche théorique a été celle proposée par Huang et Brown [157], ensuite reprise par Seguela [158]. Les semi-cristallins sont organisés suivant des empilements de lamelles cristallines et amorphes. Pour qu’une chaîne puisse être une molécule lien, son rayon de giration R_g doit être supérieur à l’épaisseur des lamelles amorphes, soit $R_g > l_a$. Le rayon de giration représente la distance entre chaque extrémité d’une chaîne. Il peut être évalué selon l’équation 5.2 [158].

$$R_g^2 = a^2 \cdot M \quad (5.2)$$

M représente la masse molaire moyenne (kg/mol) et a^2 la longueur de Kuhn ($\text{nm}^2 \cdot \text{mol}/\text{kg}$). Dans le cas du PA6, $a^2 = 8,53 \text{ nm}^2 \cdot \text{mol}/\text{kg}$ [204]. Il est alors possible de déterminer les points expérimentaux pour lesquels la condition $R_g > l_a$ est vérifiée. Les calculs ont été réalisés à partir de la masse molaire moyenne en nombre (M_n) afin de nous placer dans le cas le plus défavorable, par rapport à la masse molaire en poids qui elle aboutit à une valeur du R_g plus grande.

Le rayon de giration calculé est donc, comme la masse molaire, une moyenne sur l’échantillon. Considérant les échantillons pour lesquels la dégradation a précédemment été identifiée comme homogène, les résultats montrent que la totalité des points se situent dans le cas où $R_g > l_a$ (figure 5.7). On peut donc conclure que la formation de molécules liens est possible pour tous ces échantillons.

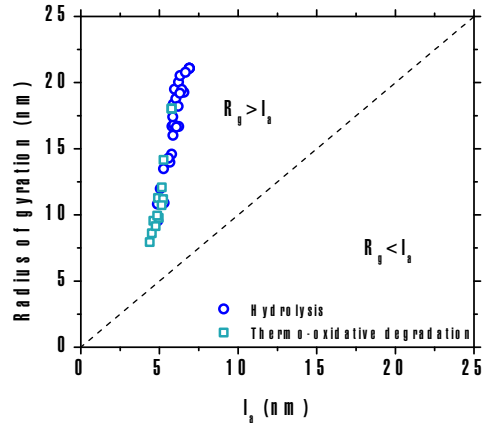


FIGURE 5.7 – Rayon de gyration en fonction de l'épaisseur des lamelles amorphes

Intéressons-nous maintenant à la probabilité qu'une chaîne soit une molécule lien, c'est-à-dire que sa longueur L soit supérieure à $2l_c + l_a$. La probabilité est donnée selon l'équation 5.3 [158].

$$P_{TM} = \frac{1}{3} \cdot \frac{\int_L^{\infty} r^2 \cdot \exp\left(-\frac{3}{2} \cdot \frac{r^2}{R_g^2}\right) \cdot dr}{\int_0^{\infty} r^2 \cdot \exp\left(-\frac{3}{2} \cdot \frac{r^2}{R_g^2}\right) \cdot dr} \quad (5.3)$$

Où P_{TM} représente la probabilité qu'une chaîne soit une molécule lien, R_g le rayon de gyration et $L = 2l_c + l_a$. Les probabilités ont été calculées pour l'ensemble des points expérimentaux, pour lesquels la dégradation est considérée homogène, et sont présentées sur l'hydrolyse pure à 100 °C (figure 5.8). Il est mis en évidence une diminution de la probabilité en fonction du temps de vieillissement. La probabilité varie de 14 %, initialement, à 1 % après 250 jours de vieillissement.

La diminution de P_{TM} coïncide avec la variation de l'allongement à la rupture. La contrainte maximale, en revanche, présente un comportement nettement distinct. En effet, malgré le fait que P_{TM} soit égale à 1 % après 250 jours, la contrainte n'a pas variée sur cette durée, signifiant que le PA6 présente toujours une déformation plastique.

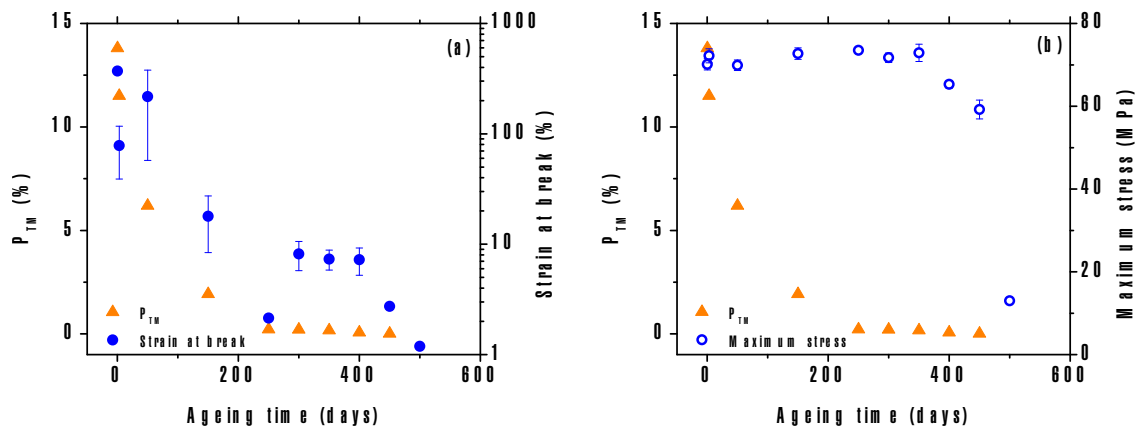


FIGURE 5.8 – Évolution de la déformation à la rupture (a) et de la contrainte maximale (b) ainsi que de P_{TM} au cours de l'hydrolyse pure à 100 °C

La rupture des molécules liens est donc étroitement corrélée à la chute de l'allongement à la rupture. En revanche, elle ne semble pas expliquer le comportement de la contrainte maximale. Une loi comportementale empirique peut être proposée entre l'allongement à la rupture et P_{TM} (figure 5.9). Toutefois, cette relation ne semble pas être intrinsèque au matériau. Nous pouvons voir sur la figure 5.9 que la loi ne sera pas la même sur l'hydrolyse (film de 250 μm), que sur la thermo-oxydation (75 μm).

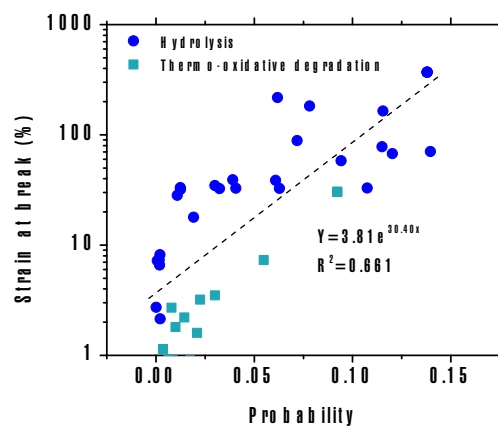


FIGURE 5.9 – Évolution de la déformation à la rupture en fonction de P_{TM}

5.1.3.2 Enchevêtrements

Nous avons vu que les molécules liens permettent de transmettre les efforts entre les phases amorphes et cristallines. Les enchevêtrements présents dans la phase amorphe, permettent, quant à eux, de transmettre les efforts entre les chaînes. Il a été établi dans la littérature une relation entre la masse molaire critique M'_c et la masse molaire entre enchevêtrements M_e selon l'équation 5.4, avec q le nombre d'enchevêtrements par chaîne, dépendant de la nature du polymère et de l'état de la phase amorphe.

$$M'_c = q.M_e \quad (5.4)$$

Dans le cas des polymères amorphes $q \approx 5$ et dans le cas des semi-cristallins à phase amorphe caoutchoutique $q \approx 50$. Dans le cas du PA6, semi-cristallin à phase amorphe vitreuse, les résultats tendent à montrer que $q \approx 5$. Expérimentalement, une masse molaire critique M'_c de 15 kg/mol a été mise en évidence. Dans la littérature, pour le PA6, on trouve $M_e \approx 2,2$ kg/mol [80, 81]. Il est alors possible de déduire une valeur de $q \approx 5$. Au-dessus de 5 enchevêtrements par chaîne, la contrainte peut être transmise entre les chaînes. En-dessous de 5 enchevêtrements par chaîne, la contrainte ne peut plus être transmise entre les chaînes, le matériau rompt dans le domaine fragile (figure 5.10). Le nombre d'enchevêtrements obtenu à la transition ductile-fragile, est identique à celui du PA6,6 [108] et du PA11 [144]. La valeur est identique à celle des amorphes. Cette observation amène à penser que le rôle des phases cristallines, dans la fragilisation du PA6, est négligeable. Le nombre d'enchevêtrements permet donc de décrire de manière universelle la transition ductile-fragile indépendamment du matériau ainsi que de l'environnement de vieillissement et de sa température.

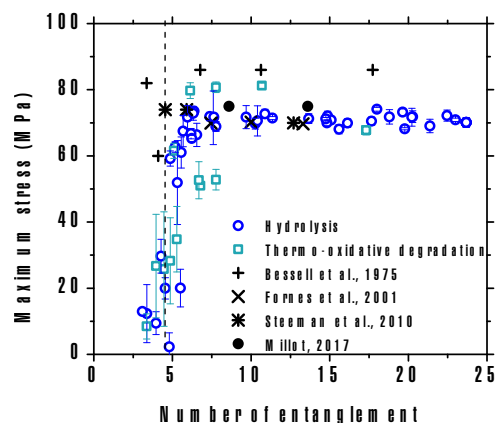


FIGURE 5.10 – Contrainte maximale en fonction du nombre d'enchevêtrements

En résumé, la fragilisation des matériaux a été mise en avant par une diminution de l'allongement à la rupture dès les premiers instants de vieillissement et par la chute de la contrainte maximale arrivant à un certain niveau de dégradation. La modification de l'allongement à la rupture, induite par la diminution de la masse molaire moyenne et de l'épaisseur des lamelles amorphes, a été associée à la baisse de la quantité de molécules liens. La chute de la contrainte maximale peut également être interprétée à partir des paramètres M_n et l_a . Une chute brusque se produit à des valeurs critiques, l'_a et M'_c . Ce seuil critique, dans le cas de la masse molaire moyenne, a été associé au nombre d'enchevêtrements. Un schéma bilan est proposé sur la figure 5.11. Ces résultats sont valables dans le cas d'une dégradation homogène. Nous allons maintenant nous intéresser au cas inhomogène, qui est sans doute le cas de figure le plus réaliste concernant la formation des microplastiques.

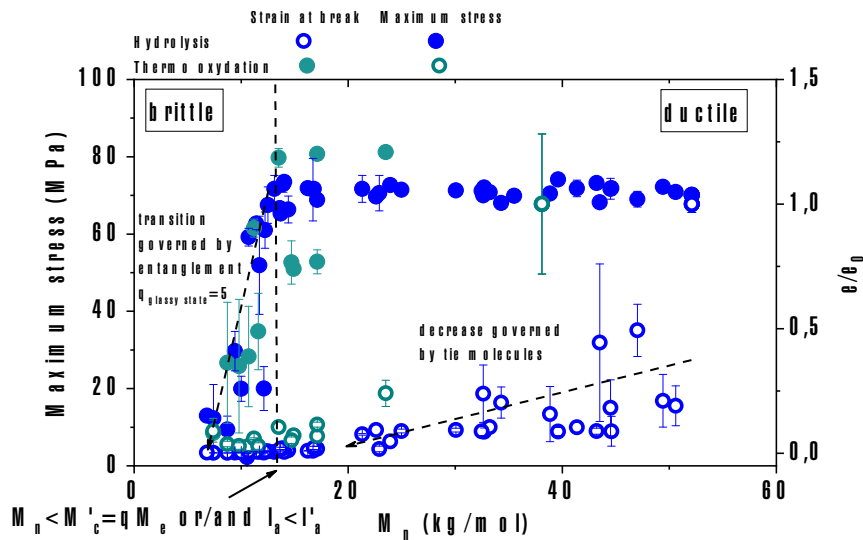


FIGURE 5.11 – Schéma de la fragilisation du polyamide 6 de l'état ductile à fragile

5.1.4 Fragilisation dans le cas d'une dégradation inhomogène

Le cas d'une dégradation inhomogène est celui le plus réaliste, du fait d'une dégradation majoritairement surfacique induite par la thermo- ou la photo-oxydation. La dégradation induit des gradients de produits d'oxydation, mis en évidence le plus fréquemment par spectroscopie FTIR [85, 114, 126, 128] mais également sur le comportement en mécanique en traction [173]. Ces gradients rendent alors difficile l'interprétation des données. Nous allons néanmoins aborder cette problématique complexe dans la suite.

5.1.4.1 Thermo-oxydation inhomogène

L'épaisseur de l'échantillon et la température de vieillissement ont été identifiées comme des paramètres influant le phénomène de DLO. Dans le Chapitre 3, nous avons vu que la fragilisation, sur les caractérisations mécaniques en traction, ne se caractérise pas de manière similaire pour les deux épaisseurs étudiées (figure 3.18 et 3.19). Pour rappel, nous avons observé une différence de vitesse de chute de la contrainte maximale entre les échantillons de 75 et 250 μm , pour des températures supérieures ou égales à 100 °C. Cette observation a été attribuée à un phénomène de DLO, se produisant dans les échantillons plus épais. Les résultats obtenus sur les échantillons de 250 μm (thermo-oxydés) ont été comparés à ceux associés à une dégradation homogène. La contrainte maximale a uniquement été considérée afin de se focaliser sur la transition ductile-fragile. Dans le cas d'une dégradation inhomogène (figure 5.12), il est globalement mis en avant une chute de la contrainte maximale à partir d'une masse molaire moyenne supérieure à la masse molaire critique M'_c définie dans le cas homogène. Ceci démontre de l'inhomogénéité de la dégradation, conduisant à un mode de fragilisation significativement différent. Par ailleurs, plus la température de vieillissement diminue, et plus le comportement se rapproche du cas homogène. En effet, une baisse de la température de vieillissement conduit à une augmentation du TOL et de fait à une dégradation plus homogène dans l'épaisseur.

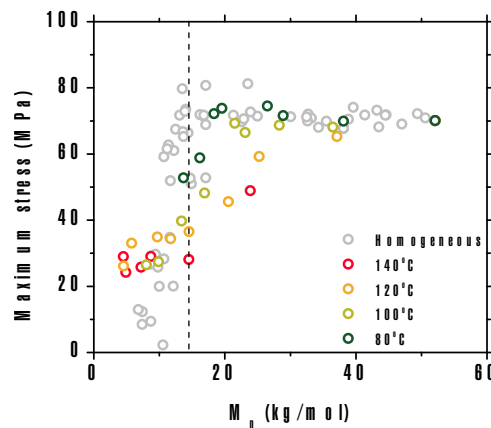


FIGURE 5.12 – Évolution de la contrainte maximale en fonction de la masse molaire moyenne dans le cas d'une dégradation homogène et inhomogène (thermo-oxydation 250 μm)

Le PA6 se fragilise d'abord en surface, bien avant d'atteindre une masse molaire moyenne égale à M'_c , puis le front de fragilité se propage vers le cœur de l'échantillon. Dès l'apparition de cette fragilité, la contrainte maximale chute, du fait de la création de défauts qui vont favoriser l'initiation de la rupture des échantillons. Il ne reste alors

qu'une partie de l'épaisseur initiale ductile. L'épaisseur dégradée en surface possède des propriétés mécaniques très faibles, ce qui induit que c'est le cœur ductile, resté globalement intact, qui participe au comportement mécanique de l'échantillon. Seulement, il n'est pas possible d'isoler ce cœur seul, les résultats de traction considèrent le système cœur-peau entier ce qui fausse l'analyse dans une certaine proportion. La masse molaire moyenne est donc difficilement utilisable pour définir la transition ductile-fragile dans le cas d'un vieillissement inhomogène en thermo-oxydation.

5.1.4.2 Photo-oxydation inhomogène

Intéressons-nous à présent à la photo-oxydation. Ce phénomène est décrit comme surfacique [127, 205]. La définition d'un critère de transition ductile-fragile n'a pas été possible dans le cas de la thermo-oxydation, mais qu'en est-il de la photo-oxydation ? Les photo-vieillissements ont été réalisés sur des échantillons de 75 et 250 μm . Pour rappel, les essais de traction (figure 3.22 et 3.25) ont montré une chute de la contrainte maximale, mais sans présenter systématiquement un comportement fragile. La comparaison avec les échantillons dégradés de façon homogène (figure 5.13), révèle un comportement similaire avec une chute de la contrainte maximale pour une masse molaire moyenne de 10 kg/mol. Cependant, cette rupture de pente n'indique pas un changement de comportement. En effet, les échantillons de 250 μm , malgré une masse molaire moyenne inférieure à 15 kg/mol restent ductiles (figure 3.22). Le seuil plastique est toujours observé mais sa contrainte diminue au cours du photo-vieillissement. La masse molaire moyenne ne peut donc pas être utilisée comme paramètre pour décrire la transition ici.

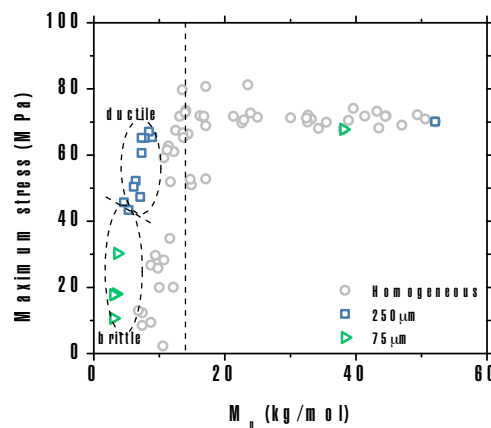


FIGURE 5.13 – Évolution de la contrainte maximale en fonction de la masse molaire moyenne dans le cas d'une dégradation homogène et inhomogène (photo-oxydation 75 et 250 μm)

Ces résultats diffèrent de ceux obtenus pour la thermo-oxydation où la transition se produit pour une masse molaire moyenne supérieure à M'_c en présence de DLO. En présence de rayonnement UV, en plus des coupures, une forte présence de réticulations a été caractérisée par une augmentation du PDI (figure 3.21). Ces réactions vont venir renforcer le caractère inhomogène du polymère en surface et conduire à la formation d'une fine couche très fragile. Lors d'une sollicitation mécanique, cette fine couche introduit des défauts dans l'échantillon, qui vont favoriser l'amorçage de fissures qui vont ensuite se propager vers le cœur ductile [206]. Les observations réalisées ici posent alors la question de la pertinence de la masse molaire moyenne comme paramètre de suivi de la dégradation. Dans le cas d'une dégradation inhomogène dans l'épaisseur, la mesure de la masse molaire moyenne comprenant à la fois la surface, très dégradée, et le cœur intact a peu de pertinence. Des mesures locales, à une épaisseur donnée, telles qu'il est possible de faire par spectroscopie FTIR, pourraient être intéressantes [126].

Pour conclure, nous avons vu que les caractéristiques de la fragilisation du PA6 peuvent être appréhendées en considérant l'évolution de la déformation à la rupture et de la contrainte maximale. La diminution de l'allongement à la rupture a été mise en relation avec la probabilité de former des molécules liens, tandis que la chute de la contrainte maximale a été attribuée à la baisse du nombre d'enchevêtrements au sein de la phase amorphe. Dans le cas d'une dégradation homogène, la dégradation du PA6 provoque le passage d'un comportement ductile à fragile, cette transition ayant été identifiée par des valeurs critiques de masse molaire moyenne ou d'épaisseur des couches amorphes. Dans le cas d'une dégradation inhomogène, la définition de paramètres associés à la transition ductile/fragile est très complexe du fait de la présence d'un gradient de propriétés dans l'épaisseur. Nous avons vu la nécessité de travailler sur des échantillons de faible épaisseur afin de tendre vers une homogénéisation de la dégradation. Cependant, le cas inhomogène reste le plus réaliste. Il pourrait être intéressant de se tourner vers une autre approche telle que des essais de fissuration de type EWF (essential work of fracture) [207, 208, 209]. Ces essais permettraient de quantifier l'énergie nécessaire à la propagation d'une fissure à partir d'une surface à l'état fragile.

5.2 Prédiction de la durée de vie

Nous avons vu précédemment que les polymères en milieu marin sont soumis à des processus de dégradation qui engendrent une fragilisation du matériau et conduisent au passage d'un comportement ductile, initialement, à fragile. Cette transition a été identifiée comme le point de départ potentiel de la fragmentation des plastiques en milieu marin [75]. Nous allons maintenant susciter de l'intérêt à l'égard de la définition de temps pour atteindre cette transition et potentiellement former des microplastiques secondaires, aux températures typiques des océans. Dans un premier temps, le cas de l'hydrolyse pure est traité puis, dans un second temps, la présence d'oxygène dans l'eau est considérée.

5.2.1 Comportement du polyamide 6 à basse température : cas de l'hydrolyse pure

Une nouvelle modélisation du processus d'hydrolyse du PA6 a été précédemment définie (4.1.2). À partir de ce modèle, il est possible de décrire l'évolution de la concentration en coupure de chaîne dans la phase amorphe à basse température pour n'importe quel PA6. En couplant le modèle avec un des deux critères correspondant à la transition ductile/fragile (M'_c ou l_a (5.1.2)), il est possible de prédire la durée nécessaire à l'amorçage de la fragmentation. L'approche utilisée est présentée sur la figure 5.14.

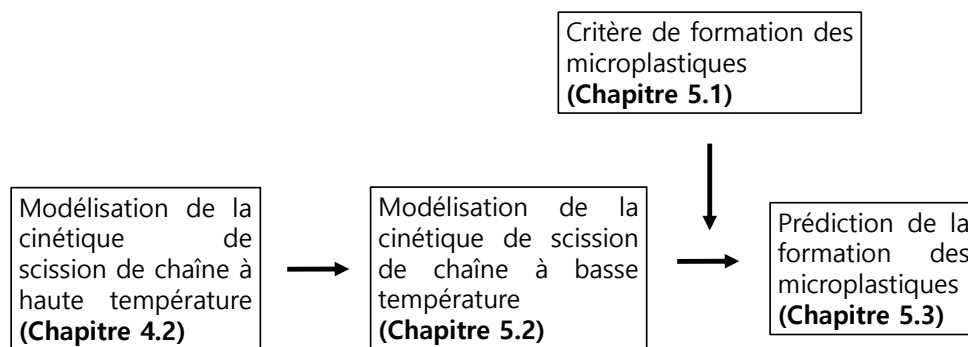


FIGURE 5.14 – Schéma de l'approche utilisée pour prédire la durée d'amorçage de la fragmentation

Il est nécessaire de décrire l'évolution de M_n , afin d'utiliser le critère de fragmentation M'_c . Pour cela, la relation précédemment définie (équation 4.2) à partir des lois de Saito a été utilisée. La masse molaire moyenne en fonction de $s_{amorphe}$ s'exprime selon l'équation 5.5.

$$\frac{1}{M_n} = s_{amorphe}(1 - \chi_c) + \frac{1}{M_{n0}} \quad (5.5)$$

Nous avons mis en avant précédemment que le taux de cristallinité augmente au cours du vieillissement. Initialement, il varie rapidement, par une cristallisation induite par solvant, et ensuite par un phénomène de chimicristallisation. Il a été démontré (4.1.1) que la cristallisation induite par solvant est thermo-activée et est négligeable en dessous de 30 °C ($\chi_{cR} < 1\%$). Ce phénomène n'est donc pas considéré dans la suite, puisque négligeable en conditions réelles. En ce qui concerne le phénomène de chimicristallisation, il existe une relation claire entre le taux de cristallinité corrigé, défini à l'équation 5.6, et la concentration en coupure de chaîne (figure 5.15).

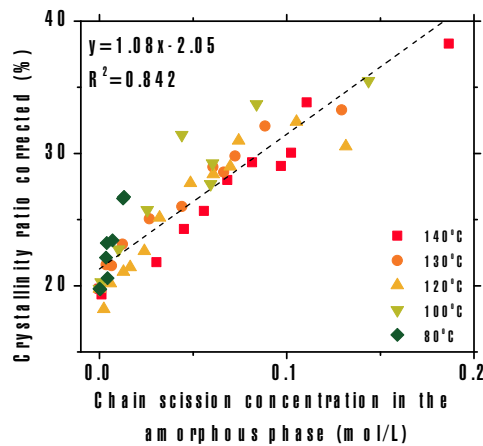


FIGURE 5.15 – Évolution du taux de cristallinité corrigé en fonction de la concentration en coupure de chaîne dans la phase amorphe au cours de l'hydrolyse pure

$$\chi_{c\ corr} = \chi_c - \chi_{cR} = \chi_{c0} + \alpha \cdot s_{amorphe} \quad (5.6)$$

$\chi_{c\ corr}$ représente le taux de cristallinité corrigé (%), χ_{cR} le taux de cristallinité attribuée à la cristallisation par solvant (%), χ_c le taux de cristallinité mesuré expérimentalement (%), χ_{c0} le taux de cristallinité initial (%) et α une constante dépendante du matériau (%.L/mol). Un rendement de chimicristallisation Y, correspondant au nombre d'unités monomères qui viennent intégrer la phase cristalline par coupure de chaîne, peut être défini. En hydrolyse pure, Y varie entre 35 à 4, respectivement entre 80 et 140 °C (rendement moyen de 11). Dans le cas de la thermo-oxydation du PA6, un rende-

ment $Y = 20$ peut être défini d'après la corrélation réalisée par Okamba-Diogo [82] sur les données de Kiliaris et al. [210]. Le faible rendement moyen obtenu pourrait s'expliquer par la perte de masse mise en évidence au cours de l'hydrolyse pure.

Il est maintenant possible de prédire à partir du modèle (4.1.2) et des équations 5.5 et 5.6, l'évolution de la masse molaire moyenne au cours de l'hydrolyse, avec comme données en entrée, M_{n0} et χ_{c0} . Prenons l'exemple de plusieurs PA6 avec différentes M_{n0} , un χ_{c0} de 19 % et une température de vieillissement de 30 °C. Comme attendu, la masse molaire moyenne diminue au cours de l'hydrolyse (figure 5.16). Les temps sont considérables en comparaison des durées présentées dans le Chapitre 3, de l'ordre de 14 jours à 80 °C pour atteindre M'_c (figure 3.11.d). En considérant une masse molaire initiale de 20 kg/mol, 700 années sont nécessaires à la formation des microplastiques par hydrolyse pure du PA6. Évidemment, les microplastiques sont bien actuellement présents dans nos océans, et l'hydrolyse pure ne semble pas être le mécanisme qui en est à l'origine.

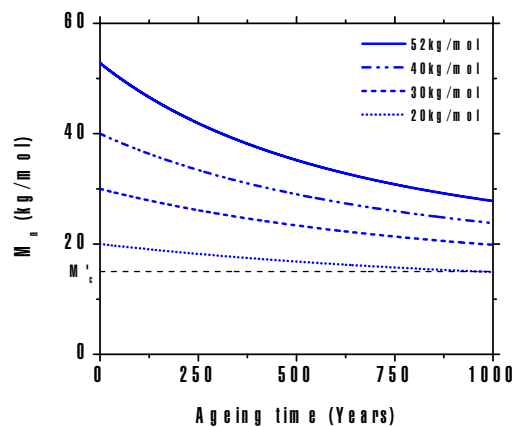


FIGURE 5.16 – Évolution de la masse molaire moyenne au cours de l'hydrolyse pure à 30 °C pour différentes M_{n0} et un χ_{c0} de 19 %

Deux autres constats peuvent être faits. Le premier est que la masse molaire moyenne décroît sans atteindre de réel plateau. Le second est que la masse molaire, pour les conditions testées, ne semble pas descendre en dessous de M'_c . Ce résultat démontre qu'un PA6 ne sera jamais fragile à 30 °C, du fait de l'hydrolyse pure. La fragilisation du PA6 en hydrolyse pure, à basse température, s'arrête donc à une diminution de l'allongement à la rupture sans transition ductile-fragile.

L'utilisation du modèle sur le processus d'hydrolyse, couplée à l'équation sur l'évolution du taux de cristallinité, permet de définir des temps de fragilisation pour plu-

sieurs PA6. L'originalité de notre démarche nous permet d'étendre le raisonnement à n'importe quel PA6 (M_{n0} , χ_{c0} et T). Globalement, des temps de fragilisation sont proposés dans la littérature, mais sont valables pour une masse molaire initiale donnée. Cependant, nous avons bien vu que le temps pour atteindre la transition ductile/fragile est dépendant de M_{n0} , d'où l'intérêt de la considérer pour les prédictions. Dans la suite, nous allons tenter de considérer la présence d'oxygène.

5.2.2 Comportement du polyamide 6 à basse température : cas de l'eau en présence d'oxygène

La dégradation en eau en présence d'oxygène possède une cinétique très rapide en comparaison à chacun des phénomènes pris séparément. Les résultats tendent à montrer que la différence de cinétique globale observée provient d'une modification de la cinétique d'oxydation, sans toutefois avoir identifié le processus exact, bien que des hypothèses aient été avancées. La mise en place d'un modèle cinétique est donc difficilement envisageable dans ce cas. Nous avons tout de même essayé de proposer une approche empirique.

5.2.2.1 Modèle empirique de coupure de chaînes

Une approche similaire à l'hydrolyse pure a été mise en place, en se basant sur la prédiction des coupures de chaîne au sein du matériau. Les vitesses de coupure de chaîne en fonction de la température de vieillissement sont définies sur la figure 5.17.a. On observe que la dépendance à la température des vitesses de coupure présente un comportement Arrhénien (figure 5.17.b). À partir de l'énergie d'activation E_a , il est alors possible d'extrapoler les vitesses à plus basse température selon l'équation 5.7, où v_s représente la vitesse de coupure de chaîne (mol/L.s), A un facteur pré-exponentiel (mol/L.s), R la constante des gaz parfait (8,314 J/mol.K) et T la température (K).

$$v_s = A \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (5.7)$$

Une énergie d'activation de 126 kJ/mol a été définie. Cette énergie est supérieure à celle obtenue pour l'hydrolyse pure (93 kJ/mol) et la thermo-oxydation (74 kJ/mol), en appliquant le même raisonnement. Une E_a de 94 kJ/mol a été définie dans le cas de vieillissement en eau en présence d'oxygène sur le PA6,6 par Bernstein et al. [110]. Cette valeur est inférieure à celle mise en évidence dans notre étude.

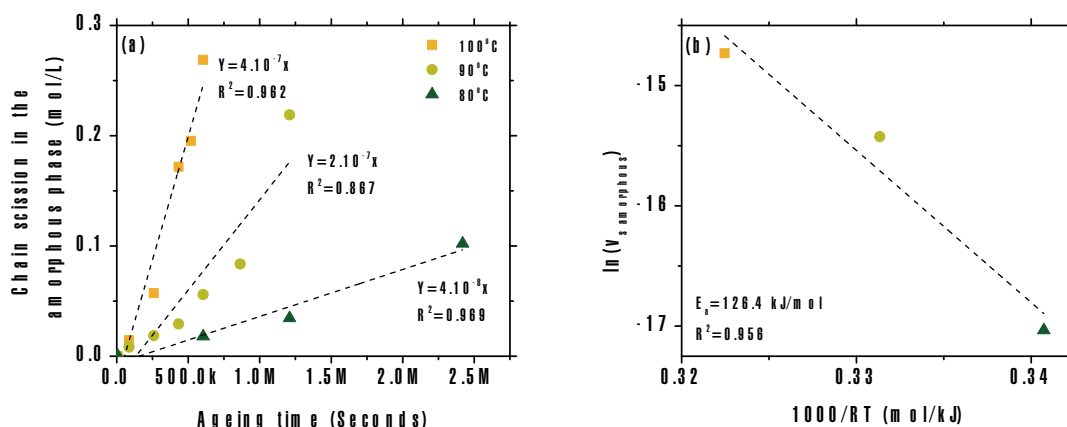


FIGURE 5.17 – Évolution de la concentration en coupure de chaîne dans la phase amorphe (a) et description de la dépendance à la température des vitesses de coupure de chaîne à l'aide de la loi d'Arrhenius (b) en eau en présence d'oxygène

Dans le cas des vieillissements en eau en présence d'oxygène, la présence de réactions de réticulation au sein du matériau a été observée. Ces dernières doivent être prises en compte dans le calcul de la masse molaire moyenne à partir des lois de Saito. Expérimentalement, nous avons observé que le rapport entre la vitesse des coupures v_s et des réticulations v_x est de l'ordre de 7 (tableau 5.2). Nous avons alors considéré que $v_s = 7 v_x$ dans nos calculs.

Température (°C)	v_x (mol/L.s)	Rapport v_s / v_x
100	6.10^{-8}	7
90	3.10^{-8}	7
80	8.10^{-9}	5

Tableau 5.2 – Vitesse de réticulation de chaîne au cours du vieillissement en eau en présence d'oxygène

5.2.2.2 Fragilisation en eau en présence d'oxygène

L'évolution de la longueur des chaînes peut donc être décrite à basse température de manière empirique. La prédiction de l'évolution de la masse molaire moyenne est représentée sur la figure 5.18.a pour des températures de 10, 20 et 30 °C. Nous pouvons observer un comportement différent de l'hydrolyse (figure 5.16) avec ici, l'absence d'équilibre ou de pseudo-équilibre. Le processus d'oxydation, contrairement à l'hydrolyse, ne conduit pas à un état d'équilibre, ce qui fait tendre la masse molaire moyenne, à de forts niveaux de dégradation, vers une valeur nulle. En considérant le critère de transi-

tion ductile/fragile $M'_c = 15 \text{ kg/mol}$, il est possible de prédire les temps nécessaires pour atteindre cette transition. Pour une température de $30 \text{ }^\circ\text{C}$, 30 années sont nécessaires au PA6 pour devenir fragile (figure 5.18.b), et cela augmente lorsque la température diminue. Attention, cependant, les temps proposés ici sont propres à notre PA6. De plus, les résultats ont été obtenus à partir d'une loi empirique et sur des échantillons dont le vieillissement a été décrit comme inhomogène dans la section fragilisation (5.1.1). En conclusion, les temps proposés ici sont surévalués, mais donnent toutefois un ordre de grandeur. Nous retiendrons que pour un milieu marin avec une température de $20 \text{ }^\circ\text{C}$, le temps nécessaire pour potentiellement former des microplastiques est de l'ordre de la centaine d'années.

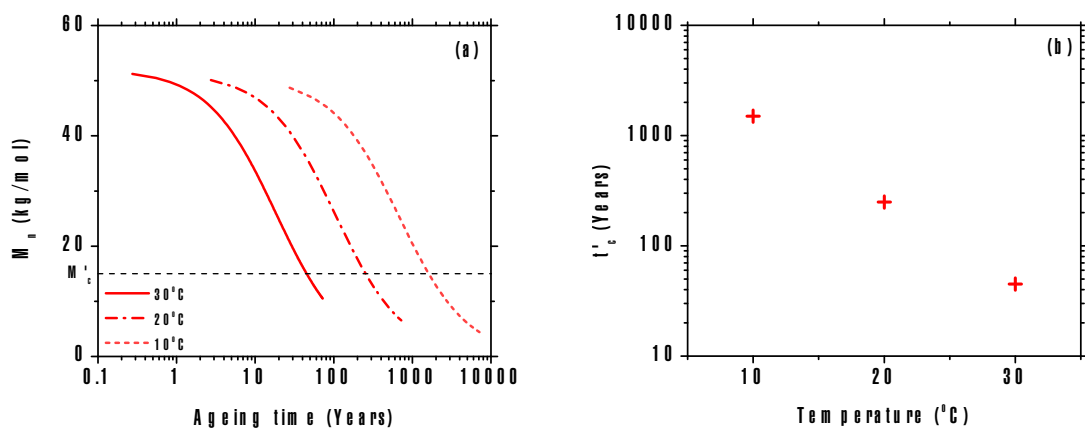


FIGURE 5.18 – Extrapolation de l'évolution de la masse molaire moyenne pour les vieillissements en eau en présence d'oxygène à 10, 20 et $30 \text{ }^\circ\text{C}$ (a) et définition des temps pour potentiellement former des microplastiques (b)

La compréhension de la formation des microplastiques se focalise largement sur la fragmentation des macrodehets. Cependant, nous avons vu dans le Chapitre 3 que le vieillissement en eau s'accompagne de perte de masse des matériaux (figure 3.10 et 3.34) dès la présence de coupure de chaîne. Ces particules, quittant le polymère, constituent une nouvelle voie de formation de microplastiques secondaires.

5.2.2.3 Perte de masse en en eau présence d'oxygène

Une approche empirique a également été utilisée afin de définir une loi décrivant l'évolution de la perte de masse. Une relation linéaire peut être définie entre la perte de masse et $s_{amorphe}$ (figure 5.19.a) pour les vieillissements en eau. En utilisant les résultats obtenus précédemment, sur l'évolution de la concentration en coupure de chaîne, il est alors possible de prédire l'évolution de la perte de masse. Les pertes observées ne sont pas négligeables (figure 5.19.b), de l'ordre de 4 % après 40 années à $30 \text{ }^\circ\text{C}$, ce qui dé-

montre la nécessité de prendre en compte cet autre voie de formation de microplastiques secondaires.

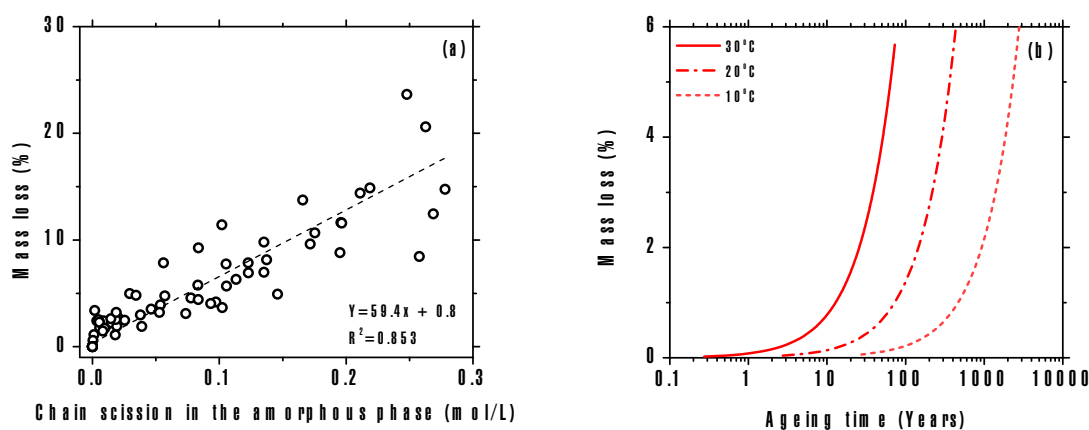


FIGURE 5.19 – Évolution de la perte de masse en fonction de la concentration en coupure de chaîne (a) et extrapolation de la perte de masse en eau en présence d’oxygène à 10, 20 et 30 °C (b)

La migration de petites chaînes polymères est accompagnée dans les premières années en milieu marin, de la migration des additifs tels que les anti-oxydants, anti-microbiens, plastifiants, pigments, charges, etc. L’eau lessive le matériau et conduit à l’extraction de ces composés qui peuvent être nocifs. Le relargage de petites chaînes polymères n’a pas encore été mis en avant en milieu marin du fait des techniques de prélèvement employées. En effet, les filets manta utilisés possèdent généralement des tailles de mailles de $333 \mu\text{m}$ [211]. Ces dernières sont bien supérieures à la taille des chaînes (de l’ordre de 20 nm pour une masse molaire moyenne de 52 kg/mol). Ces particules ont uniquement été mises en évidence en laboratoire, sur notre PA6, par capture à l’aide de pinces optiques [212]. La caractérisation chimique n’a en revanche pas été réalisée, mais a été envisagée par résonance magnétique nucléaire (RMN) [150].

En conclusion, à partir du modèle défini dans la partie hydrolyse, nous avons décrit l’évolution de la masse molaire moyenne à basse température et mis en évidence une cinétique de dégradation extrêmement lente comparée à celle en présence d’oxygène. Le comportement fragile du PA6 ne semble pas observable à basse température. En revanche, en présence d’oxygène il a été possible de définir des durées pour atteindre la transition ductile-fragile et potentiellement former des microplastiques. Les temps définis restent cependant élevés (une centaine d’années à 20 °C). La perte de masse observée au cours du vieillissement a été corrélée avec la concentration en coupure de chaîne. Les petites chaînes libres, mobiles, formées par les coupures vont donc soit migrer vers les phases cristallines (chimicristallisation), soit dans le milieu marin (perte de masse).

5.3 Fragmentation des polymères : vers les microplastiques

Nous avons fait l'hypothèse que la fragmentation était possible à partir de la transition ductile/fragile mise en évidence lors des essais de traction uni-axiale. Cette transition a permis de définir, en se basant sur la masse molaire moyenne, des temps à partir desquels la formation de microplastiques secondaires est envisageable. La pertinence de ce critère n'a pour l'heure jamais fait l'objet d'une quelconque démonstration. Nous pouvons donc nous poser la question de la cohérence de ce critère. Nous allons ici définir une expérimentation tentant de modéliser le comportement de plastiques en milieu marin, soumis à une sollicitation hydrodynamique. L'expérimentation est ensuite utilisée afin d'étudier la capacité, de polymères vieillis de manière accélérée, à se fragmenter.

5.3.1 Critère de fragmentation des polymères

Le passage d'un critère défini en laboratoire à l'échelle pratique est souvent complexe. En laboratoire les essais sont souvent normés, ce qui caractérise l'échantillon dans des conditions de sollicitation données. Ces conditions sont parfois peu représentatives de la réalité. Les conditions réelles auxquelles sont soumis les déchets plastiques sont fortement variables. Tout d'abord, les processus chimiques ne sont pas nécessairement les mêmes : la température, l'exposition au rayonnement UV et la concentration en oxygène varie dans le milieu marin. Les processus physiques non plus ne sont pas identiques, car dépendant de l'état de mer (vagues et turbulence). Voilà autant de paramètres qui peuvent influencer sur la fragmentation des polymères. Nous avons vu précédemment que le vieillissement chimique induit des modifications sur les propriétés mécaniques en traction, ce qui conduirait donc potentiellement à favoriser la fragmentation. Maintenant, nous allons voir ce qu'il en est des processus physiques. Comment se comporte un plastique vis-à-vis d'une sollicitation hydrodynamique? Et quelle est l'influence du niveau de dégradation sur son comportement vis-à-vis de la sollicitation?

5.3.1.1 Mise en place d'une expérimentation de fragmentation des macroplastiques

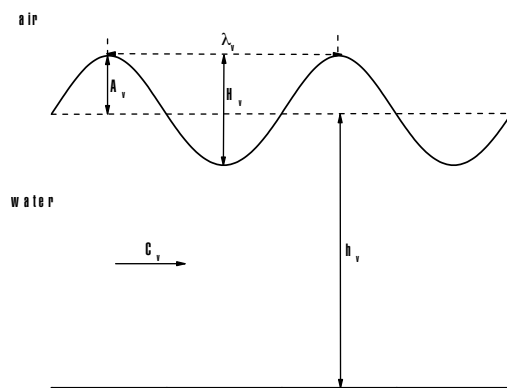
Les approches utilisées à l'heure actuelle sont décorréées de la réalité [213, 214]. Le montage retenu se doit de reproduire le plus fidèlement possible les sollicitations s'approchant des vagues ou de la turbulence ainsi qu'être facile à mettre en place. Différents dispositifs ont été discutés en collaboration avec la partie hydrodynamique du laboratoire CSM et sont exposés dans le tableau 5.3. Les avantages et inconvénients de chaque expérimentation ont été synthétisés dans le tableau.

Dispositif	Description succincte	Avantage	Inconvénient	Caractérisations possibles
Agitateur orbital	Agitation du matériau dans un volume d'eau	Mise en place rapide	Sollicitation non représentative	Nombre et taille des fragments
Veine d'eau	Mouvement d'eau	Mode de sollicitation	Maintien de l'échantillon	Nombre et taille des fragments
Vague sphérique	Mouvement d'eau	Mode de sollicitation	Maintien de l'échantillon	Nombre et taille des fragments
Vibration acoustique	Sollicitation par vibration	Mode de sollicitation	Sollicitation faible	Nombre et taille des fragments
Mouvement d'onde	Propagation d'une onde	Mode de sollicitation	Sollicitation faible	Nombre et taille des fragments
Chute d'eau ou de bille	Essai équivalent au choc Charpy	Mise en place rapide Sollicitation connue	Maintien de l'échantillon Représentativité	Nombre et taille des fragments Énergie
Flexion statique	Essai mécanique normé	Mise en place rapide Sollicitation connue	Test statique Représentativité	Contrainte de rupture
Flexion dynamique	Essai mécanique normé	Mise en place rapide Sollicitation connue	Représentativité Mise en place pour un matériau fragile	Nombre de cycle à la rupture
Fissuration (EWF)	Essai mécanique	Mise en place rapide Sollicitation connue	Test en statique Représentativité Mise en place pour un matériau fragile	Énergie de rupture

Tableau 5.3 – Dispositifs expérimentaux présentés pour étudier la fragmentation de macroplastiques en milieu marin

Les différents systèmes expérimentaux évoqués peuvent être regroupés en deux catégories. D'une part, ceux qui s'apparentent à des tests mécaniques. Ces essais sont souvent normés et pourraient aboutir à la définition d'un critère similaire à celui obtenu en traction. D'autre part, les essais utilisés en hydrodynamique, qui peuvent induire une large plage de sollicitation tout en étant représentatifs de l'environnement marin. Cette seconde catégorie a été privilégiée. Le système doit être petit (< 1 m) afin de ne pas avoir à introduire une quantité importante d'échantillons, mais également être capable de produire des sollicitations importantes. Nous nous sommes orientés vers l'utilisation d'une cuve d'essai dans laquelle nous allons générer des mouvements alternatifs de l'eau. L'objectif était de produire, à l'aide d'un plateau, des ondes se propageant dans un sens, puis dans l'autre, afin de simuler l'effet des vagues.

Les vagues sont des ondes gravitaires, qui se propagent à l'interface eau-air. En se propageant, elles transportent de l'énergie. Une représentation schématique des différentes grandeurs assimilées à une vague est proposée, selon le modèle d'Airy sur la figure 5.20.



- λ_v la longueur d'onde (m), qui correspond à la distance entre 2 crêtes
- T_v la période (s), qui correspond au temps entre deux crêtes consécutives
- C_v la célérité (m/s), qui correspond à la vitesse de propagation de l'onde ($C_v = \lambda_v/T_v$)
- A_v son amplitude (m), qui correspond à la demi-hauteur crête à creux
- H_v sa hauteur (m), qui correspond à la hauteur crête à creux ($H_v = 2A_v$)
- h_{eau} la profondeur (m)

FIGURE 5.20 – Définition des grandeurs caractéristiques d'une vague selon le modèle d'Airy

La célérité des vagues est définie suivant la configuration du milieu. Dans le cas d'un milieu peu profond (fond fini), c'est-à-dire $h_{eau} < \lambda_v/20$, on parle d'onde longue, la célérité est donnée selon l'équation 5.8, avec g l'accélération gravitationnelle (m/s^2) et h_{eau} la profondeur de l'eau (m).

$$C_v = \sqrt{g \cdot h_{eau}} \quad (5.8)$$

Dans le cas d'un milieu profond (fond infini), on parle d'onde courte, la célérité est donnée selon l'équation 5.9.

$$C_v = \sqrt{\frac{g \cdot \lambda_v}{2\pi}} \quad (5.9)$$

Dans notre étude (cuve de taille finie), nous sommes en faible profondeur, la célérité de la vague est donc donnée selon l'équation 5.8. Il est ensuite possible de déterminer le flux d'énergie moyen transmis par la houle (puissance moyenne) selon l'équation 5.10, avec P_v la puissance moyenne transmise (W/m), ρ_{eau} la masse volumique de l'eau (kg/m^3), g l'accélération gravitationnelle (m/s^2), H_v la hauteur crête à creux (m), k le vecteur d'onde (rad/m), h_{eau} la hauteur d'eau (m) et C_v la célérité de la vague (m/s).

$$\forall \frac{h_{eau}}{\lambda_v}, P_v = \frac{1}{16} \rho_{eau} \cdot g \cdot H_v^2 \left(1 + \frac{2k \cdot h_{eau}}{sh(2k \cdot h_{eau})}\right) \cdot C_v \quad (5.10)$$

Nous allons donc nous intéresser au comportement du polymère vieilli soumis à une sollicitation dans la cuve. Le but de cette expérimentation est notamment d'étudier la cohérence du critère critique précédemment défini (5.1.2).

Le dispositif expérimental choisi est donc une cuve parallélépipédique fixée sur un plateau qui effectue des va-et-vient. Initialement, les premiers essais ont été effectués sur un agitateur à plateforme Edmund Bühler Ping-Pong 560. Cependant, nous nous sommes rendu compte de la complexité de l'expérimentation. En effet, il est apparu important de corrélérer la fréquence de déplacement avec la hauteur d'eau dans la cuve afin d'assurer la propagation d'une vague unique, ce qui était difficilement envisageable sur ce montage. Nous avons alors créé notre propre dispositif expérimental présenté sur la figure 5.21.

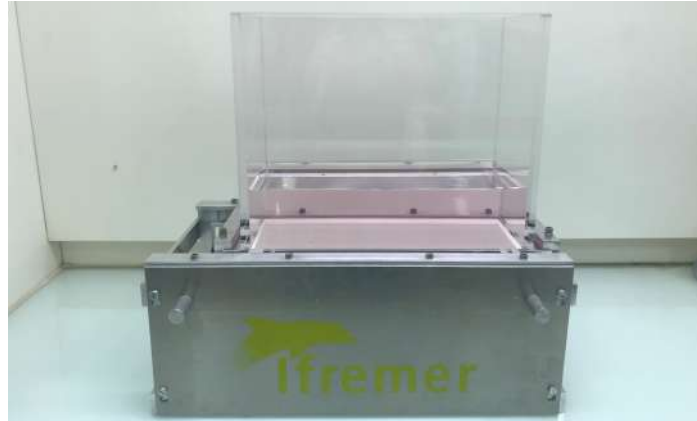


FIGURE 5.21 – Dispositif expérimental mis en place pour la fragmentation

Ce montage permet de faire varier la hauteur d'eau dans la cuve, ainsi que la fréquence du plateau. Il est possible de relier la fréquence avec la longueur intérieure de la cuve et la hauteur d'eau selon l'équation 5.11, avec f_n la fréquence propre associée au mode n (Hz), g l'accélération gravitationnelle (m/s^2), k_n le vecteur d'onde propre ($2\pi/\lambda_v$) associé au mode n (rad/s), h_{eau} la hauteur d'eau (m) et n un nombre entier.

$$\frac{1}{f_n} = \frac{2\pi}{\sqrt{g \cdot k_n \cdot \tanh(k_n \cdot h_{eau})}} \quad (5.11)$$

La détermination de ces fréquences propres permet de générer une onde qui se propage d'une paroi à l'autre, et ainsi maintenir les échantillons au centre de la cuve. Pour une longueur de 0,3 m et une hauteur d'eau allant jusqu'à 0,1 m, les fréquences propres ont été déterminées pour le premier mode propre ($n = 1$) (figure 5.22.a). La puissance moyenne de la vague associée aux différentes hauteurs d'eau a été calculée (figure 5.22.b).

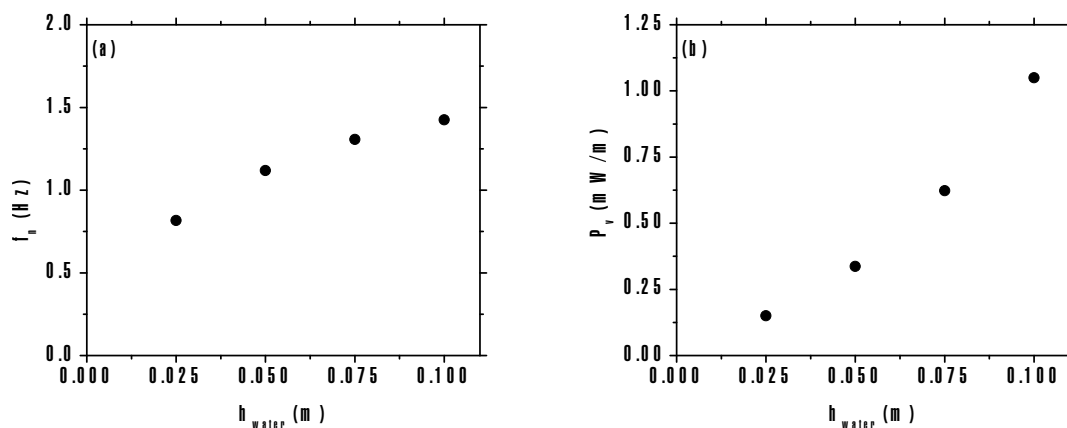


FIGURE 5.22 – Fréquence propre ($n = 1$) et puissance moyenne en fonction de la hauteur d'eau dans la cuve

Plus la hauteur d'eau dans la cuve augmente et plus la puissance est importante. La hauteur d'eau h_{eau} , a été fixée à 0,05 m pour des raisons de facilités expérimentales. La puissance moyenne dans ces conditions est de 0,34 mW/m selon l'équation 5.10. Nous avons présenté les caractéristiques du montage expérimental de la simulation de vague, concentrons nous maintenant sur les essais. Un second polymère a été ajouté à notre étude, possédant une densité inférieure à l'eau, le polyéthylène basse-densité (PEbd). Ce polymère a une densité de 0,92, il flotte en statique, en comparaison avec le PA6, qui a une densité de 1,12, il coule en statique. En ce qui concerne la caractérisation de la fragmentation, le décompte du nombre de fragments formés est envisagé. L'échantillon ne doit donc pas être trop petit afin de pouvoir quantifier le nombre de fragments créés au cours du test, ni trop grand pour ne pas entrer en collision avec les parois. Différentes tailles d'échantillons ont été testées, les résultats obtenus sur certaines d'entre elles sont présentés. L'échantillon de 15x5 cm, subit de nombreux chocs contre les parois latérales mais reste globalement au centre. Une taille réduite à 5x5 cm permet de diminuer considérablement les chocs contre les parois. Cette taille d'échantillon a donc été conservée pour la suite.

L'étude du PEbd, dont la densité est inférieure à 1, permet d'observer que l'échantillon reste bien en surface ou à faible profondeur une fois soumis aux vagues. Quant au PA6, les essais montrent que l'échantillon se comporte approximativement comme celui du PEbd, il ne coule pas au fond de la cuve, malgré sa densité de 1,12. Il n'est pas sûr que ce phénomène soit réaliste. En effet, pour la hauteur d'eau considérée ici, des mouvements d'eau sont observables au fond de la cuve, ce qui pourrait expliquer que le PA6 ne coule pas.

Il est également nécessaire de définir la durée de notre test. Des échantillons neufs de PA6 et PEbd ont été testés durant 30 jours. Les expérimentations sur ces deux matériaux, possédant un état ductile, n'ont pas menées à la formation de microplastiques. Nous avons alors testé des échantillons avec un caractère fragile. Pour cela, des échantillons de PEbd fortement dégradés, 2 années à 80 °C en eau en présence d'oxygène, ont été utilisés. Ces échantillons n'ont pu être testés mécaniquement en traction de par leur grande fragilité. Après quelques heures d'essai, le macroplastique s'est fragmenté en microplastiques secondaires. Dès 10 h d'expérimentation, 10 fragments ont été dénombrés (figure 5.23.a). Une durée inférieure à 12 h permet donc de se rendre compte de la possibilité de former des microplastiques ou non. Cette durée a donc été conservée pour mener le test. Au-dessus de cette durée, il devient difficile de décompter le nombre de fragments pour la taille de l'échantillon retenue.

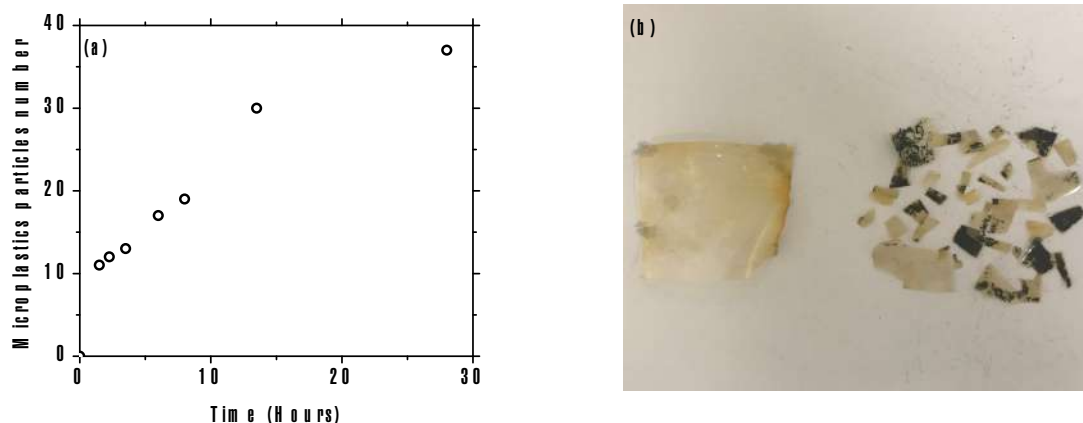


FIGURE 5.23 – Évolution du nombre de fragments formés (a) et cliché de l'échantillon vieilli avant et après 28 h de test (b)

Des essais sur le PA6 et l'influence du vieillissement n'ont pas pu être réalisés par manque de temps. Les essais préliminaires tendent à montrer une influence de l'épaisseur sur la capacité à se fragmenter ainsi qu'une influence de l'état de dégradation. En prenant deux échantillons de mêmes masses molaires moyennes mais d'épaisseurs différentes, l'échantillon le plus fin forme le plus facilement des microplastiques. D'autre part, plus la masse molaire moyenne diminue et plus la fragmentation est rapide.

En conclusion, nous avons donc défini un dispositif expérimental ainsi que des conditions pour mener un test de fragmentation par le mouvement alternatif d'une cuve. Nous avons réussi à former des microplastiques en laboratoire par action d'une vague sur des échantillons vieillis. À notre connaissance, c'est la première fois que des microplastiques secondaires sont formés par une sollicitation hydrodynamique maîtrisée. Cependant, plusieurs questions restent ouvertes. Est-il possible de relier le critère de formation des microplastiques, défini dans cette étude, à la fragmentation? Il est certain que pour le PEbd nous pouvons former des microplastiques avec un échantillon très fragile et que l'état initial ductile n'a pas conduit pas à la formation de MP. Comment prendre en compte la différence d'échelle entre notre dispositif et les conditions réelles dans la détermination de nos paramètres expérimentaux (hauteur de vague, fréquence propre, durée)? Est-il possible de prédire la fragmentation de plastiques? Il est possible que cela soit faisable, mais uniquement dans des conditions d'expérimentation fixées, qui ne seront donc pas réalistes. La sollicitation mécanique induite par les vagues est-elle la seule source de formation de microplastiques secondaires dans le milieu naturel? L'érosion et le choc sont également des voies à prendre en considération. Nous avons réalisé quelques essais en choc et avons mis en évidence que le PA6, dans le domaine fragile, présentait une tendance à rompre. La rupture est soit spontanée, soit induite par la propagation

d'une fissure choc après choc. En résumé, la diversité du milieu marin rend difficile à appréhender les sollicitations responsables de la création des microplastiques secondaires. Il est cependant possible d'apporter des éléments de réponse, notamment avec notre test.

Chapitre 6

Bio-colonisation des polymères en milieu marin



FIGURE 6.1 – Mise en évidence du phénomène de biofouling sur une bouée

Introduction

Dans les trois chapitres précédents nous avons étudié le devenir d'un polymère en milieu marin soumis à des processus abiotiques, mais qu'en est-il de l'interaction avec le biotique? Lorsque qu'une surface est immergée dans l'eau de mer, elle est rapidement colonisée par de nombreux organismes procaryotes et eucaryotes (figure 6.1). Cette biocolonisation, appelée "biofouling" se produit suivant une succession d'étapes [215]. Dans un premier temps, un film organique et inorganique se forme sur la surface immergée, par adsorption. Ce conditionnement chimique de la surface est produit en quelques

secondes, par des molécules organiques et inorganiques. Cette modification de surface favorise la colonisation bactérienne. L'adhésion des micro-organismes à la surface se fait d'abord de façon réversible, puis de façon irréversible. Ensuite, lors de leurs croissances, les colonies bactériennes vont sécréter des substances polymériques extracellulaires (EPS), formant ainsi une matrice autour des cellules. Ce film constitué d'une communauté de cellules vivantes et mortes, de la matrice d'EPS et du film conditionnant, est appelé biofilm [50].

La nature du polymère ainsi que ses propriétés physico-chimiques de surface ont été décrites comme un paramètre pouvant contrôler l'adhésion bactérienne [44]. Cependant, une absence de consensus existe à ce sujet [65]. Un des paramètres majeurs capable de favoriser ou non cette adhésion cellulaire est la polarité de surface du matériau. Nous nous sommes donc intéressés à caractériser l'influence de cette dernière, à travers deux polymères de nature différente, sur les communautés présentes lors de la formation et le développement du biofilm.

Le vieillissement abiotique des polymères en milieu marin conduit à une modification des propriétés physico-chimiques et mécaniques. Précédemment, nous avons mis en évidence sur le PA6, une augmentation de l'interaction entre l'eau et le polymère au cours du vieillissement que nous avons attribuée à une modification de la structure chimique. Afin d'étudier l'influence de la polarité et de l'état de surface des polymères sur la colonisation bactérienne, des matériaux neufs et dégradés (vieillis) ont été placés en mésocosme. Les communautés bactériennes libres et adhérees sur les échantillons ont été caractérisées grâce à une approche par metabarcoding du gène de l'ADNr 16S.

6.1 Résultats

6.1.1 Mise en évidence du vieillissement

Des échantillons de polymères non altérés, dits "neufs" ont été utilisés afin d'étudier la biocolonisation à l'heure actuelle, mais aussi des échantillons vieillis artificiellement correspondant à l'état des matières plastiques dans plusieurs décennies. Le vieillissement des échantillons a pour but de représenter l'état dans lequel se retrouvera un polymère après avoir séjourné plusieurs dizaines d'années dans le milieu marin. Le vieillissement artificiel des échantillons a été mené en eau en présence d'oxygène à 80 °C, pour une durée de 30 jours. Ce traitement sur le PA6 correspond à un temps de séjour de l'ordre de 80 années en milieu marin à 20 °C (sans prendre en compte le rayonnement UV). Comme nous l'avons vu dans le Chapitre 3, le polymère subit des modifications physico-chimiques. Dans le cas du PA6, les analyses par spectroscopie FTIR ont mis en évidence une augmentation de la polarité du polymère, caractérisée par la formation de composés polaires (carbonyles). Les mesures par gravimétrie ont montré une augmentation de l'interaction avec l'eau au cours du vieillissement. Une modification de la topologie du matériau a également été observée par MEB (figure 6.2), avec l'apparition de fissures en surface de l'échantillon. Dans le cas du PEbd, l'apparition de composés polaires (carbonyles) [117] comme pour le PA6 est notée, et peut être corrélée à une augmentation de la polarité de surface [120, 121]. En revanche, aucune augmentation de la concentration en eau n'a été notée. Il n'a pas non plus été mis en évidence de modification de la topologie de surface (figure 6.2).

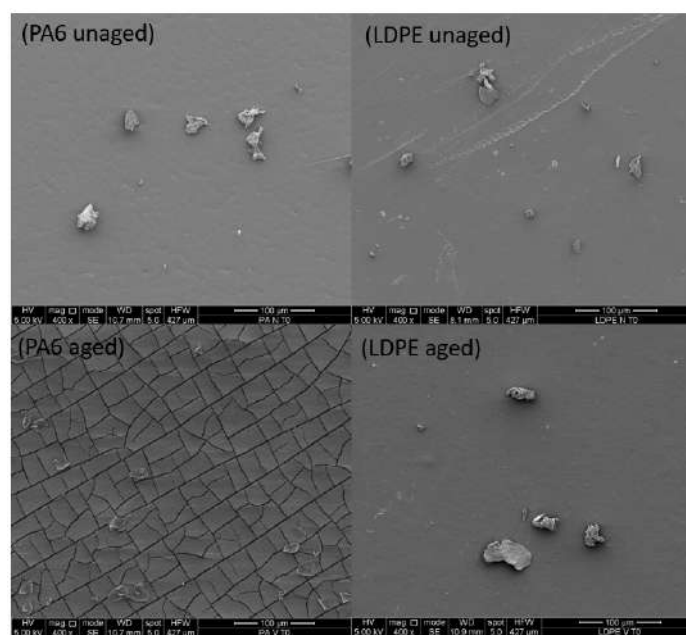


FIGURE 6.2 – Clichés MEB de la surface du PA6 et du PEbd à l'état neuf et vieilli (x400)

6.1.2 Mise en évidence de la bio-colonisation

L'immersion des échantillons en mésocosme conduit à une rapide bio-colonisation des surfaces. Afin de caractériser ce processus, des clichés MEB ont été réalisés au cours de l'immersion. L'exemple du PA6 non vieilli est présenté sur la figure 6.3. Les images ont été obtenues lors de l'expérimentation de juin 2018. Nous observons qu'au 4^e jour d'immersion, le biofilm commence à être présent puis se densifie après le 10^e. Le recouvrement des échantillons à partir de cette durée est important. Un comportement similaire a été observé sur les différents échantillons en juin et novembre 2018 neufs et vieillis.

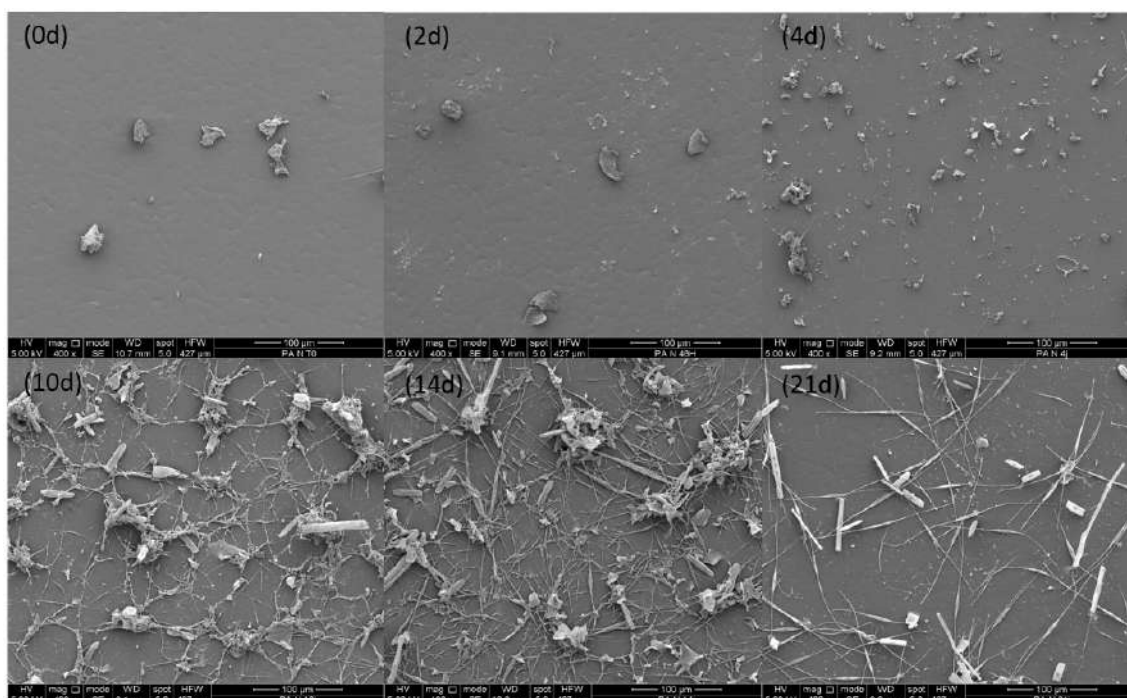


FIGURE 6.3 – Clichés MEB au cours de l'immersion du PA6 neuf en juin 2018 (x400)

Le pourcentage de recouvrement des échantillons au cours de l'immersion a été déterminé par l'analyse des clichés MEB, pris au grossissement X400 (figure 6.4), à l'aide du logiciel Compte pixels. Pour l'expérimentation de juin 2018, un taux de recouvrement maximal d'environ 35 % est atteint entre le 10^e et le 14^e jour pour les différents polymères, quelle que soit leur nature chimique et quel que soit leur état. Pour l'expérimentation de novembre 2018, un taux de recouvrement maximal d'environ 65 % est atteint au 21^e jour d'immersion. Dans la globalité, les échantillons de PA6 possèdent un taux de recouvrement légèrement supérieure au PEbd.

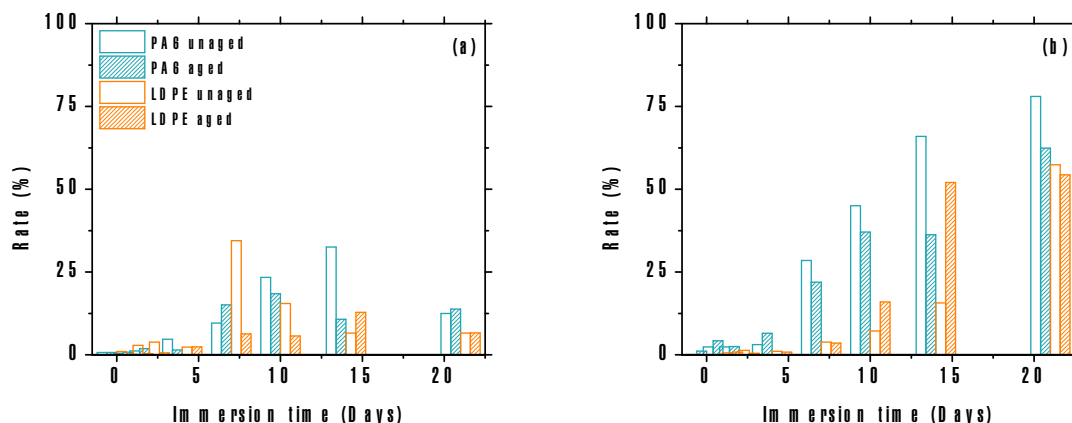


FIGURE 6.4 – Évolution du taux de recouvrement sur les échantillons de PA6 et PE, vieillis et non vieillis pour les expérimentations de juin 2018 (a) et de novembre 2018 (b)

6.1.3 Optimisation des protocoles pour l'analyse de la biodiversité par metabarcoding

Afin d'identifier les différentes communautés bactériennes présentes sur les échantillons, une approche par metabarcoding a été utilisée. Cependant, si cette technique est devenue en quelques années un outil fondamental pour étudier et comprendre la structure et la diversité des communautés microbiennes, il n'en demeure pas moins qu'elle peut être sujette à des biais méthodologiques. Une des étapes clés est le choix de la méthode d'extraction la plus fiable possible de l'ADN génomique. Ce protocole est dépendant du type d'échantillons biologiques à analyser [216, 217]. Les microplastiques présentant des surfaces réduites, l'optimisation de cette étape est cruciale pour la suite des analyses. Différentes méthodes ont été testées afin de sélectionner celle permettant d'obtenir la diversité la plus exhaustive. Pour cela, deux expérimentations ont été réalisées en 2017 dans cet objectif. Une fois l'ADNg extrait, celui-ci a été amplifié pour construire les bibliothèques puis séquencé. Des traitements bio-informatiques et bio-statistiques ont été réalisés afin d'estimer la diversité des communautés sur nos échantillons.

Lors de l'expérimentation d'août 2017, six méthodes d'extraction, précédemment définies dans le Chapitre 2 (2.3), ont été testées. Pour les deux indices (InvSimpson et Shannon), les méthodes d'extraction présentant la plus grande diversité bactérienne sont celles du kit NucliSENS et de la lyse osmotique et mécanique Sucrose (+ billes de Zirconium) suivi d'une purification par des solvants organiques (phénol/chloroforme) (figure 6.5). Les autres méthodes montrent une diversité plus faible avec une plus grande variabilité entre échantillons.

Un précédent traitement avait été réalisé sur ces mêmes échantillons avec l'outil FROGS, en considérant également l'influence du type de polymère. Le meilleur compromis entre les polymères, conduisait au choix de la méthode du CTAB. Ce résultat n'a pas été retrouvé ici sous SAMBA. Une possible explication pourrait être que FROGS utilise l'affiliation suivant des OTU tandis que SAMBA utilise des ASV qui ne sont pas les mêmes objets. La méthode par lyse chimique par utilisation d'un détergent ionique (CTAB) a ensuite été comparée avec celle du kit PowerBiofilm (PBF) lors de l'expérimentation de Novembre 2017.

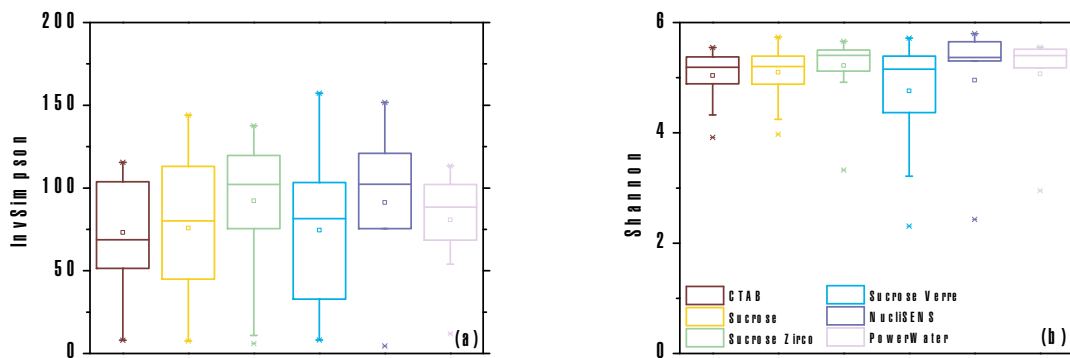


FIGURE 6.5 – Indice inverse de Simpson (a) et Shannon (b) pour les méthodes d'extraction testées sur l'expérimentation de août 2017

Le traitement a été effectué uniquement avec l'outil SAMBA pour la comparaison de ces deux méthodes et pour la suite de l'étude. Une diversité quasiment équivalente est observée pour les deux méthodes au regard de l'indice InvSimpson et Shannon (figure 6.6.a et .b). La méthode PowerBiofilm (PBF) possède en revanche une plus grande variabilité que le CTAB notamment pour l'indice de Shannon ce qui semble indiquer que la différence entre ces deux méthodes pourrait être liée à la répartition des abondances des ASV. Cette hypothèse est confirmée par le calcul de l'indice de Pielou (figure 6.6.c), qui est plus élevé et moins variable pour la méthode CTAB, ce qui indique une répartition plus homogène des abondances des ASV. Cependant, l'utilisation d'une méthode en kit permet de réduire le risque de contamination des échantillons. Cet effet a été observé lors de l'analyse des témoins d'extraction de l'expérimentation d'août 2017. Lors de cette expérimentation, les deux méthodes en kit n'ont présentées aucune contamination. De plus, ce protocole d'extraction PBF ne nécessite pas l'utilisation de composés toxiques tels que le phénol et le chloroforme lors de l'étape de purification. Cette méthode a donc été retenue pour l'extraction ADNg des expérimentations de 2018.

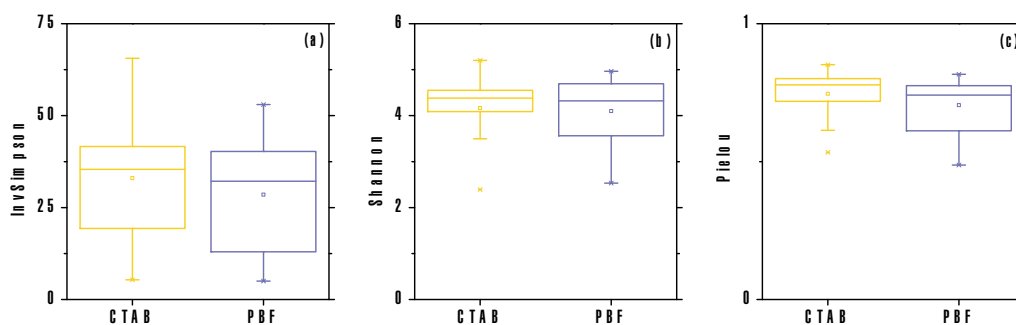


FIGURE 6.6 – Indice inverse de Simpson (a), Shannon (b) et Pielou (c) pour les méthodes d'extraction testées sur l'expérimentation de novembre 2017

6.1.4 Analyse de la diversité bactérienne (α -diversité)

6.1.4.1 Distribution des ASV

Nous nous sommes intéressés aux similitudes et différences entre les ASV correspondant aux bactéries planctoniques (échantillons d'eau de mer) et adhérentes sur les polymères (microplastiques). Les ASV partagés entre l'eau de mer et les polymères diffèrent pour les deux expérimentations (figure 6.7). Pour l'expérimentation de juin 2018, 4127 ASV ont été identifiés dans l'eau de mer et sur les polymères neufs. Parmi les 4127 ASV, seulement 274 ASV ont été identifiés dans l'eau de mer dont 206 ASV spécifiques de l'eau de mer. Peu d'ASV sont partagés entre l'eau de mer et les polymères, 50 ASV avec les deux polymères, 8 ASV uniquement avec le PA6 et 10 ASV uniquement avec le PEbd. Pour l'expérimentation de novembre 2018, 3806 ASV ont été identifiés dans l'eau de mer et sur les polymères neufs. Parmi les 3806 ASV, seulement 578 ASV ont été identifiés dans l'eau de mer dont 464 ASV spécifiques à l'eau de mer. Peu d'ASV sont communs entre l'eau de mer et les polymères, 64 ASV entre deux polymères, 17 ASV uniquement avec le PA6 et 33 uniquement avec le PEbd.

Il est donc mis en évidence une spécificité de certains ASV avec l'eau de mer. Mais qu'en est-il de la spécificité avec les polymères? Nous pouvons observer qu'en juin 2018, sur les 3853 ASV identifiés sur les polymères, 753 ASV sont en commun entre les deux polymères, ce qui représente environ 80 % d'ASV spécifiques. En novembre 2018, le constat est similaire, sur les 3228 ASV identifiés sur les polymères, 569 ASV sont communs aux deux polymères, ce qui donne une spécificité environ de 80 %.

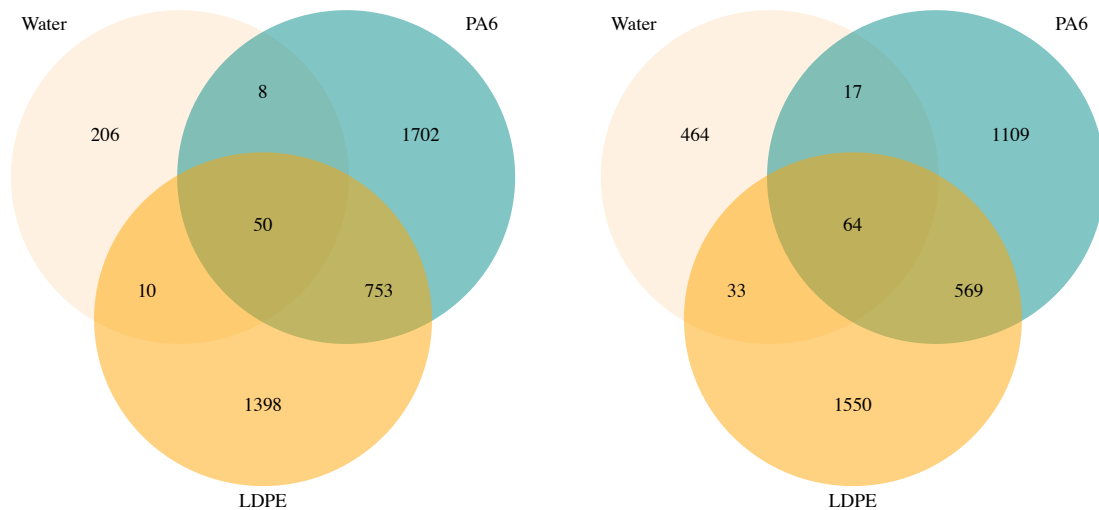


FIGURE 6.7 – Diagramme de Venn des ASV pour l’expérimentation de juin 2018 (gauche) et de novembre 2018 (droite) (eau de mer, PA6 neuf et PEbd neuf)

Nous nous sommes ensuite intéressés à l’impact du vieillissement sur la colonisation bactérienne (figure 6.8). Un comportement similaire aux matériaux neufs est mis en avant pour les deux expérimentations. En effet, le nombre d’ASV retrouvés sur les polymères est beaucoup plus important que celui correspondant à l’eau de mer. De même, une majeure partie des ASV présents sur les polymères sont spécifiques des polymères (85 %). En revanche, le nombre d’ASV partagés entre les polymères vieillis et l’eau de mer est équivalent.

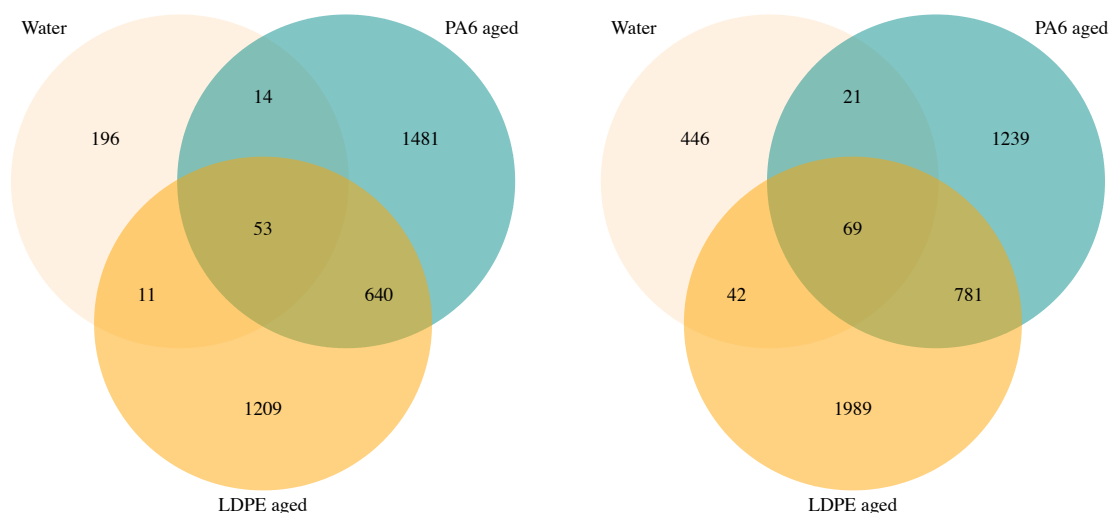


FIGURE 6.8 – Diagramme de Venn des ASV pour l’expérimentation de juin 2018 (gauche) et de novembre 2018 (droite) (eau de mer, PA6 vieilli et PEbd vieilli)

Nous avons examiné si l'altération du polymère liée au vieillissement pouvait influencer la biocolonisation et la composition des communautés bactériennes. Pour l'expérimentation de juin 2018, sur le PA6 vieilli, 2188 ASV ont été identifiés contre 2513 ASV sur le neuf dont 769 ASV en commun (figure 6.9). Une spécificité de 1278 ASV est observée pour le PA6 vieilli. Pour le PEbd, 1913 ASV ont été déterminés sur le vieilli contre 2211 ASV pour le neuf dont 750 ASV en commun. Une spécificité de 1042 ASV est observée pour le PEbd vieilli. Pour l'expérimentation de novembre 2018, sur le PA6 vieilli, 2110 ASV ont été identifiés contre 1759 ASV sur le neuf dont 595 ASV en commun. Une spécificité de 1278 ASV est observée pour le PA6 vieilli. Pour le PEbd, 2881 ASV ont été identifiés sur le vieilli contre 2216 ASV sur le neuf dont 901 ASV en commun. Une spécificité de 1729 ASV est observée sur le PEbd vieilli.

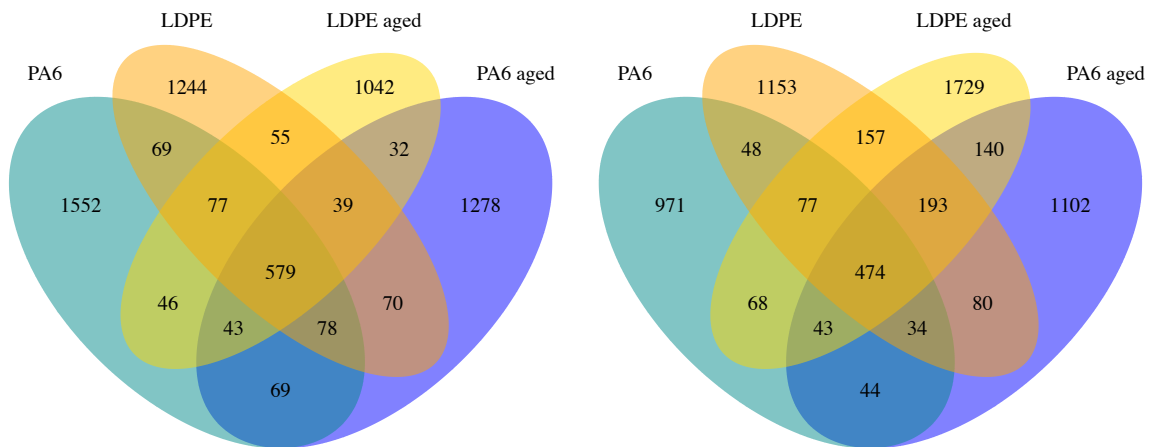


FIGURE 6.9 – Diagramme de Venn des ASV pour l'expérimentation de juin 2018 (gauche) et de novembre 2018 (droite) (PA6 neuf, PEbd neuf, PA6 vieilli et PEbd vieilli)

6.1.4.2 Taxonomie

La taxonomie pour les différents échantillons a été étudiée au cours de l'immersion pour les 10 classes et familles les plus abondantes. La classe des *Gammaproteobacteria* est identifiée comme la plus abondante dès l'immersion et ceux jusqu'au 7^e jour, puis la classe des *Oxyphotobacteria* jusqu'au 14^e jour d'immersion et enfin, c'est la classe des *Alphaproteobacteria* qui est la plus abondante jusqu'au 21^e jour d'immersion. A l'échelle de la classe, aucun effet du polymère ni de son altération est mis en évidence sur les classes bactériennes identifiées. Le temps d'immersion induit donc une dynamique des classes des communautés bactériennes. Nous n'avons pas caractérisé de différence à l'échelle de la classe, mais qu'en est-il à l'échelle de la famille? En juin 2018, la famille des *Alteromonadaceae* est la plus abondante dès l'immersion et ceux jusqu'au 10^e jour, puis ce sont

les *Hyphomonadaceae* jusqu'au 14^e jour et enfin les *Rhodobacteraceae* jusqu'au 21^e jour (figure 6.10). Les résultats sont identiques quels que soient le type de polymère et l'état de dégradation. En novembre 2018, la famille des *Saccharospirillaceae* est la plus abondante jusqu'au 2^e jour, puis des différences apparaissent selon le type de polymère et l'état de dégradation (figure 6.11). Dès le premier jour d'immersion, les *Oleiphilaceae* apparaissent notamment sur le PEbd (neuf et vieilli) puis l'abondance augmente jusqu'au 7^e jour et diminue jusqu'au 14^e jour. Ces bactéries ne sont plus présentes à la fin de la cinétique d'immersion. Sur le PA6 (neuf et vieilli), cette famille n'apparaît qu'au 4^e jour d'immersion pour être la plus abondante au 7^e jour, puis l'abondance diminue jusqu'au 14^e jour. L'abondance des *Oleiphilaceae* est plus importante pour les échantillons de PEbd et PA6 vieillis entre le 4^e et le 7^e jour. Cette famille est en revanche absente au 7^e jour sur le PA6 neuf, où sur ce temps on retrouve l'apparition des *Hyphomonadaceae* dont l'abondance augmente jusqu'à 14^e jour et reste stable. Cette famille est présente sur les autres échantillons seulement au 14^e jour d'immersion. Au 21^e jour, sur le PEbd, les *Flavobacteriaceae* sont les plus abondantes ainsi que sur le PA6 vieilli. Sur le PA6 neuf, les *Rhodobacteraceae* dominent.

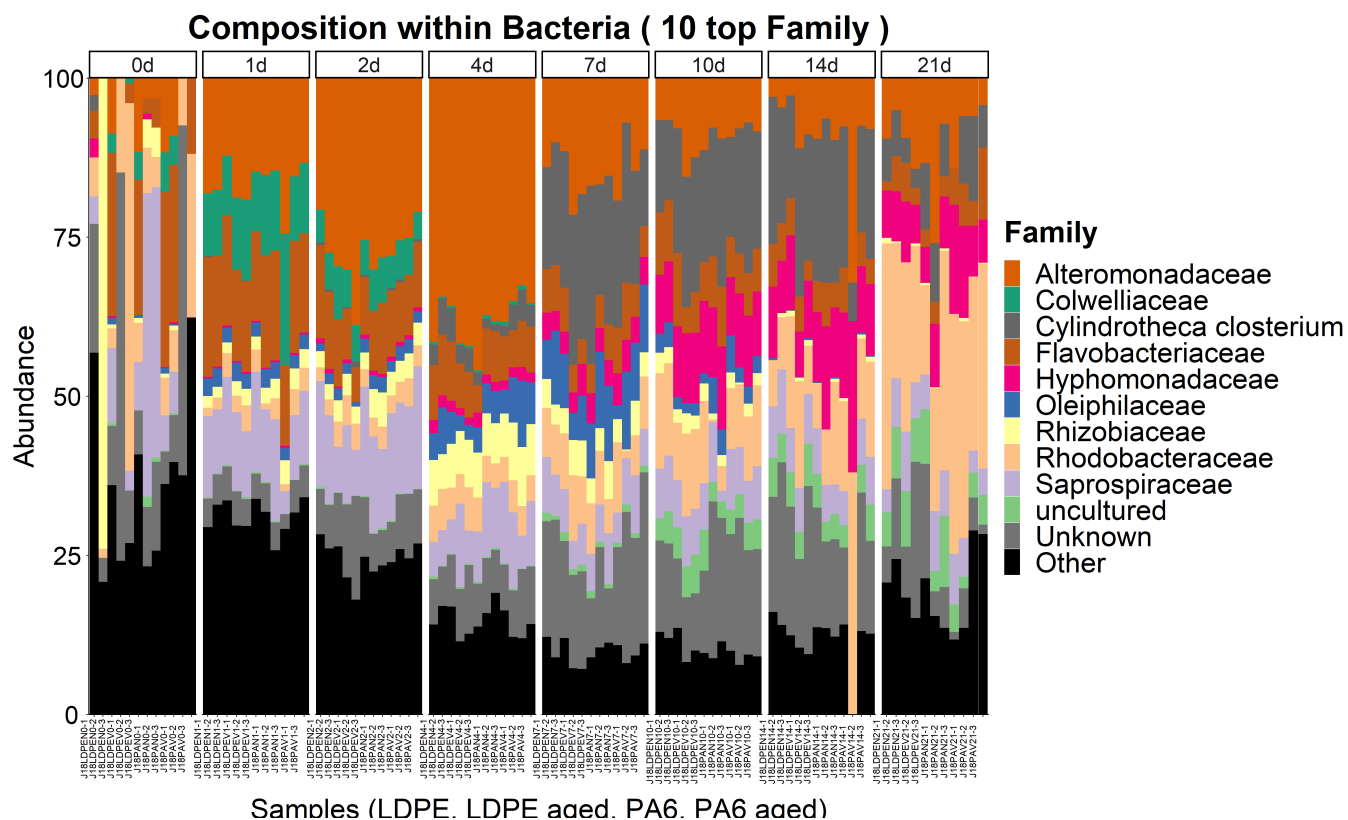


FIGURE 6.10 – Barplot compositionnel des familles pour le PA6 et le PEbd lors de l'expérimentation de juin 2018

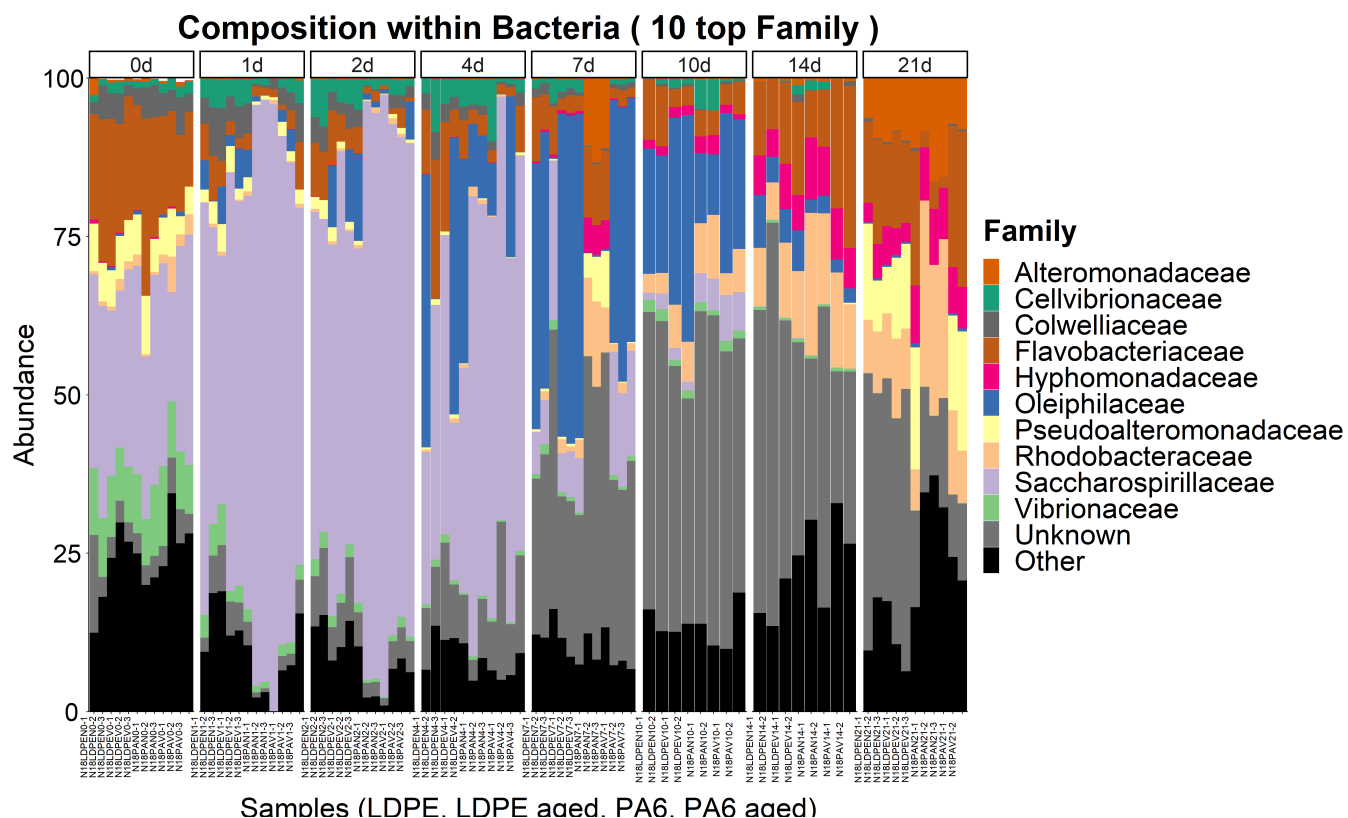


FIGURE 6.11 – Barplot compositionnel des familles pour le PA6 et le PEbd lors de l’expérimentation de novembre 2018

6.1.4.3 Diversité des communautés bactérienne sur les polymères

Afin de caractériser la diversité bactérienne sur nos échantillons, l’indice de l’inverse de Simpson et Shannon ont été déterminés. Pour l’expérimentation de juin 2018, l’indice InvSimpson (figure 6.12.a) montre une diversité maximale au 2^e jour d’immersion puis une diminution jusqu’au 10^e jour. Ensuite, l’indice est stable jusqu’au 21^e jour. L’indice de Shannon (figure 6.12.b), qui tient compte de la diversité ainsi que de l’équitabilité, montre une diminution de cette dernière jusqu’au 10^e jour puis présente peu de fluctuations jusqu’au dernier jour de l’expérimentation (21^e jour). Les échantillons jusqu’au 10^e jour d’immersion sont donc moins diversifiés et deviennent dominés par certains ASV. Au-delà du 10^e jour, les communautés semblent se stabiliser. Pour l’expérimentation de novembre 2018, la diversité augmente au cours de l’immersion (figure 6.13.a) ainsi que l’équitabilité (figure 6.13.b). Cependant, la diversité augmente plus fortement initialement sur le PEbd (neuf et vieilli) puis devient stable à partir du 10^e jour. Tandis que, la diversité n’augmente significativement qu’à partir du 10^e jour pour le PA6, notamment pour le PA6 vieilli. L’indice de Shannon, déterminé pour le PEbd augmente mais faiblement en comparaison à celui du PA6. Sur les deux expérimentations, nous observons un comportement différent vis-à-vis de l’évolution de la diversité bactérienne et

de l'équitabilité en fonction du polymère. Une diversité et richesse moyenne plus importante ont été mises en évidence sur le PEbd neuf. La dégradation augmente la diversité ainsi que la richesse des communautés présentes sur le PA6 mais impacte peu la composition des communautés sur le PEbd.

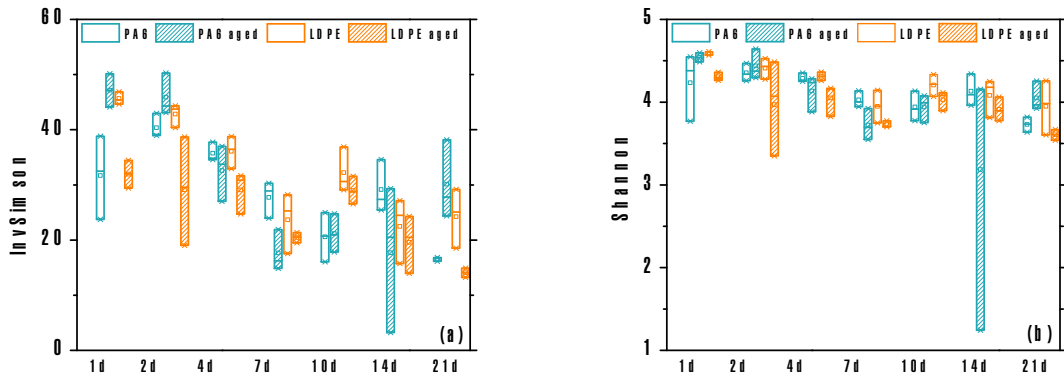


FIGURE 6.12 – Évolution de l'indice inverse de Simpson (a) et Shannon (b) au cours de l'expérimentation de juin 2018 (PA6 et PEbd neufs et vieilliss)

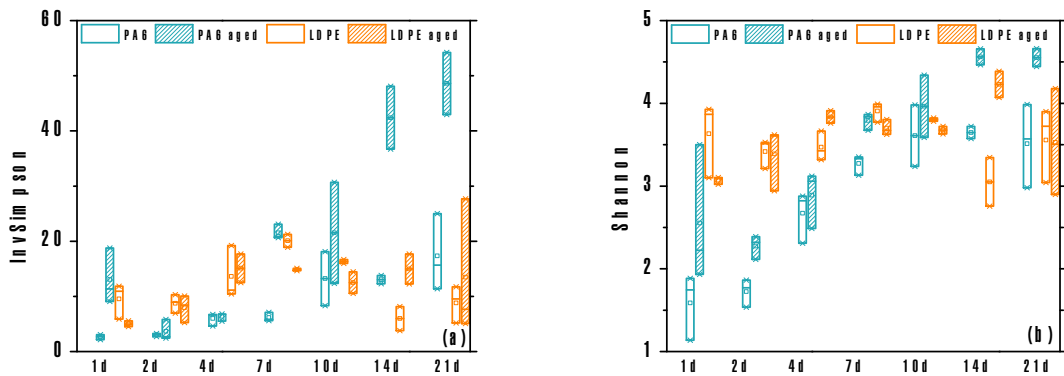


FIGURE 6.13 – Évolution de l'indice inverse de Simpson (a) et Shannon (b) au cours de l'expérimentation de novembre 2018 (PA6 et PEbd neufs et vieilliss)

Afin d'expliquer les différences entre les résultats obtenus (figures 6.12.a et 6.13.a), un test ANOVA a été réalisé sur l'indice InvSimpson. Pour les matériaux neufs (tableau 6.1), le temps apparaît comme un paramètre significatif ($p < 0,05$) en juin mais pas en novembre. Quant à la nature du polymère, un effet significatif est observé seulement en novembre. La nature du polymère semble donc être un paramètre significatif dépendant de la saisonnalité.

	Juin 2018	Novembre 2018
Temps	0,0099**	0,0828
Polymère	0.2064	0,0284*
Replicat	0.0749	0,6332

Tableau 6.1 – p-valeurs du test ANOVA sur l’indice InvSimpson de différents paramètres expérimentaux (échantillons neufs)

L’influence de l’état de dégradation du polymère a été examinée. Les échantillons ont été traités en fonction de l’expérimentation et de la nature du polymère. Un effet significatif du temps d’immersion est mis en évidence, hormis pour le PEbd en novembre 2018 (tableau 6.2). On note également un effet significatif de l’état de dégradation du polymère pour le PEbd en juin 2018 ainsi que pour le PA6 en novembre 2018. Aucune différence liée au réplikat n’a été mise en évidence pour les différentes expérimentations.

	Juin PEbd	Juin PA6	Novembre PEbd	Novembre PA6
Temps	$4,23.10^{-3**}$	0,0185**	0,199	$2,63.10^{-6***}$
État de dégradation	$3,09.10^{-4***}$	0,0926	0,604	$2,39.10^{-3**}$
Replicat	0,502	0,648	0,238	0,630

Tableau 6.2 – p-valeurs du test ANOVA de l’indice InvSimpson de différents paramètres expérimentaux (échantillons neufs et vieillis)

6.1.5 Distance entre échantillons (β -diversité)

Afin d’étudier la diversité inter-échantillon, les données ont été normalisées par la méthode CSS (Cumulative Sum Scaling) qui permet de valoriser les espèces rares. La diversité compositionnelle a été exprimée par la distance wUnifrac (Unifrac pondéré) qui prend en compte la phylogénie, pondérée par l’abondance des ASV. Les axes (figure 6.14) représentent deux grandeurs qui expliquent les différences entre les échantillons. Pour l’expérimentation de juin 2018, le temps a été identifié comme un paramètre significatif (tableau 6.2). Ce paramètre induit un regroupement des échantillons (figure 6.14.haut). Les échantillons d’un même temps sont proches, ce qui montre une bonne reproductibilité mais sont également proches du temps suivant, ce qui indique qu’il n’y a pas d’évolution brutale des communautés au cours de l’immersion. L’effet du vieillissement a également été examiné sur le PA6 à travers l’expérimentation de novembre 2018 (figure 6.14.bas). Un regroupement des échantillons est également mis en évidence selon le caractère dégradé ou non. Les échantillons vieillis sont fortement regroupés par rapport

aux échantillons neufs. De plus, les échantillons vieillis sont inclus dans le regroupement des échantillons neufs. Les communautés bactériennes qui se développent sur le PA6 vieilli sont donc plus proches phylogénétiquement que sur le PA6 neuf.

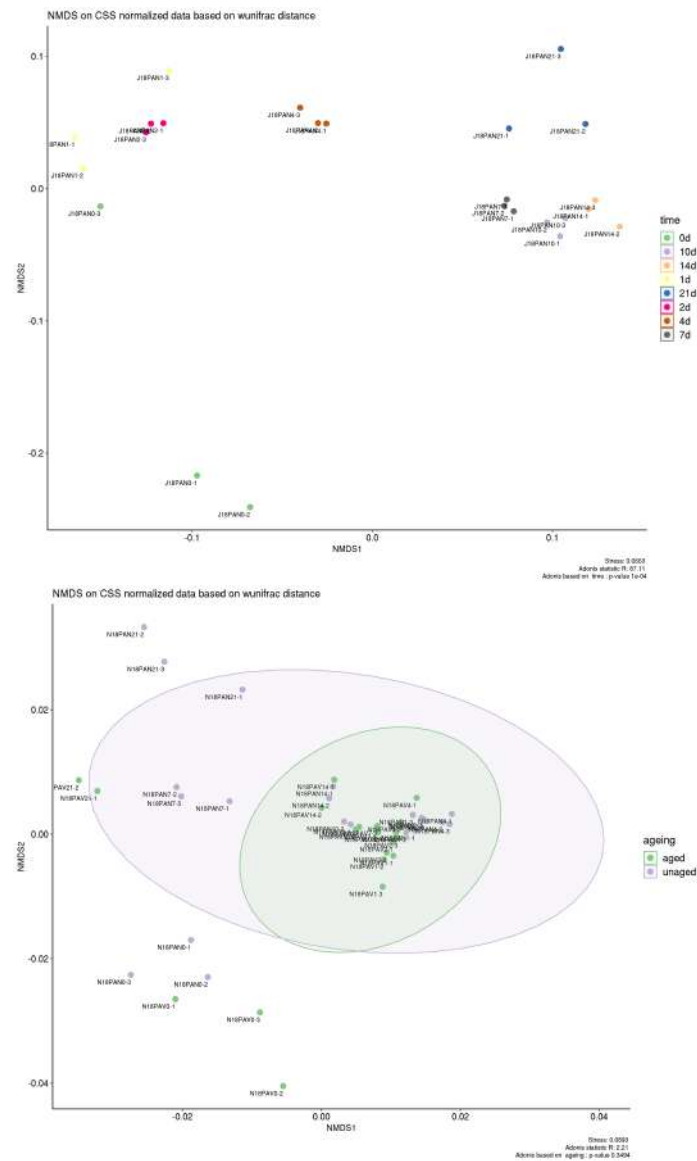


FIGURE 6.14 – Représentation NMDS de la distance wUnifrac pour le PA6 neuf en juin 2018 (haut) et pour le PA6 neuf et vieilli en novembre 2018 (bas)

6.2 Discussion

6.2.1 Choix de la méthode d'extraction d'ADN

L'approche par metabarcoding pour étudier les communautés bactériennes présente des atouts incontestables, il n'en demeure pas moins qu'elle est sujette à certains biais. Une des étapes critiques concerne le choix de la méthode d'extraction de l'ADNg. En effet, toute introduction de biais lié à cette étape affecte la capacité à déterminer correctement la composition et la biodiversité de la communauté bactérienne, et entrave par conséquent la comparaison d'échantillons [218]. Le biofilm marin constitue une matrice complexe. Les micro-organismes qui le constitue sont intégrés dans une matrice autoproduite de substances exopolymériques (EPS). Ceux-ci contiennent des polysaccharides, des protéines, des substances humiques et des lipides. Ces composés peuvent se lier aux acides nucléiques pendant le processus d'extraction de l'ADN et diminuer ainsi le rendement et la pureté de l'ADN extrait. L'ADN ainsi contaminé peut entraver les analyses ultérieures telles que la préparation de banques d'ADN notamment. Si les méthodes de lyse cellulaire telles que la sonification, l'utilisation de billes, les cycles de congélation-décongélation, peuvent augmenter l'efficacité et les rendements d'extraction de l'ADN, elles peuvent aussi fragmenter l'ADN et par conséquent altérer sa qualité. De plus, la méthode d'extraction d'ADN utilisée doit extraire l'ADN de toutes les espèces avec la même efficacité [219]. Les échantillons de microplastiques présentant peu de matériel biologique, il était indispensable de sélectionner la méthode la plus adaptée pour cette étude.

Différentes méthodes d'extraction de l'ADN ont été testées afin de définir la méthode aboutissant à la plus grande biodiversité. Nous nous focaliserons ici sur le choix entre les deux méthodes que sont celle au CTAB/phénol/chloroforme et celle du kit PBF. Les deux méthodes ont montré des différences de rendement, estimé par la quantité d'ADNg extrait. La quantité d'ADN a été déterminée soit par spectrophotométrie par la mesure de l'absorbance des acides nucléiques dans l'UV, soit par fluorimétrie après marquage de l'ADN (tableau 6.3).

	Quantité d'ADNg Nanodrop (ng/ μ L)	Quantité d'ADNg Qubit (ng/ μ L)	Indice de pureté
CTAB	455 \pm 900	26 \pm 39	2,6 \pm 2,4
PBF	34 \pm 38	5 \pm 6	2,0 \pm 1,6

Tableau 6.3 – Pureté et quantité d'ADNg extraite sur les échantillons de PA6 en 2017

Cette quantité extraite n'a pas été mise en relation avec la diversité bactérienne observée [219]. La pureté de l'ADNg extrait a été estimée par le ratio de l'absorbance A_{260}/A_{280} pour détecter la présence potentielle de protéines. Les indices de pureté, ont montré une pollution potentielle pour la méthode au CTAB suivie d'une purification au phénol et chloroforme (extraction par solvant). La qualité de l'ADNg extrait a ensuite été évaluée par sa capacité à être amplifiée. Les indices InvSimpson et Shannon sont équivalents pour le CTAB et le PBF (figure 6.6), la différence réside dans la répartition des ASV d'après l'indice de Pielou. L'analyse des témoins d'extraction des expérimentations de 2017 a permis de mettre en évidence une présence de contamination nettement supérieure pour les méthodes classiques par rapport aux méthodes en kit, dont le PBF. Corcoll et al. ont évalué l'efficacité de plusieurs kits commerciaux dont le PBF sur des échantillons de biofilms aquatiques [217]. Si le rendement est plus faible avec ce kit, il n'en demeure pas moins, que la qualité des ADNg extraits est supérieure, et que la diversité estimée en nombre d'OTU, de classes, d'ordres, de familles et de genres est supérieure avec cette méthode. La toxicité des réactifs utilisés a également été prise en compte dans le choix de la méthode, avec une absence de phénol et chloroforme dans les méthodes en kit [216]. De plus, l'utilisation de kit permet d'obtenir une meilleure reproductibilité et de l'ADNg extrait de meilleure qualité [217]. La réduction du risque de contamination, la reproductibilité, la qualité de l'ADN ainsi que l'utilisation de produits moins toxiques constituent des paramètres à prendre en considération [220]. Le kit PBF a donc été choisi comme la méthode à suivre dans notre étude.

6.2.2 Polymères et eau de mer

La cinétique de formation du biofilm a été suivie par microscopie électronique. Les principales étapes de développement du biofilm, que sont l'adhésion et la croissance ont été caractérisées sur les surfaces des deux polymères modèles. Les matières plastiques exposées en mésocosme sont colonisées dès les premiers jours d'immersion (figure 6.3). Les bactéries pionnières ou "primo-colonisatrices" sont réparties de manière homogène à la surface du polymère. À partir du 7^e jour d'immersion, le recouvrement commence à être significatif (figure 6.11). Une durée de 4 et 7 jours est généralement mise en évidence [221, 222]. Après une semaine d'immersion, les bactéries s'organisent en biofilm, mais la répartition et l'architecture de celui-ci demeure hétérogène et ne recouvre pas toute la surface. Lors de cette étude, les expériences d'immersion ont été menées sur 21 jours seulement, elles ne nous permettent pas de vérifier si le biofilm a atteint sa phase de maturation et de stabilisation des communautés. Une immersion de plusieurs mois serait nécessaire. Les assemblages bactériens présents sur les différents polymères et dans l'eau de mer ont été caractérisés par une approche par metabarcoding. La spécificité des communautés microbiennes des microplastiques, selon la nature chimique du polymère, est

un sujet ouvert à discussion dans la littérature. De nombreuses études se sont intéressées à la diversité bactérienne à partir de microplastiques et macroplastiques prélevés en milieu marin [39, 58, 66, 223]. Cependant, leur origine, leur temps de séjour dans le milieu naturel et leur composition chimique exacte ne sont pas connus. Cette grande variabilité de composition et des états de surface des matières plastiques influencent les processus de formation de biofilm et de biocolonisation. Nous avons choisi d'étudier l'interaction entre les micro-organismes et deux polymères modèles dont nous connaissons l'origine et avons maîtrisé le temps de séjour dans le milieu marin.

Notre étude montre que les ASV correspondant aux bactéries planctoniques ne sont pas systématiquement retrouvés sur les biofilms adhérents aux polymères et inversement, et ceci dès les premiers temps d'immersion. Ceci peut s'expliquer par l'hypothèse que les bactéries pionnières sont présentes dans la biosphère rare de l'eau de mer. Elles se fixent sur la surface du polymère, se développent rapidement pour devenir abondantes dans le biofilm et créer ainsi des différences de composition des communautés. Une large spécificité des ASV entre les polymères neufs et l'eau de mer a été observée (figure 6.7). En juin 2018, 1,7 % des ASV identifiés sur les polymères sont en commun avec l'eau de mer et en novembre 2018, 3,5 % des ASV. Les communautés bactériennes associées aux polymères diffèrent donc de celles de l'eau de mer environnante. Dans une précédente étude, effectuée en rade de Brest [58], il a été montré que 78 % des OTU identifiés sur les polymères étaient aussi présents dans l'eau de mer. Ces chiffres relativement élevés, pourraient être expliqués par une méthodologie différente. Toutes les communautés bactériennes de l'eau de mer ont été prises en compte, c'est-à-dire la fraction planctonique, mais aussi celle attachée aux particules organiques, contrairement à notre étude où seule la fraction planctonique a été analysée. Les travaux de Zettler et al. réalisés en Atlantique Nord ont montré que seulement 4 % des OTU présents sur les microplastiques étaient partagés avec ceux retrouvés dans l'eau de mer [39]. Ces études sont cependant réalisées sur des polymères prélevés en milieu marin, dont l'historique et l'origine ne sont pas connus. En ce qui concerne les polymères vieillissants, seulement 14 % des ASV sont partagés entre l'eau de mer et les polymères contre 20 % pour les polymères neufs en juin 2018. Si on tient compte de l'abondance, le constat est également similaire aux polymères neufs, les 14 % d'ASV partagés représente 14 % de l'abondance.

Le nombre d'ASV présents dans l'eau de mer environnante est plus faible que celui retrouvé sur chacun des différents types de polymères (figure 6.7). Ce résultat est en accord avec ceux obtenus par Kirstein et al. où le nombre de classes de bactéries retrouvées est plus important sur les biofilms (43) que dans l'eau de mer environnante (24) [59]. Cependant, des résultats inverses ont également été observés dans de précédentes études

[39, 46, 49, 224, 225] dans lesquelles une plus grande diversité bactérienne a été montrée dans l'eau environnante. Un effet noyau est observé pour les expérimentations avec une part d'ASV commune entre l'eau et les polymères. Pour l'expérimentation de juin 2018, 40 ASV sont en commun entre l'eau de mer et les différents polymères ainsi que l'état de dégradation. Cette part représente 10 % de l'abondance des ASV avec essentiellement des *Proteobacteria* et *Bacteroidetes*. Pour l'expérimentation de novembre 2018 le constat est similaire où 51 ASV sont en commun entre l'eau de mer et les polymères neufs et vieillis pour représenter 20 % de l'abondance totale. Des *Proteobacteria* et *Bacteroidetes* sont également retrouvés. 80 à 90 % des communautés sont spécifiques. Nos résultats sont concordant avec les études précédentes qui démontrent que les communautés adhérees aux polymères sont différentes de celles dans l'eau [44, 59, 67]. Nous mettons en évidence que la diversité des communautés est beaucoup plus importante sur les polymères, que celles de l'eau environnante. Cependant, le volume d'eau de mer filtré était de 0,25 L contre 4 à 5 L généralement pour les études [39, 46, 49]. Ce point pourrait expliquer le faible nombre d'ASV qui a été retrouvé dans l'eau de mer. De plus, ces études parlent d'OTU et non d'ASV ce qui est une classification différente, qui pourrait être trop restrictive. En effet, un ASV est attribué à une séquence unique tandis qu'un OTU représente un regroupement de séquences similaires à 97 %. Pour deux séquences différentes il est donc possible d'avoir le même OTU mais deux ASV.

Un effet de la saisonnalité peut être observé puisque seulement 5 ASV sont en commun entre les polymères neufs et vieillis en 2018 et l'eau de mer et représente seulement 2 % des abondances. Cet aspect a déjà été mis en avant dans de précédents travaux [223]. Dans notre étude, la saisonnalité apparaît comme un paramètre significatif avec une p-valeur = $2,35.10^{-15}$. Parmi les paramètres environnementaux examinés (température, salinité, Chlorophyle, sels nutritifs, luminosité), seule la température semble jouer un rôle significatif.

6.2.3 Influence de la nature du polymère

Ces deux polymères sont différents fondamentalement de par leur composition chimique et leur propriétés physico-chimiques de surface. Les caractéristiques de surface des substrats jouent un rôle essentiel lors des toutes premières phases de formation du biofilm (c'est-à-dire le film conditionnant et l'adhésion cellulaire). Le PEbd est un composé fortement apolaire tandis que le PA6 est fortement polaire [226]. L'influence de la polarité sur l'adhésion bactérienne et la formation du biofilm a été examinée dans plusieurs études [43, 44, 59, 61]. Des différences de colonisation par les micro-organismes entre les deux polymères, le PA6 et le PEbd, ont été observées. Celles-ci se traduisent notamment par un taux de recouvrement bactérien plus élevé pour le PA6 en comparaison

avec le PEbd et ceci quelle que soit la saison 6.4. La diversité observée, est plus importante pour le PA6 que le PEbd en juin 2018 mais la communauté présente sur le PEbd est plus diverse que le PA6 en novembre 2018 (figure 6.7). Une spécificité importante (80 % des ASV) est mise en évidence pour les deux polymères, le PA6 et le PEbd. Cette spécificité des ASV vis-à-vis de la nature des polymères n'est pas systématiquement observée dans la littérature [46]. Dans notre étude, une spécificité à hauteur de 80 % a été mise en avant sur les polymères, cependant, la part d'ASV en commun, à hauteur de 20 % en juin 2018 représente 96 % de l'abondance et 91 % en novembre 2018. On a donc des échantillons très divers mais dominés par 20 % des ASV. Les différences ne sont pas dues aux espèces abondantes, mais aux espèces rares [59, 227]. Du point de vue de la diversité spécifique, l'indice de l'inverse de Simpson du PEbd apparaît supérieur à celui du PA6 en général. La richesse des communautés estimée par l'indice de Shannon est plus importante également pour le PEbd (figure 6.12 et 6.13). Ces différences de composition des communautés bactériennes pourraient être dues à la polarité de surface des polymères. Plus celle-ci diminue et plus la biodiversité du biofilm augmente. Ce résultat est en accord avec celui observé dans une étude sur le PS > PE > PP [56]. Le test ANOVA a mis en évidence que la nature du polymère en novembre 2018 influençait significativement la composition des communautés bactériennes adhérees (tableau 6.1).

À propos de la taxonomie, à l'échelle de la classe, aucune différence n'a été mise en évidence. Les *Gammaproteobacteria* dominent jusqu'au 7^e jour, puis les *Oxyphotobacteria* jusqu'au 14^e jour et les *Alphaproteobacteria* jusqu'au 21^e jour. Les *Gammaproteobacteria* et les *Alphaproteobacteria* sont abondamment retrouvées lors des premières phases de la biocolonisation des polymère [44, 45, 46, 59, 60, 67, 228]. Ils sont souvent décrits comme des primo-colonisateurs. Les *Oxyphotobacteria* sont en revanche moins mises en avant dans les séquences de cinétique de formation de biofilm, dans la littérature [49]. Cette particularité pourrait venir d'une spécificité due au site géographique. De plus, cette classe de bactérie est absente de l'eau de mer, elle est donc spécifique des polymères immergés. À l'échelle de la famille (figure 6.10 et 6.11), les plus abondantes ne sont pas identiques entre juin et novembre 2018. Jusqu'au 7^e jour d'immersion les *Alteromonadaceae* dominent en juin 2018 contre les *Saccharospirillaceae* en novembre 2018. Les *Saccharospirillaceae* sont absentes en juin 2018, ce qui témoigne d'une spécificité de cette famille, dépendante de la saison. Ensuite, les *Hyphomonadaceae* dominent en juin 2018 jusqu'au 21^e jour contre les *Oleiphilaceae* sur le PEbd en novembre jusqu'au 14^e jour alors que ce sont les *Alteromonadaceae* sur le PA6 jusqu'au 10^e jour puis les *Oleiphilaceae* jusqu'au 14^e jour. Il est observé une forte abondance de cette dernière sur le PEbd dès le 7^e jour par rapport au PA6. Ce n'est pas une spécificité directement du polymère puisque cette famille est abondante après le 10^e jour d'immersion. Les *Oleiphilaceae* sont des bactéries marines hydrocarbonoclastiques [229]. Il est également noté la présence

des *Pseudoalteromonadaceae* au 7^e jour sur le PA6 mais une absence sur le PEbd, où cette famille n'apparaît qu'après le 21^e jour d'immersion mais n'est plus présente sur le PEbd. On peut donc voir que l'influence de la nature du polymère est faible sur les genres et espèces majoritaires présents. Une dynamique globale est caractérisée sur les deux polymères. Ce résultat confirme de précédents travaux de la littérature [61].

Une spécificité du matériau a été mise en évidence à hauteur de 80 % des ASV en moyenne pour représenter entre 5 et 10 % de l'abondance. Une relation entre la biodiversité et la polarité peut être définie. La polarité n'est pas le seul paramètre mis en avant pour influencer la colonisation bactérienne, la rugosité peut également jouer un rôle [230, 231].

6.2.4 Influence de l'état de dégradation

Nous avons pu observer, dans la partie précédente, que la polarité influe sur le développement du biofilm ainsi que les assemblages bactériens. Après un séjour de plusieurs décennies en milieu marin, les matériaux vont subir des modifications physico-chimiques abiotiques. Afin de simuler ces modifications, les matériaux ont été dégradés artificiellement en laboratoire. La dégradation modifie la structure chimique du polymère via des réactions d'oxydation et d'hydrolyse. Ces réactions induisent la formation de groupement polaires (carbonyles) mis en évidence par spectroscopie FTIR [120, 121] ainsi qu'une modification de la morphologie de surface [232], comme observé pour le PA6 (figure 6.2). La polarité des polymères est de ce fait augmentée et est caractérisée notamment sur le PA6 par une augmentation de son absorption en eau. Cette modification de polarité pourrait être à l'origine de l'effet sur la biodiversité. Peu de travaux sont disponibles sur l'influence du vieillissement des polymères sur la colonisation bactérienne [221].

L'état de dégradation est apparu comme un paramètre significatif sur la biodiversité (tableau 6.2). Le biofilm formé sur le PEbd est plus important dans le cas du polymère vieilli (figure 6.4.b). Ce qui confirme les résultats obtenus sur du PEbd oxydés [221]. En revanche, le taux de recouvrement est plus faible dans le cas du PA6 vieilli en comparaison avec ce même polymère à l'état neuf (figure 6.4.b) alors qu'une augmentation de la polarité est observée. La modification de la morphologie de surface pourrait être une hypothèse puisque la rugosité a été identifiée comme un paramètre influençant la colonisation bactérienne [230, 231].

Une importante spécificité est observée pour les polymères vieillis tout comme pour les polymères neufs (figure 6.9). Environ 20 % des ASV identifiés sont en commun entre les polymères vieillis et l'eau de mer. Cette fraction commune représente environ 95 % de l'abondance. Une large spécificité est observée pour 80 % des ASV sur les polymères vieillis. En revanche, ces ASV ne représentent que 5 % de l'abondance. En ce qui concerne les polymères neufs et vieillis, 9 % des ASV sont en commun, ce qui représente 95 % de l'abondance. On a donc encore une large spécificité mais qui ne représente

qu'une faible abondance. La comparaison du polymère neuf et vieilli donne des résultats similaires. Étant donné l'abondance élevée des ASV commun des polymères vieillis, les différences sur la taxonomie sont minimales. À l'échelle de la classe, les mêmes évolutions sont observées que sur l'influence de la nature du polymère. La comparaison des familles sur le polymère neuf et polymère vieilli ne met pas non plus en avant de différence en juin 2018. Sur le PA6, en novembre 2018, il est observé des différences avec une forte abondance des *Oleiphilaceae* au 7^e jour d'immersion ainsi que l'absence des *Pseudoaltero-**madaceae* au 21^e jour d'immersion. Sur le PEbd, on retrouve la présence des *Oleiphilaceae* au 2^e jour d'immersion sur le vieilli. La seule différence est sur la dynamique des *Oleiphilaceae*. Il ne semble pas possible d'attribuer des communautés spécifiques aux polymères vieillis.

Cependant, si on représente la matrice de distance wUnifrac pour la variable temps sur un graphique d'ordination NMDS (figure 6.14.bas), les échantillons vieillis sont regroupés à l'intérieur des échantillons neufs. Les communautés sont plus proches que celles présentes sur le matériau neuf. Cependant, les polymères sont pourtant très différents, le PA6 est très fortement polaire en comparaison au PEbd fortement apolaire. Y a-t-il un facteur qui modifierait la spécificité du polymère et ses propriétés physico-chimiques? Lors des premiers instants qui suivent l'immersion d'une surface, un film conditionnant se forme très rapidement, par l'adsorption de molécules organiques et inorganiques à la surface des polymères [43]. Ce film peut modifier fortement la polarité des matériaux et pourrait conduire à une inhibition de l'effet lié aux propriétés physico-chimiques initiales du polymère. Une caractérisation des films conditionnant, après quelques heures d'immersion, par mesure de l'angle de contact entre la surface et une goutte d'eau, pourrait permettre de répondre à une partie de cette question.

En conclusion, les communautés bactériennes adhérees aux polymères diffèrent de celles de l'eau environnante. Des communautés distinctes ont été observées sur les deux polymères modèles, présentant des caractéristiques physico-chimiques différentes. Cette spécificité serait essentiellement liée à la présence d'espèces rares et non majoritaires. La diminution de la polarité de surface conduit à une augmentation de la biodiversité des biofilms. Le vieillissement des échantillons induit une augmentation de la polarité. Les principaux facteurs structurant la composition des communautés bactériennes associées aux microplastiques sont par ordre décroissant : la saisonnalité, la nature du polymère et enfin l'état de dégradation.

Conclusion générale et perspectives

La formation des microplastiques secondaires a été appréhendée par le vieillissement du polyamide 6 à forts niveaux de dégradation. Une approche novatrice, par le découplage des différents processus physiques et chimiques impliqués dans la dégradation, a été mise en place. La séparation des processus chimiques a permis d'identifier la dégradation en eau en présence d'oxygène comme l'environnement le plus sévère, par rapport à l'air, et enfin l'eau en absence d'oxygène. Cette classification n'était pas établie dans la littérature. Le processus d'hydrolyse pure a été modélisé en considérant l'évolution de la concentration en eau dans le matériau. Ce modèle a permis de révéler l'importance de suivre cette concentration afin d'aboutir à une prédiction des coupures de chaîne plus fidèle. En présence d'oxygène, le phénomène n'a pas pu être modélisé du fait du manque de connaissance sur les mécanismes impliqués, malgré l'étude de plusieurs hypothèses. Un modèle empirique a cependant été défini et a permis d'aboutir à la modélisation des coupures de chaîne dans la phase amorphe comme pour l'hydrolyse pure. L'évolution de la masse molaire a ensuite été décrite dans les conditions réelles du milieu marin.

Au cours des vieillissements, la fragilisation des polymères a été caractérisée, dans un premier temps, par une diminution de l'allongement à la rupture, qui a été associée à un déclin de la quantité de molécules liens, et dans un second temps, par une chute de la contrainte maximale, qui a été corrélée avec le nombre d'enchevêtrements. En dessous de 5 enchevêtrements, le comportement du PA6, initialement ductile, devient fragile. Par ailleurs, la transition ductile-fragile a également été mise en relation avec l'amincissement des couches amorphes et a permis de définir une épaisseur critique de 5 nm. Ces paramètres critiques, sont universels car intrinsèques au matériau, indépendants de la température de vieillissement ainsi que des processus chimiques impliqués.

À partir de cette transition, il est possible d'envisager que la formation des microplastiques secondaires est possible par fragmentation. En couplant la prédiction de l'évolution de la masse molaire moyenne, avec un des paramètres critiques identifiés à

la transition ductile-fragile, des durées ont été définies pour potentiellement former des MP secondaires. À 20 °C, en eau et en présence d'oxygène, une centaine d'années sont nécessaires. En absence d'oxygène, en dessous de 30 °C, nous avons démontré l'impossibilité de caractériser un comportement fragile et donc de former des microplastiques secondaires. La formation de ces microplastiques a été étudiée en laboratoire grâce à un dispositif expérimental développé durant cette thèse. Des paramètres expérimentaux ont été définis (taille de l'échantillon, hauteur d'eau, fréquence et temps d'essai) afin de conduire à la formation de microplastiques. La formation de microplastiques secondaires, dans des conditions hydrodynamiques contrôlées, a été mise en évidence, ce qui est une première à notre connaissance.

L'immersion de polymères en milieu marin conduit à la formation d'un biofilm après quelques jours d'immersion. D'une part, la nature du polymère ainsi que son niveau de dégradation conduit à une large spécificité de taxa bactériens. Cette spécificité a particulièrement été observée sur les bactéries les moins abondantes. La nature du polymère et son niveau de dégradation sont donc discriminants, en particulier pour les espèces rares. D'autre part, la diversité des communautés bactériennes a été identifiée comme dépendante de la polarité de surface des matériaux.

La fragmentation de macroplastiques n'est pas la seule source de formation de microplastiques secondaires. Les réactions de coupures de chaîne conduisent, à un processus de chimicristallisation par migration de petits segments mobiles sur les phases cristallines, mais également à un relargage de chaînes polymères dans le milieu. Ces chaînes vont donc contribuer à la pollution plastique et sont, de par leurs tailles, invisibles à l'œil nu. Un certain nombre d'autres points, soulevés dans le manuscrit demanderait à être étudiés et sont listés ci-dessous :

- **Origine de l'augmentation de la concentration en eau dans le matériau.** Au cours des vieillissements en milieu aqueux, une augmentation de la concentration en eau dans le PA6 est observée. Nous pensons que cette dernière est induite par la création de groupements polaires. Cependant, nous n'avons pas corrélé la concentration en eau avec celle des produits de dégradation. Il serait intéressant de réaliser une analyse quantitative de ces fonctions et de mettre en relation la concentration des fonctions formées avec la concentration en eau.
- **Identification du mécanisme de dégradation en eau en présence d'oxygène.** La cinétique de coupure de chaîne observée pour les vieillissements en eau en présence d'oxygène est bien plus rapide par rapport à chaque environnement pris séparément. D'après nos analyses, nous pensons que la cinétique d'oxydation est accélérée

par rapport à la thermo-oxydation en air, mais n'avons pas pu expliquer cette hypothèse et identifier les mécanismes responsables de ces différences de cinétiques. De plus, si cela vient à être démontré pour le PA6, ce phénomène pourrait également se produire pour d'autres polymères en milieu marin.

- **Fragmentation des polymères.** Nous avons mis en évidence la fragmentation d'un polymère vieilli en laboratoire en décomptant le nombre de fragments formés au cours du temps. Cependant, nous n'avons pas caractérisé ces fragments (taille, forme et masse). La détermination de leur masse permettrait d'étudier l'exactitude de la loi de Cózar et al. [20] qui relie la masse M (g) et le nombre de microplastiques formés selon la relation $M = a.N^\alpha$. La valeur de chaque constante pourrait être comparée au couple (a / α) défini par Cózar et al. (1,0 / 1,21) [20] et plus récemment par Chubarenko et al. (4,4 / 0,98) [214].
- **Influence du niveau de dégradation sur la biocolonisation.** Les résultats ont révélé une influence de la polarité de surface sur la diversité des communautés bactériennes. En revanche, le vieillissement impacte peu cette biodiversité. Nous avons examiné un unique niveau de dégradation, qui peut-être n'était pas significativement différent, par rapport à l'échantillon neuf, pour produire un effet sur la biodiversité. Il serait pertinent d'étudier plusieurs niveaux de dégradation.
- **Rôle du film de conditionnement.** Un second point à approfondir sur la biocolonisation serait l'impact du film de conditionnement. L'apparition et son effet sur la surface pourrait être étudié par la réalisation de mesure de la tension de surface, sur des échantillons initiaux et vieillis, durant les premières heures d'immersion [43]. Dans le cas où le film de conditionnement aurait un impact fort, il annihilerait la spécificité de surface des polymères.

Bibliographie

- [1] Plastics and American Culture After World War II | American Experience | PBS.
- [2] J.K. Smith. World War II and the Transformation of the American Chemical Industry. In E. Mendelsohn, M.R. Smith, and P. Weingart, editors, *Science, Technology and the Military*, Sociology of the Sciences, pages 307–322. Springer Netherlands, Dordrecht, 1988.
- [3] R. Geyer, J.R. Jambeck, and K.L. Law. Production, use, and fate of all plastics ever made. *Science Advances*, 3(7) :e1700782, July 2017.
- [4] F. Gallo, C. Fossi, R. Weber, D. Santillo, J. Sousa, I. Ingram, A. Nadal, and D. Romano. Marine litter plastics and microplastics and their toxic chemicals components : the need for urgent preventive measures. *Environmental Sciences Europe*, 30(1) :13, April 2018.
- [5] Plastics – the Facts 2019. Technical report, PlasticsEurope, 2019.
- [6] E.J. Carpenter and K.L. Smith. Plastics on the Sargasso Sea Surface. *Science*, 175(4027) :1240–1241, March 1972.
- [7] S.I. Rothstein. Plastic Particle Pollution of the Surface of the Atlantic Ocean : Evidence from a Seabird. *The Condor*, 75(3) :344–345, October 1973.
- [8] J.B. Colton, F.D. Knapp, and B.R. Burns. Plastic Particles in Surface Waters of the Northwestern Atlantic. *Science*, 185(4150) :491–497, 1974.
- [9] J. Wesołowski and K. Płachta. The Polyamide Market. *Fibres & Textiles in Eastern Europe*, Nr 6 (120), 2016.
- [10] A. McIlgorm, H.F. Campbell, and M.J. Rule. The economic cost and control of marine debris damage in the Asia-Pacific region. *Ocean & Coastal Management*, 54(9) :643–651, September 2011.
- [11] J.R. Jambeck, R. Geyer, C. Wilcox, T.R. Siegler, M. Perryman, A. Andrady, R. Narayan, and K.L. Law. Plastic waste inputs from land into the ocean. *Science*, 347(6223) :768–771, February 2015.

- [12] L. Lebreton and A. Andrady. Future scenarios of global plastic waste generation and disposal. *Palgrave Communications*, 5(1) :1–11, January 2019.
- [13] D.K.A. Barnes, F. Galgani, R.C. Thompson, and M. Barlaz. Accumulation and fragmentation of plastic debris in global environments. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London B : Biological Sciences*, 364(1526) :1985–1998, July 2009.
- [14] I.E. Napper and R.C. Thompson. Release of synthetic microplastic plastic fibres from domestic washing machines : Effects of fabric type and washing conditions. *Marine Pollution Bulletin*, 112(1) :39–45, November 2016.
- [15] F. De Falco, E. Di Pace, M. Cocca, and M. Avella. The contribution of washing processes of synthetic clothes to microplastic pollution. *Scientific Reports*, 9(1) :6633, April 2019.
- [16] W.C. Li, H.F. Tse, and L. Fok. Plastic waste in the marine environment : A review of sources, occurrence and effects. *Science of The Total Environment*, 566-567 :333–349, October 2016.
- [17] J. Hammer, M.J.S. Kraak, and J.R. Parsons. Plastics in the Marine Environment : The Dark Side of a Modern Gift. In D.M. Whitacre, editor, *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, volume 220, pages 1–44. Springer New York, New York, NY, 2012.
- [18] R. Skvorčinskienė, N. Striūgas, R. Navakas, R. Paulauskas, K. Zakarauskas, and L. Vorotinskienė. Thermal Analysis of Waste Fishing Nets for Polymer Recovery. *Waste and Biomass Valorization*, 10(12) :3735–3744, December 2019.
- [19] C. Muller-Karanassos, A. Turner, W. Arundel, T. Vance, P.K. Lindeque, and M. Cole. Antifouling paint particles in intertidal estuarine sediments from southwest England and their ingestion by the harbour ragworm, *Hediste diversicolor*. *Environmental Pollution*, 249 :163–170, June 2019.
- [20] A. Cózar, F. Echevarría, J.I. González-Gordillo, X. Irigoien, B. Úbeda, S. Hernández-León, A.T. Palma, S. Navarro, J. García-de Lomas, A. Ruiz, M.L. Fernández-de Puellas, and C.M. Duarte. Plastic debris in the open ocean. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 111(28) :10239–10244, July 2014.
- [21] M. Eriksen, L.C.M. Lebreton, H.S. Carson, M. Thiel, C.J. Moore, J.C. Borerro, F. Galgani, P.G. Ryan, and J. Reisser. Plastic Pollution in the World’s Oceans : More than 5 Trillion Plastic Pieces Weighing over 250,000 Tons Afloat at Sea. *PLOS ONE*, 9(12) :e111913, December 2014.
- [22] E. Van Sebille, C. Wilcox, L. Lebreton, N. Maximenko, B.D. Hardesty, J.A. Van Franeker, M. Eriksen, D. Siegel, F. Galgani, and K.L. Law. A global inventory of small

- floating plastic debris. *Environmental Research Letters*, 10(12) :124006, December 2015.
- [23] M. Egger, F. Sulu-Gambari, and L. Lebreton. First evidence of plastic fallout from the North Pacific Garbage Patch. *Scientific Reports*, 10(1) :7495, May 2020.
- [24] J.P.G.L. Frias and R. Nash. Microplastics : Finding a consensus on the definition. *Marine Pollution Bulletin*, 138 :145–147, January 2019.
- [25] S. Morgana, L. Ghigliotti, N. Estévez-Calvar, R. Stifanese, A. Wieckzorek, T. Doyle, J.S. Christiansen, M. Faimali, and F. Garaventa. Microplastics in the Arctic : A case study with sub-surface water and fish samples off Northeast Greenland. *Environmental Pollution*, 242 :1078–1086, November 2018.
- [26] J.G.B. Derraik. The pollution of the marine environment by plastic debris : a review. *Marine Pollution Bulletin*, 44(9) :842–852, September 2002.
- [27] M. Thiel, G. Luna-Jorquera, R. Álvarez Varas, C. Gallardo, I.A. Hinojosa, N. Luna, D. Miranda-Urbina, N. Morales, N. Ory, A.S. Pacheco, M. Portflitt-Toro, and C. Zavalaga. Impacts of Marine Plastic Pollution From Continental Coasts to Subtropical Gyres—Fish, Seabirds, and Other Vertebrates in the SE Pacific. *Frontiers in Marine Science*, 5, 2018.
- [28] J.K. Jacobsen, L. Massey, and F. Gulland. Fatal ingestion of floating net debris by two sperm whales (*Physeter macrocephalus*). *Marine Pollution Bulletin*, 60(5) :765–767, May 2010.
- [29] A. Lusher. Microplastics in the Marine Environment : Distribution, Interactions and Effects. In M. Bergmann, L. Gutow, and M. Klages, editors, *Marine Anthropogenic Litter*, pages 245–307. Springer International Publishing, Cham, 2015.
- [30] T. Gouin. Toward an Improved Understanding of the Ingestion and Trophic Transfer of Microplastic Particles : Critical Review and Implications for Future Research. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 39(6) :1119–1137, 2020.
- [31] R. Sussarellu, M. Suquet, Y. Thomas, C. Lambert, C. Fabioux, M.E.J. Pernet, N. Le Goïc, V. Quillien, C. Mingant, Y. Epelboin, C. Corporeau, J. Guyomarch, J. Robbens, I. Paul-Pont, P. Soudant, and A. Huvet. Oyster reproduction is affected by exposure to polystyrene microplastics. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 113(9) :2430–2435, March 2016.
- [32] K. Tallec, A. Huvet, C. Di Poi, C. González-Fernández, C. Lambert, B. Petton, N. Le Goïc, M. Berchel, P. Soudant, and I. Paul-Pont. Nanoplastics impaired oyster free living stages, gametes and embryos. *Environmental Pollution*, 242 :1226–1235, November 2018.

- [33] M.A. Browne, A. Dissanayake, T.S. Galloway, D.M. Lowe, and R.C. Thompson. Ingested Microscopic Plastic Translocates to the Circulatory System of the Mussel, *Mytilus edulis* (L.). *Environmental Science & Technology*, 42(13) :5026–5031, July 2008.
- [34] M. Cole, P. Lindeque, E. Fileman, C. Halsband, and T.S. Galloway. The Impact of Polystyrene Microplastics on Feeding, Function and Fecundity in the Marine Copepod *Calanus helgolandicus*. *Environmental Science & Technology*, 49(2) :1130–1137, January 2015.
- [35] C. Zarfl and M. Matthies. Are marine plastic particles transport vectors for organic pollutants to the Arctic? *Marine Pollution Bulletin*, 60(10) :1810–1814, October 2010.
- [36] *Biofouling*. John Wiley & Sons, Ltd, 1 edition, 2009.
- [37] D. Lobelle and M. Cunliffe. Early microbial biofilm formation on marine plastic debris. *Marine Pollution Bulletin*, 62(1) :197–200, January 2011.
- [38] J.W. Costerton, G.G. Geesey, and K.J. Cheng. How bacteria stick. *Scientific American*, 238(1) :86–95, January 1978.
- [39] E.R. Zettler, T.J. Mincer, and L.A. Amaral-Zettler. Life in the “Plastisphere” : Microbial Communities on Plastic Marine Debris. *Environmental Science & Technology*, 47(13) :7137–7146, July 2013.
- [40] G.I. Loeb and R.A. Neihof. Marine Conditioning Films. In *Applied Chemistry at Protein Interfaces*, volume 145 of *Advances in Chemistry*, pages 319–335. American Chemical Society, June 1975.
- [41] K. Cooksey and B. Wigglesworth-Cooksey. Adhesion of bacteria and diatoms to surfaces in the sea : a review. *Aquatic Microbial Ecology*, 9 :87–96, 1995.
- [42] C.D. Rummel, A. Jahnke, E. Gorokhova, D. Kühnel, and M. Schmitt-Jansen. Impacts of Biofilm Formation on the Fate and Potential Effects of Microplastic in the Aquatic Environment. *Environmental Science & Technology Letters*, 4(7) :258–267, July 2017.
- [43] G.S. Lorite, C.M. Rodrigues, A.A. de Souza, C. Kranz, B. Mizaikoff, and M.A. Cotta. The role of conditioning film formation and surface chemical changes on *Xylella fastidiosa* adhesion and biofilm evolution. *Journal of Colloid and Interface Science*, 359(1) :289–295, July 2011.
- [44] C. Dussud, C. Hudec, M. George, P. Fabre, P. Higgs, S. Bruzaud, A.-M. Delort, B. Eyheraguibel, A.-L. Meistertzheim, J. Jacquin, J. Cheng, N. Callac, C. Odobel, S. Ra-

- bouille, and J.-F. Ghiglione. Colonization of Non-biodegradable and Biodegradable Plastics by Marine Microorganisms. *Frontiers in Microbiology*, 9, 2018.
- [45] A. Delacuvellerie, V. Cyriaque, S. Gobert, S. Benali, and R. Wattiez. The plastisphere in marine ecosystem hosts potential specific microbial degraders including *Alcanivorax borkumensis* as a key player for the low-density polyethylene degradation. *Journal of Hazardous Materials*, 380 :120899, December 2019.
- [46] L. Feng, L. He, S. Jiang, J. Chen, C. Zhou, Z.-J. Qian, P. Hong, S. Sun, and C. Li. Investigating the composition and distribution of microplastics surface biofilms in coral areas. *Chemosphere*, 252 :126565, August 2020.
- [47] G. O'Toole, H.B. Kaplan, and R. Kolter. Biofilm formation as microbial development. *Annual Review of Microbiology*, 54 :49–79, 2000.
- [48] S.L. Wright, R.C. Thompson, and T.S. Galloway. The physical impacts of microplastics on marine organisms : A review. *Environmental Pollution*, 178 :483–492, July 2013.
- [49] K. Keszy, S. Oberbeckmann, B. Kreikemeyer, and M. Labrenz. Spatial Environmental Heterogeneity Determines Young Biofilm Assemblages on Microplastics in Baltic Sea Mesocosms. *Frontiers in Microbiology*, 10, August 2019.
- [50] P. Stoodley, K. Sauer, D.G. Davies, and J.W. Costerton. Biofilms as complex differentiated communities. *Annual Review of Microbiology*, 56 :187–209, 2002.
- [51] S. Behjati and P.S. Tarpey. What is next generation sequencing? *Archives of Disease in Childhood. Education and Practice Edition*, 98(6) :236–238, December 2013.
- [52] M. Wagner. *Freshwater microplastics : emerging environmental contaminants?* Springer Berlin Heidelberg, New York, NY, 2017.
- [53] M. Taylor, A.J. Urquhart, M. Zelzer, M.C. Davies, and M.R. Alexander. Picoliter Water Contact Angle Measurement on Polymers. *Langmuir*, 23(13) :6875–6878, June 2007.
- [54] L.D. Renner and D.B. Weibel. Physicochemical regulation of biofilm formation. *MRS bulletin / Materials Research Society*, 36(5) :347–355, May 2011.
- [55] C. Tu, T. Chen, Q. Zhou, Y. Liu, J. Wei, J.J. Waniek, and Y. Luo. Biofilm formation and its influences on the properties of microplastics as affected by exposure time and depth in the seawater. *Science of The Total Environment*, 734 :139237, September 2020.

- [56] E. McGivney, L. Cederholm, A. Barth, M. Hakkarainen, E. Hamacher-Barth, M. Ogonowski, and E. Gorokhova. Rapid Physicochemical Changes in Microplastic Induced by Biofilm Formation. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, 8, March 2020.
- [57] M. Ogonowski, A. Motiei, K. Ininbergs, E. Hell, Z. Gerdes, K.I. Udekwu, Z. Bacsik, and E. Gorokhova. Evidence for selective bacterial community structuring on microplastics : Selective bacterial community structuring. *Environmental Microbiology*, 20(8) :2796–2808, August 2018.
- [58] L. Frère, L. Maignien, M. Chalopin, A. Huvet, E. Rinnert, H. Morrison, S. Kerninon, A.-L. Cassone, C. Lambert, J. Reveillaud, and I. Paul-Pont. Microplastic bacterial communities in the Bay of Brest : Influence of polymer type and size. *Environmental Pollution*, 242 :614–625, November 2018.
- [59] I.V. Kirstein, A. Wichels, G. Krohne, and G. Gerds. Mature biofilm communities on synthetic polymers in seawater - Specific or general? *Marine Environmental Research*, 142 :147–154, November 2018.
- [60] I.V. Kirstein, A. Wichels, E. Gullans, G. Krohne, and G. Gerds. The Plastisphere – Uncovering tightly attached plastic “specific” microorganisms. *PLOS ONE*, 14(4) :e0215859, April 2019.
- [61] M. Pinto, T.M. Langer, T. Hüffer, T. Hofmann, and G.J. Herndl. The composition of bacterial communities associated with plastic biofilms differs between different polymers and stages of biofilm succession. *PLOS ONE*, 14(6) :e0217165, June 2019.
- [62] L.J. Pinnell and J.W. Turner. Shotgun Metagenomics Reveals the Benthic Microbial Community Response to Plastic and Bioplastic in a Coastal Marine Environment. *Frontiers in Microbiology*, 10 :1252, June 2019.
- [63] S. Oberbeckmann, A.M. Osborn, and M.B. Duhaime. Microbes on a Bottle : Substrate, Season and Geography Influence Community Composition of Microbes Colonizing Marine Plastic Debris. *PLOS ONE*, 11(8) :e0159289, August 2016.
- [64] S. Oberbeckmann, B. Kreikemeyer, and M. Labrenz. Environmental Factors Support the Formation of Specific Bacterial Assemblages on Microplastics. *Frontiers in Microbiology*, 8, 2018.
- [65] M.R. Alexander and P. Williams. Water contact angle is not a good predictor of biological responses to materials. *Biointerphases*, 12(2) :02C201, June 2017.
- [66] L.A. Amaral-Zettler, E.R. Zettler, B. Slikas, G.D. Boyd, D.W. Melvin, C.E. Morrall, G. Proskurowski, and T.J. Mincer. The biogeography of the Plastisphere : implications for policy. *Frontiers in Ecology and the Environment*, 13(10) :541–546, 2015.

- [67] D. Debroas, A. Mone, and A. Ter Halle. Plastics in the North Atlantic garbage patch : A boat-microbe for hitchhikers and plastic degraders. *Science of The Total Environment*, 599-600 :1222–1232, December 2017.
- [68] S. Morét-Ferguson, K.L. Law, G. Proskurowski, E.K. Murphy, E.E. Peacock, and C.M. Reddy. The size, mass, and composition of plastic debris in the western North Atlantic Ocean. *Marine Pollution Bulletin*, 60(10) :1873–1878, October 2010.
- [69] D. Kaiser, N. Kowalski, and J.J. Waniek. Effects of biofouling on the sinking behavior of microplastics. *Environmental Research Letters*, 12(12) :124003, December 2017.
- [70] J.-M. Restrepo-Flórez, A. Bassi, and M.R. Thompson. Microbial degradation and deterioration of polyethylene – A review. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 88(Supplement C) :83–90, March 2014.
- [71] S. Kumar Sen and S. Raut. Microbial degradation of low density polyethylene (LDPE) : A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3(1) :462–473, March 2015.
- [72] A. ter Halle, L. Ladirat, X. Gendre, D. Goudouneche, C. Pusineri, C. Routaboul, C. Tenailleau, B Duployer, and E. Perez. Understanding the Fragmentation Pattern of Marine Plastic Debris. *Environmental Science & Technology*, 50(11) :5668–5675, June 2016.
- [73] F. Julienne, N. Delorme, and F. Lagarde. From macroplastics to microplastics : Role of water in the fragmentation of polyethylene. *Chemosphere*, 236 :124409, December 2019.
- [74] F. Julienne, F. Lagarde, and N. Delorme. Influence of the crystalline structure on the fragmentation of weathered polyolefines. *Polymer Degradation and Stability*, 170 :109012, December 2019.
- [75] M. Arhant, M. Le Gall, P.-Y. Le Gac, and P. Davies. Impact of hydrolytic degradation on mechanical properties of PET - Towards an understanding of microplastics formation. *Polymer Degradation and Stability*, 161 :175–182, March 2019.
- [76] V.R. Sastri. Chapter 7 - Engineering Thermoplastics : Acrylics, Polycarbonates, Polyurethanes, Polyacetals, Polyesters, and Polyamides. In *Plastics in Medical Devices*, Plastics Design Library, pages 121–173. William Andrew Publishing, Boston, January 2010.
- [77] C. Humeau, P. Davies, P.-Y. LeGac, and F. Jacquemin. Influence of water on the short and long term mechanical behaviour of polyamide 6 (nylon) fibres and yarns. *Multiscale and Multidisciplinary Modeling, Experiments and Design*, 1(4) :317–327, December 2018.

- [78] C.W. Bunn, E.V. Garner, and W.L. Bragg. The crystal structures of two polyamides ('nylons'). *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 189(1016) :39–68, March 1947.
- [79] S.S. Stivala and L. Reich. Structure vs stability in polymer degradation. *Polymer Engineering & Science*, 20(10) :654–661, 1980.
- [80] S. Wu. Predicting chain conformation and entanglement of polymers from chemical structure. *Polymer Engineering & Science*, 32(12) :823–830, 1992.
- [81] Y.P. Seo and Y. Seo. Effect of Molecular Structure Change on the Melt Rheological Properties of a Polyamide (Nylon 6). *ACS Omega*, 3(12) :16549–16555, December 2018.
- [82] O. Okamba-Diogo. *Thermo-oxydation des polyamides*. These de doctorat, Ecole nationale supérieure d'arts et métiers - ENSAM, March 2015.
- [83] C. Millot. *Multi-scale characterization of deformation mechanisms of bulk polyamide 6 under tensile stretching below and above the glass transition*. These de doctorat, Lyon, INSA, April 2015.
- [84] H. Arimoto, M. Ishibashi, M. Hirai, and Y. Chatani. Crystal structure of the β -form of nylon 6. *Journal of Polymer Science Part A : General Papers*, 3(1) :317–326, 1965.
- [85] H.D. Hoekstra, J.L. Spoormaker, J. Breen, L. Audouin, and J. Verdu. UV-exposure of stabilized and non-stabilized HDPE films : physico-chemical characterization. *Polymer Degradation and Stability*, 49(2) :251–262, January 1995.
- [86] Y.-C. Hsu, M.P. Weir, R.W. Truss, C.J. Garvey, T.M. Nicholson, and P.J. Halley. A fundamental study on photo-oxidative degradation of linear low density polyethylene films at embrittlement. *Polymer*, 53(12) :2385–2393, May 2012.
- [87] I. Ksouri, O. De Almeida, and N. Haddar. Long term ageing of polyamide 6 and polyamide 6 reinforced with 30% of glass fibers : physicochemical, mechanical and morphological characterization. *Journal of Polymer Research*, 24(8) :133, August 2017.
- [88] A. Rios De Anda, L.A. Fillot, S. Rossi, D. Long, and P. Sotta. Influence of the sorption of polar and non-polar solvents on the glass transition temperature of polyamide 6,6 amorphous phase. *Polymer Engineering & Science*, 51(11) :2129–2135, 2011.
- [89] R. Puffr and J. Šebenda. On the Structure and Properties of Polyamides. XXVII. The Mechanism of Water Sorption in Polyamides. *Journal of Polymer Science Part C : Polymer Symposia*, 16(1) :79–93, January 1967.

- [90] Mael Arhant, P.-Y. Le Gac, M. Le Gall, C. Burtin, C. Briançon, and P. Davies. Modelling the non Fickian water absorption in polyamide 6. *Polymer Degradation and Stability*, 133 :404–412, November 2016.
- [91] G. Skirrow and K.R. Young. Sorption, diffusion and conduction in polyamide-penetrant systems : 1. Sorption phenomena. *Polymer*, 15(12) :771–776, December 1974.
- [92] H.K. Reimschuessel. Relationships on the effect of water on glass transition temperature and young's modulus of nylon 6. *Journal of Polymer Science : Polymer Chemistry Edition*, 16(6) :1229–1236, 1978.
- [93] F.-M. Preda, A. Alegría, A. Bocahut, L.-A. Fillot, D.R. Long, and P. Sotta. Investigation of Water Diffusion Mechanisms in Relation to Polymer Relaxations in Polyamides. *Macromolecules*, 48(16) :5730–5741, August 2015.
- [94] S. Mortazavian, A. Fatemi, and A. Khosrovaneh. Effect of Water Absorption on Tensile and Fatigue Behaviors of Two Short Glass Fiber Reinforced Thermoplastics. *SAE International Journal of Materials and Manufacturing*, 8(2) :435–443, April 2015.
- [95] P.-Y. Le Gac, M. Arhant, M. Le Gall, and P. Davies. Yield stress changes induced by water in polyamide 6 : Characterization and modeling. *Polymer Degradation and Stability*, 137 :272–280, March 2017.
- [96] E.L. Teuten, J.M. Saquing, D.R.U. Knappe, M.A. Barlaz, S. Jonsson, A. Björn, S.J. Rowland, R.C. Thompson, T.S. Galloway, R. Yamashita, D. Ochi, Y. Watanuki, C. Moore, P.H. Viet, T.S. Tana, M. Prudente, R. Boonyatumanond, M.P. Zakaria, K. Akkhavong, Y. Ogata, H. Hirai, S. Iwasa, K. Mizukawa, Y. Hagino, A. Imamura, M. Saha, and H. Takada. Transport and release of chemicals from plastics to the environment and to wildlife. *Philosophical Transactions of the Royal Society B : Biological Sciences*, 364(1526) :2027–2045, July 2009.
- [97] E. Courvoisier, Y. Bicaba, and X. Colin. Consequences of oxidation on water absorption in PEEK and PEI matrices. In *21ème Journées Nationales sur les Composites*, Bordeaux, Talence, France, July 2019. École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers (ENSAM) - Bordeaux.
- [98] J. Huang, I. Derue, P.-Y. Le Gac, and E. Richaud. Thermal oxidation of polydicyclopentadiene - Changes in water absorption. *Polymer Degradation and Stability*, 180 :109219, October 2020.
- [99] N. Chaupart, G. Serpe, and J. Verdu. Molecular weight distribution and mass changes during polyamide hydrolysis. *Polymer*, 39(6) :1375–1380, January 1998.

- [100] B. Jacques, M. Werth, I. Merdas, F. ThomINETTE, and J. Verdu. Hydrolytic ageing of polyamide 11. 1. Hydrolysis kinetics in water. *Polymer*, 43(24) :6439–6447, November 2002.
- [101] A. Meyer, N. Jones, Y. Lin, and D. Kranbuehl. Characterizing and Modeling the Hydrolysis of Polyamide-11 in a pH 7 Water Environment. *Macromolecules*, 35(7) :2784–2798, March 2002.
- [102] C. El-Mazry, O. Correc, and X. Colin. A new kinetic model for predicting polyamide 6-6 hydrolysis and its mechanical embrittlement. *Polymer Degradation and Stability*, 97(6) :1049–1059, June 2012.
- [103] S. Hocker, A.K. Rhudy, G. Ginsburg, and D.E. Kranbuehl. Polyamide hydrolysis accelerated by small weak organic acids. *Polymer*, 55(20) :5057–5064, September 2014.
- [104] P.-Y. Le Gac and B. Fayolle. Impact of fillers (short glass fibers and rubber) on the hydrolysis-induced embrittlement of polyamide 6.6. *Composites Part B : Engineering*, 153 :256–263, November 2018.
- [105] S. Maïza, X. Lefebvre, N. Brusselle-Dupend, M.-H. Klopffer, L. Cangémi, S. Castagnet, and J.-C. Grandidier. Physicochemical and mechanical degradation of polyamide 11 induced by hydrolysis and thermal aging. *Journal of Applied Polymer Science*, 136(23) :47628, 2019.
- [106] E. Richaud and J. Verdu. Vieillissement chimique des polymères - Cinétique de dégradation. In "*Plastiques et composites*". July 2011.
- [107] Kazuo Tai and Takashi Tagawa. Simulation of hydrolytic polymerization of .epsilon.-caprolactam in various reactors. A review on recent advances in reaction engineering of polymerization. *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*, 22(2) :192–206, June 1983.
- [108] C. El-Mazry, M. Ben Hassine, O. Correc, and X. Colin. Thermal oxidation kinetics of additive free polyamide 6-6. *Polymer Degradation and Stability*, 98(1) :22–36, January 2013.
- [109] E.S. Gonçalves, L. Poulsen, and P.R. Ogilby. Mechanism of the temperature-dependent degradation of polyamide 66 films exposed to water. *Polymer Degradation and Stability*, 92(11) :1977–1985, November 2007.
- [110] R. Bernstein, D.K. Derzon, and K.T. Gillen. Nylon 6.6 accelerated aging studies : thermal–oxidative degradation and its interaction with hydrolysis. *Polymer Degradation and Stability*, 88(3) :480–488, June 2005.

- [111] J.L. Bolland and G. Gee. Kinetic Studies in the Chemistry of Rubber and Related Materials. III. Thermochemistry and Mechanisms of Olefin Oxidation. *Rubber Chemistry and Technology*, 20(3) :617–626, September 1947.
- [112] J.L. Bolland and G. Gee. Kinetic Studies in the Chemistry of Rubber and Related Materials. II. The Kinetics of Oxidation of Unconjugated Olefins. *Rubber Chemistry and Technology*, 20(3) :609–617, September 1947.
- [113] S. Therias, N. Tzankova Dintcheva, J.-L. Gardette, and F.P. La Mantia. Photooxidative behaviour of polyethylene/polyamide-6 blends. *Polymer Degradation and Stability*, 95(4) :522–526, April 2010.
- [114] P. Gijsman, G. Meijers, and G. Vitarelli. Comparison of the UV-degradation chemistry of polypropylene, polyethylene, polyamide 6 and polybutylene terephthalate. *Polymer Degradation and Stability*, 65(3) :433–441, September 1999.
- [115] P. Cerruti, M. Lavorgna, C. Carfagna, and L. Nicolais. Comparison of photooxidative degradation of polyamide 6,6 films stabilized with HALS and CuCl₂+KI mixtures. *Polymer*, 46(13) :4571–4583, June 2005.
- [116] M. Salvalaggio, R. Bagatin, M. Fornaroli, S. Fanutti, S. Palmery, and E. Battistel. Multi-component analysis of low-density polyethylene oxidative degradation. *Polymer Degradation and Stability*, 91(11) :2775–2785, November 2006.
- [117] M. Gardette, A. Perthue, J.-L. Gardette, T. Janecska, E. Foeldes, B. Pukanszky, and S. Therias. Photo- and thermal-oxidation of polyethylene : Comparison of mechanisms and influence of unsaturation content. *Polymer Degradation and Stability*, 98(11) :2383–2390, November 2013. WOS :000327908800033.
- [118] W. Yagoubi, A. Abdelhafidi, M. Sebaa, and S.F. Chabira. Identification of carbonyl species of weathered LDPE films by curve fitting and derivative analysis of IR spectra. *Polymer Testing*, 44(Supplement C) :37–48, July 2015.
- [119] O. Okamba-Diogo, E. Richaud, J. Verdu, F. Fernagut, J. Guilment, and B. Fayolle. Molecular and macromolecular structure changes in polyamide 11 during thermal oxidation. *Polymer Degradation and Stability*, 108(Supplement C) :123–132, October 2014.
- [120] B. Suresh, S. Maruthamuthu, M. Kannan, and A. Chandramohan. Mechanical and surface properties of low-density polyethylene film modified by photo-oxidation. *Polymer Journal*, 43(4) :398–406, April 2011.
- [121] B. Suresh, S. Maruthamuthu, A. Khare, N. Palanisamy, V.S. Muralidharan, R. Raganathan, M. Kannan, and K.N. Pandiyaraj. Influence of thermal oxidation on surface and thermo-mechanical properties of polyethylene. *Journal of Polymer Research*, 18(6) :2175–2184, November 2011.

- [122] O. Okamba-Diogo, F. Fernagut, J. Guilment, F. Pery, B. Fayolle, and E. Richaud. Thermal stabilization of polyamide 11 by phenolic antioxidants. *Polymer Degradation and Stability*, 179 :109206, September 2020.
- [123] X. Colin, L. Audouin, and J. Verdu. Determination of thermal oxidation rate constants by an inverse method. Application to polyethylene. *Polymer Degradation and Stability*, 86(2) :309–321, November 2004.
- [124] E. Richaud. *Durabilité des Géotextiles en Polypropylène*. These de doctorat, Arts et Métiers ParisTech, October 2006.
- [125] K.T. Gillen and R.L. Clough. Rigorous experimental confirmation of a theoretical model for diffusion-limited oxidation. *Polymer*, 33(20) :4358–4365, January 1992.
- [126] P. Gijsman, W. Dong, A. Quintana, and M. Celina. Influence of temperature and stabilization on oxygen diffusion limited oxidation profiles of polyamide 6. *Polymer Degradation and Stability*, 130 :83–96, August 2016.
- [127] S. Collin, P.-O. Bussière, S. Thérias, J. M. Lambert, J. Perdereau, and J. L. Gardette. Physicochemical and mechanical impacts of photo-ageing on bisphenol a polycarbonate. *Polymer Degradation and Stability*, 97(11) :2284–2293, November 2012.
- [128] J.-L. Gardette, A. Colin, S. Trivis, S. German, and S. Therias. Impact of photooxidative degradation on the oxygen permeability of poly(ethyleneterephthalate). *Polymer Degradation and Stability*, 103 :35–41, May 2014.
- [129] W. Mueller, B. Buettgenbach, I. Jakob, and H. Mann. Comparison of the oxidative resistance of various polyolefin geotextiles. *Geotextiles and Geomembranes*, 21(5) :289–315, October 2003.
- [130] W. Mueller and I. Jakob. Oxidative resistance of high-density polyethylene geomembranes. *Polymer Degradation and Stability*, 79(1) :161–172, January 2003.
- [131] O. Saito. 11 - Statistical Theories of Cross-Linking. In M. Dole, editor, *The Radiation Chemistry of Macromolecules*, pages 223–261. Academic Press, 1972.
- [132] D. Forsström and B. Terselius. Thermo oxidative stability of polyamide 6 films I. Mechanical and chemical characterisation. *Polymer Degradation and Stability*, 67(1) :69–78, January 2000.
- [133] B. Fayolle, X. Colin, L. Audouin, and J. Verdu. Mechanism of degradation induced embrittlement in polyethylene. *Polymer Degradation and Stability*, 92(2) :231–238, February 2007.
- [134] B. Fayolle, E. Richaud, X. Colin, and J. Verdu. Review : degradation-induced embrittlement in semi-crystalline polymers having their amorphous phase in rubbery state. *Journal of Materials Science*, 43(22) :6999–7012, November 2008.

- [135] B. Fayolle. Fragilisation des polymères induite par dégradation Aspects Cinétiques. Technical report, ENSAM, Arts et Métiers ParisTech, 2009.
- [136] X. Shi, J. Wang, S. Stapf, C. Mattea, W. Li, and Y. Yang. Effects of thermo-oxidative aging on chain mobility, phase composition, and mechanical behavior of high-density polyethylene. *Polymer Engineering & Science*, 51(11) :2171–2177, November 2011.
- [137] J.D. Menczel and M. Jaffe. How did we find the rigid amorphous phase? *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 89(2) :357–362, August 2007.
- [138] I. Kolesov and R. Androsch. The rigid amorphous fraction of cold-crystallized polyamide 6. *Polymer*, 53(21) :4770–4777, September 2012.
- [139] U.W. Gedde and M. Ifwarson. Molecular structure and morphology of crosslinked polyethylene in an aged hot-water pipe. *Polymer Engineering & Science*, 30(4) :202–210, February 1990.
- [140] C. Rouillon, P.-O. Bussiere, E. Desnoux, S. Collin, C. Vial, S. Therias, and J.-L. Gardette. Is carbonyl index a quantitative probe to monitor polypropylene photo-degradation? *Polymer Degradation and Stability*, 128 :200–208, June 2016.
- [141] E. Robelin-Souffache and J. Rault. Origin of the long period and crystallinity in quenched semicrystalline polymers. 1. *Macromolecules*, 22(9) :3581–3594, September 1989.
- [142] J.-J. Xie. Kinetics of the solid-state polymerization of nylon-6. *Journal of Applied Polymer Science*, 84(3) :616–621, April 2002.
- [143] Y.W. Mai, D.R. Head, B. Cotterell, and B.W. Roberts. Mechanical properties of nylon 6 subjected to photodegradation. *Journal of Materials Science*, 15(12) :3057–3065, December 1980.
- [144] O. Okamba-Diogo, E. Richaud, J. Verdu, F. Fernagut, J. Guilment, and B. Fayolle. Investigation of polyamide 11 embrittlement during oxidative degradation. *Polymer*, 82 :49–56, January 2016.
- [145] X. Li, X. Zhao, and L. Ye. Stress photo-oxidative aging behaviour of polyamide 6. *Polymer International*, 61(1) :118–123, January 2012.
- [146] B. Fayolle, L. Audouin, and J. Verdu. Oxidation induced embrittlement in polypropylene D a tensile testing study. *Polymer Degradation and Stability*, page 8, 2000.
- [147] L. Tang, D. Sallet, and J. Lemaire. Photochemistry of polyundecanamides. 1. Mechanisms of photooxidation at short and long wavelengths. *Macromolecules*, 15(5) :1432–1437, September 1982.

- [148] J. Lemaire, J.-L. Gardette, A. Rivaton, and A. Roger. Dual photo-chemistries in aliphatic polyamides, bisphenol A polycarbonate and aromatic polyurethanes—A short review. *Polymer Degradation and Stability*, 15(1) :1–13, January 1986.
- [149] A. Roger, D. Sallet, and J. Lemaire. Photochemistry of aliphatic polyamides. 4. Mechanisms of photooxidation of polyamides 6, 11, and 12 at long wavelengths. *Macromolecules*, 19(3) :579–584, March 1986.
- [150] A. Bardin, P.-Y. Le Gac, S. C erantola, G. Simon, H. Bindi, and B. Fayolle. Hydrolytic kinetic model predicting embrittlement in thermoplastic elastomers. *Polymer Degradation and Stability*, 171 :109002, January 2020.
- [151] Y. Sha, C.Y. Hui, A. Ruina, and E.J. Kramer. Continuum and Discrete Modeling of Craze Failure at a Crack Tip in a Glassy Polymer. *Macromolecules*, 28(7) :2450–2459, March 1995.
- [152] C. Creton, E.J. Kramer, H.R. Brown, and C.-Y. Hui. Adhesion and Fracture of Interfaces Between Immiscible Polymers : from the Molecular to the Continuum Scal. In *Molecular Simulation Fracture Gel Theory*, Advances in Polymer Science, pages 53–136. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2002.
- [153] B Fayolle, L Audouin, and J Verdu. A critical molar mass separating the ductile and brittle regimes as revealed by thermal oxidation in polypropylene. *Polymer*, 45(12) :4323–4330, May 2004.
- [154] M.A. Kennedy, A.J. Peacock, and L. Mandelkern. Tensile Properties of Crystalline Polymers : Linear Polyethylene. *Macromolecules*, 27(19) :5297–5310, September 1994.
- [155] C. El-Mazry. *Durabilit  de produits innovants de robinetterie en polyamide 6,6*. These de doctorat, Ecole nationale sup rieure d’arts et m tiers - ENSAM, January 2013.
- [156] S.J.A. Hocker, W.T. Kim, H.C. Schniepp, and D.E. Kranbuehl. Polymer crystallinity and the ductile to brittle transition. *Polymer*, 158 :72–76, December 2018.
- [157] Y.-L. Huang and N. Brown. Dependence of slow crack growth in polyethylene on butyl branch density : Morphology and theory. *Journal of Polymer Science Part B : Polymer Physics*, 29(1) :129–137, January 1991.
- [158] R. Seguela. Critical review of the molecular topology of semicrystalline polymers : The origin and assessment of intercrystalline tie molecules and chain entanglements. *Journal of Polymer Science Part B : Polymer Physics*, 43(14) :1729–1748, July 2005.

- [159] W. Dong and P. Gijsman. Influence of temperature on the thermo-oxidative degradation of polyamide 6 films. *Polymer Degradation and Stability*, 95(6) :1054–1062, June 2010.
- [160] S. Laun, H. Pasch, N. Longi eras, and C. Degoulet. Molar mass analysis of polyamides-11 and -12 by size exclusion chromatography in HFiP. *Polymer*, 49(21) :4502–4509, October 2008.
- [161] K.-H. Illers. Polymorphie, kristallinit at und schmelzw arme von poly(-caprolactam), 2. Kalorimetrische untersuchungen. *Die Makromolekulare Chemie*, 179(2) :497–507, 1978.
- [162] C. Millot, L.-A. Fillot, O. Lame, P. Sotta, and R. Seguela. Assessment of polyamide-6 crystallinity by DSC. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 122(1) :307–314, October 2015.
- [163] M.T. Kettner, K. Rojas-Jimenez, S. Oberbeckmann, M. Labrenz, and H.-P. Grossart. Microplastics alter composition of fungal communities in aquatic ecosystems : Fungal communities on microplastics. *Environmental Microbiology*, 19(11) :4447–4459, November 2017.
- [164] E.M. Eckert, A. Di Cesare, M.T. Kettner, M. Arias-Andres, D. Fontaneto, H.-P. Grossart, and G. Corno. Microplastics increase impact of treated wastewater on freshwater microbial community. *Environmental Pollution*, 234 :495–502, March 2018.
- [165] P. Debeljak, M. Pinto, M. Proietti, J. Reisser, F.F. Ferrari, B. Abbas, M.C.M. Van Loosdrecht, B. Slat, and G.J. Herndl. Extracting DNA from ocean microplastics : a method comparison study. *Analytical Methods*, 9(9) :1521–1526, March 2017.
- [166] M.K. Vir sek, M.N. Lov sin, S. Koren, A. Kr zan, and M. Peterlin. Microplastics as a vector for the transport of the bacterial fish pathogen species *Aeromonas salmonicida*. *Marine Pollution Bulletin*, 125(1) :301–309, December 2017.
- [167] I. Ksouri and N. Haddar. Long term ageing of polyamide 6 and polyamide 6 reinforced with 30% of glass fibers : temperature effect. *Journal of Polymer Research*, 25(7) :153, July 2018.
- [168] G. Rotter and H. Ishida. FTIR separation of nylon-6 chain conformations : Clarification of the mesomorphous and -crystalline phases. *Journal of Polymer Science Part B : Polymer Physics*, 30(5) :489–495, 1992.
- [169] G. Papet, L. Jirackova-Audouin, and J. Verdu. Diffusion controlled radiochemical oxidation of low density polyethylene-I. Depth dependence of morphological changes. *Radiation Physics and Chemistry*, 29(1) :65–69, 1987.

- [170] G. Gurato, A. Fichera, F.Z. Grandi, R. Zannetti, and P. Canal. Crystallinity and polymorphism of 6-polyamide. *Die Makromolekulare Chemie*, 175(3) :953–975, 1974.
- [171] K. Schneider, S. Trabelsi, N.E. Zafeiropoulos, R. Davies, C. Riekkel, and M. Stamm. The Study of Cavitation in HDPE Using Time Resolved Synchrotron X-ray Scattering During Tensile Deformation. *Macromolecular Symposia*, 236(1) :241–248, 2006.
- [172] C. Millot, R. Séguéla, O. Lame, L.-A. Fillot, C. Rochas, and P. Sotta. Tensile Deformation of Bulk Polyamide 6 in the Preyield Strain Range. Micro–Macro Strain Relationships via in Situ SAXS and WAXS. *Macromolecules*, 50(4) :1541–1553, February 2017.
- [173] X.-F. Wei, K.J. Kallio, S. Bruder, M. Bellander, H.-H. Kausch, U.W. Gedde, and M.S. Hedenqvist. Diffusion-limited oxidation of polyamide : Three stages of fracture behavior. *Polymer Degradation and Stability*, 154 :73–83, August 2018.
- [174] K. Hoashi and R.D. Andrews. Morphological changes in nylon 6 and effect on mechanical properties. II. Dynamic mechanical properties. *Journal of Polymer Science Part C : Polymer Symposia*, 38(1) :387–404, 1972.
- [175] J.P. Parker and P.H. Lindenmeyer. On the crystal structure of nylon 6. *Journal of Applied Polymer Science*, 21(3) :821–837, 1977.
- [176] B. Fayolle and J. Verdu. Radiation aging and chemi-crystallization processes in polyoxymethylene. *European Polymer Journal*, 47(11) :2145–2151, 2011.
- [177] P.-Y. Le Gac, M. Arhant, M. Le Gall, C. Burtin, and P. Davies. Prediction of mechanical property loss in polyamide during immersion in sea water. *AIP Conference Proceedings*, 1736(1) :020037, May 2016.
- [178] L.A.D.G. Oriani and A.L. Simal. Structure of heat-treated nylon 6 fibers. I. Application of the arrhenius equation. *Journal of Applied Polymer Science*, 46(11) :1973–1985, 1992.
- [179] I. Merdas, F. ThomINETTE, and J. Verdu. Hydrolytic ageing of polyamide 11—effect of carbon dioxide on polyamide 11 hydrolysis. *Polymer Degradation and Stability*, 79(3) :419–425, March 2003.
- [180] B.F. Sagar. Autoxidation of N-alkyl-amides. Part II. N-alkyl-amide hydroperoxides and di-N-alkyl-amide peroxides. *Journal of the Chemical Society B : Physical Organic*, 0(0) :428–439, January 1967.
- [181] R. DeIasi and J. Russell. Aqueous degradation of polyimides. *Journal of Applied Polymer Science*, 15(12) :2965–2974, 1971.

- [182] G. Meyer, C. Perrot, G. Gebel, L. Gonon, S. Morlat, and J.-L. Gardette. Ex situ hydrolytic degradation of sulfonated polyimide membranes for fuel cells. *Polymer*, 47(14) :5003–5011, June 2006.
- [183] I. Jakubowicz, N. Yarahmadi, and H. Petersen. Evaluation of the rate of abiotic degradation of biodegradable polyethylene in various environments. *Polymer Degradation and Stability*, 91(7) :1556–1562, July 2006.
- [184] J. Sampers, E. Hutten, and P. Gijsman. Accelerated weathering of unsaturated polyester resins. Aspects of appearance change. *Polymer Testing*, 44 :208–223, July 2015.
- [185] F. Modugno, F. Di Gianvincenzo, I. Degano, I.D. van der Werf, I. Bonaduce, and K.J. van den Berg. On the influence of relative humidity on the oxidation and hydrolysis of fresh and aged oil paints. *Scientific Reports*, 9(1) :5533, April 2019.
- [186] A. Rios De Anda, L.-A. Fillot, D. R. Long, and P. Sotta. Influence of the amorphous phase molecular mobility on impact and tensile properties of polyamide 6,6. *Journal of Applied Polymer Science*, 133(21), 2016.
- [187] A. Rios De Anda. *Influence of the solvent sorption, additivation, and chemical modification on the molecular mobility dynamics of Polyamide 6,6 amorphous phase and its consequences on the tensile and impact strength properties of this polymer*. These de doctorat, Université Claude Bernard - Lyon I, December 2012.
- [188] R.J. Hernandez. Effect of Water Vapor on the Transport Properties of Oxygen through Polyamide Packaging Materials. In P. Fito, A. Mulet, and B. McKenna, editors, *Water in Foods*, pages 495–507. Pergamon, Amsterdam, January 1994.
- [189] T.M. Alam. Solution ¹⁷O NMR study of thermal hydrolysis in nylon 6,6. *Polymer*, 44(21) :6531–6536, October 2003.
- [190] L. Matisová-Rychlá, B. Lánská, J. Rychlý, and N.C. Billingham. The effect of terminal groups on the kinetics of chemiluminescence in the oxidation of poly(-caprolactam). *Polymer Degradation and Stability*, 43(1) :131–139, January 1994.
- [191] A.L. Andrady. The plastic in microplastics : A review. *Marine Pollution Bulletin*, 119(1) :12–22, June 2017.
- [192] A. Pawlak and A. Galeski. Plastic Deformation of Crystalline Polymers : The Role of Cavitation and Crystal Plasticity. *Macromolecules*, 38(23) :9688–9697, November 2005.
- [193] A. Bardin. *Durabilité des élastomères thermoplastiques pour applications marines*. These de doctorat, HESAM Université, February 2020.

- [194] A.F. Reano, A. Guinault, E. Richaud, and B. Fayolle. Polyethylene loss of ductility during oxidation : Effect of initial molar mass distribution. *Polymer Degradation and Stability*, 149 :78–84, March 2018.
- [195] K. Majewski, S.C. Mantell, and M. Bhattacharya. Relationship between morphological changes and mechanical properties in HDPE films exposed to a chlorinated environment. *Polymer Degradation and Stability*, 171 :109027, January 2020.
- [196] T.J. Bessell, D. Hull, and J.B. Shortall. The effect of polymerization conditions and crystallinity on the mechanical properties and fracture of spherulitic nylon 6. *Journal of Materials Science*, 10(7) :1127–1136, July 1975.
- [197] T.D. Fornes, P.J. Yoon, H. Keskkula, and D.R. Paul. Nylon 6 nanocomposites : the effect of matrix molecular weight. *Polymer*, 42(25) :09929–09940, December 2001.
- [198] P. Steeman and A. Nijenhuis. The effect of random branching on the balance between flow and mechanical properties of polyamide-6. *Polymer*, 51(12) :2700–2707, May 2010.
- [199] C. Garbuglio, G. Ajroldi, T. Casiraghi, and G. Vittadini. Relationships between mechanical properties and relaxation processes in polymers. Nylon 6. *Journal of Applied Polymer Science*, 15(10) :2487–2512, 1971.
- [200] M. Laurati, P. Sotta, D. R. Long, L.-A. Fillot, A. Arbe, A. Alegria, J. P. Embs, T. Unruh, G. J. Schneider, and J. Colmenero. Dynamics of Water Absorbed in Polyamides. *Macromolecules*, 45(3) :1676–1687, February 2012.
- [201] Y.S. Papir, S. Kapur, C.E. Rogers, and E. Baer. Effect of orientation, anisotropy, and water on the relaxation behavior of nylon 6 from 4.2 to 300°K. *Journal of Polymer Science Part A-2 : Polymer Physics*, 10(7) :1305–1319, 1972.
- [202] T.G. Fox and P.J. Flory. The glass temperature and related properties of polystyrene. Influence of molecular weight. *Journal of Polymer Science*, 14(75) :315–319, September 1954.
- [203] S. Humbert, O. Lame, and G. Vigier. Polyethylene yielding behaviour : What is behind the correlation between yield stress and crystallinity? *Polymer*, 50(15) :3755–3761, July 2009.
- [204] L.J. Fetters, D.J. Lohse, D. Richter, T.A. Witten, and A. Zirkel. Connection between Polymer Molecular Weight, Density, Chain Dimensions, and Melt Viscoelastic Properties. *Macromolecules*, 27(17) :4639–4647, August 1994.
- [205] N. Nagai, T. Matsunobe, and T. Imai. Infrared analysis of depth profiles in UV-photochemical degradation of polymers. *Polymer Degradation and Stability*, 88(2) :224–233, May 2005.

- [206] P.K. So and L.J. Broutman. The fracture behavior of surface embrittled polymers. *Polymer Engineering & Science*, 26(17) :1173–1179, 1986.
- [207] J. Wu and Y.-W. Mai. The essential fracture work concept for toughness measurement of ductile polymers. *Polymer Engineering & Science*, 36(18) :2275–2288, 1996.
- [208] A.B. Martinez, J. Gamez-Perez, M. Sanchez-Soto, J.I. Velasco, O.O. Santana, and M. Ll MasPOCH. The Essential Work of Fracture (EWF) method – Analyzing the Post-Yielding Fracture Mechanics of polymers. *Engineering Failure Analysis*, 16(8) :2604–2617, December 2009.
- [209] T. Bárány, T. Czigány, and J. Karger-Kocsis. Application of the essential work of fracture (EWF) concept for polymers, related blends and composites : A review. *Progress in Polymer Science*, 35(10) :1257–1287, October 2010.
- [210] P. Kiliaris, C.D. Papaspyrides, and R. Pfaendner. Influence of accelerated aging on clay-reinforced polyamide 6. *Polymer Degradation and Stability*, 94(3) :389–396, March 2009.
- [211] L. Cutroneo, A. Reboa, G. Besio, F. Borgogno, L. Canesi, S. Canuto, M. Dara, F. Enrile, I. Forioso, G. Greco, V. Lenoble, A. Malatesta, S. Mounier, M. Petrillo, R. Rovetta, A. Stocchino, J. Tesan, G. Vagge, and M. Capello. Microplastics in seawater : sampling strategies, laboratory methodologies, and identification techniques applied to port environment. *Environmental Science and Pollution Research*, 27(9) :8938–8952, March 2020.
- [212] R. Gillibert, G. Balakrishnan, Q. Deshoules, M. Tardivel, A. Magazzù, M.G. Donato, O.M. Maragò, M. Lamy de La Chapelle, F. Colas, F. Lagarde, and P.G. Gucciardi. Raman Tweezers for Small Microplastics and Nanoplastics Identification in Seawater. *Environmental Science & Technology*, 53(15) :9003–9013, August 2019.
- [213] I. Efimova, M. Bagaeva, A. Bagaev, A. Kilesso, and I.P. Chubarenko. Secondary Microplastics Generation in the Sea Swash Zone With Coarse Bottom Sediments : Laboratory Experiments. *Frontiers in Marine Science*, 5, 2018.
- [214] I. Chubarenko, I. Efimova, M. Bagaeva, A. Bagaev, and I. Isachenko. On mechanical fragmentation of single-use plastics in the sea swash zone with different types of bottom sediments : Insights from laboratory experiments. *Marine Pollution Bulletin*, 150 :110726, January 2020.
- [215] M. Wahl. Marine epibiosis. I. Fouling and antifouling : some basic aspects. *Marine Ecology Progress Series*, 58 :175–189, 1989.

- [216] C. Walden, F. Carbonero, and W. Zhang. Assessing impacts of DNA extraction methods on next generation sequencing of water and wastewater samples. *Journal of Microbiological Methods*, 141 :10–16, October 2017.
- [217] N. Corcoll, T. Österlund, L. Sinclair, A. Eiler, E. Kristiansson, T. Backhaus, and K.M. Eriksson. Comparison of four DNA extraction methods for comprehensive assessment of 16S rRNA bacterial diversity in marine biofilms using high-throughput sequencing. *FEMS Microbiology Letters*, 364(14), August 2017.
- [218] R. Knight, A. Vrbanac, B. C. Taylor, A. Aksenov, C. Callewaert, J. Debelius, A. Gonzalez, T. Kosciulek, L.-I. McCall, D. McDonald, A. V. Melnik, J. T. Morton, J. Navas, R. A. Quinn, J. G. Sanders, A. D. Swafford, L. R. Thompson, A. Tripathi, Z. Z. Xu, J. R. Zaneveld, Q. Zhu, J. G. Caporaso, and P. C. Dorrestein. Best practices for analysing microbiomes. *Nature Reviews Microbiology*, 16(7) :410–422, July 2018.
- [219] B.E. Knudsen, L. Bergmark, P. Munk, O. Lukjancenko, A. Priemé, F.M. Aarestrup, and S.J. Pamp. Impact of Sample Type and DNA Isolation Procedure on Genomic Inference of Microbiome Composition. *mSystems*, 1(5), October 2016.
- [220] S. Zielińska, P. Radkowski, A. Blendowska, A. Ludwig-Gałęzowska, J.M. Łoś, and M. Łoś. The choice of the DNA extraction method may influence the outcome of the soil microbial community structure analysis. *MicrobiologyOpen*, 6(4) :e00453, 2017.
- [221] T.M. Karlsson, M. Hassellöv, and I. Jakubowicz. Influence of thermooxidative degradation on the in situ fate of polyethylene in temperate coastal waters. *Marine Pollution Bulletin*, 135 :187–194, October 2018.
- [222] G. Erni-Cassola, R.J. Wright, M.I. Gibson, and J.A. Christie-Oleza. Early Colonization of Weathered Polyethylene by Distinct Bacteria in Marine Coastal Seawater. *Microbial Ecology*, 79(3) :517–526, April 2020.
- [223] S. Oberbeckmann, M.G.J. Loeder, G. Gerdts, and A.M. Osborn. Spatial and seasonal variation in diversity and structure of microbial biofilms on marine plastics in Northern European waters. *FEMS Microbiology Ecology*, 90(2) :478–492, November 2014.
- [224] A. McCormick, T.J. Hoellein, S.A. Mason, J. Schlupe, and J.J. Kelly. Microplastic is an Abundant and Distinct Microbial Habitat in an Urban River. *Environmental Science & Technology*, 48(20) :11863–11871, October 2014.
- [225] O.O. Lee, Y. Wang, R. Tian, W. Zhang, C.S. Shek, S. Bougouffa, A. Al-Suwailem, Z.B. Batang, W. Xu, G.C. Wang, X. Zhang, F.F. Lafi, V.B. Bajic, and P.-Y. Qian. In situ environment rather than substrate type dictates microbial community structure of biofilms in a cold seep system. *Scientific Reports*, 4(1) :3587, May 2015.

- [226] L.W. McKeen. Chapter 1 - Introduction to Plastics and Polymers. In L.W. McKeen, editor, *Film Properties of Plastics and Elastomers (Third Edition)*, Plastics Design Library, pages 1–18. William Andrew Publishing, Boston, January 2012.
- [227] C. De Tender, L.I. Devriese, A. Haegeman, S. Maes, J. Vangeyte, A. Cattrijsse, P. Dawyndt, and T. Ruttink. Temporal Dynamics of Bacterial and Fungal Colonization on Plastic Debris in the North Sea. *Environmental Science & Technology*, 51(13) :7350–7360, July 2017.
- [228] S. Oberbeckmann and M. Labrenz. Marine Microbial Assemblages on Microplastics : Diversity, Adaptation, and Role in Degradation. *Annual Review of Marine Science*, 12(1) :209–232, 2020.
- [229] M. M. Yakimov and P. N. Golyshin. The Family Oleiphilaceae. In E. Rosenberg, E. F. DeLong, S. Lory, E. Stackebrandt, and F. Thompson, editors, *The Prokaryotes : Gammaproteobacteria*, pages 529–533. Springer, Berlin, Heidelberg, 2014.
- [230] F. Riedewald. Bacterial adhesion to surfaces : the influence of surface roughness. *PDA journal of pharmaceutical science and technology*, 60(3) :164–171, June 2006.
- [231] M. Pasmore, P. Todd, B. Pfeifer, M. Rhodes, and C.N. Bowman. Effect of Polymer Surface Properties on the Reversibility of Attachment of *Pseudomonas aeruginosa* in the Early Stages of Biofilm Development. *Biofouling*, 18(1) :65–71, January 2002.
- [232] J. Gaume, A. Rivaton, S. Thérias, and J.-L. Gardette. Influence of nanoclays on the photochemical behaviour of poly(vinyl alcohol). *Polymer Degradation and Stability*, 97(4) :488–495, April 2012.

Abréviations

A : coefficient pré-exponentiel

A_v : amplitude de la vague

a^2 : longueur de Kuhn au carré

[**Acide**] : concentration en acides

[**Acide**]₀ : concentration initiale en acides

[**Amide**] : concentration en amides

[**Amide**]₀ : concentration initiale en amides

[**Amine**] : concentration en amines

[**Amine**]₀ : concentration initiale en amines

ADN : acide désoxyribonucléique

AFM : microscopie à force atomique

ANOVA : analyse de variance

AO : anti-oxydant

ASV : variant de séquence d'amplicon

ATR : réflexion totale atténuée

χ_c : taux de cristallinité

χ_{c0} : taux de cristallinité initial

$\chi_{c\ corr}$: taux de cristallinité corrigé

χ_{cR} : taux de cristallinité induit par la cristallisation par solvant

C_v : célérité de la vague

DMA : analyse mécanique dynamique

DLO : limitation de l'oxydation par la diffusion

D_{O_2} : coefficient de diffusion de l'oxygène

ΔH_f : enthalpie de fusion

ΔH_f^0 : enthalpie de fusion du polymère 100 % cristallin

DRX : diffraction des rayons X

DSC : analyse calorimétrique différentielle

E_a : énergie d'activation

EPS : substance polymérique extracellulaire

EWf : essential work of fracture

f_n : fréquence propre associée au mode n
FTIR : spectroscopie infrarouge à transformée de fourier
GC/MS : chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse
H : enthalpie de la réaction
HR : taux d'humidité
 $[H_2O]$: concentration en eau dans la phase amorphe
 h_{eau} : hauteur d'eau
 H_v : hauteur de la vague
 k_H : constante de vitesse de la réaction d'hydrolyse
 k_c : constante de vitesse de la réaction de condensation
 k_n : vecteur d'onde propre associé au mode n
 l_a : épaisseur des lamelles amorphes
 l'_a : épaisseur critique des lamelles amorphes
 λ_v : longueur d'onde de la vague
 l_c : épaisseur des lamelles cristallines
 l_p : longue période
MEB : microscope électronique à balayage
NGS : séquençage nouvelle génération
 m_0 : masse de l'échantillon sec
 m_f : masse de l'échantillon vieilli saturé
 m_d : masse de l'échantillon vieilli sec
 M'_c : masse molaire moyenne critique en nombre
 M_e : masse molaire entre enchevêtrements
 M_n : masse molaire moyenne en nombre
 M_{n0} : masse molaire moyenne en nombre initiale
 M_{ne} : masse molaire moyenne en nombre à l'équilibre
MP : microplastiques
 M_w : masse molaire moyenne en poids
 M_{w0} : masse molaire moyenne en poids initiale
 M_v : masse molaire moyenne viscosimétrique
 $[O_2]$: concentration d'oxygène
OTU : unité taxonomique opérationnelle
PA : polyamide
PA6 : polyamide 6
PA6,6 : polyamide 6,6
PA11 : polyamide 11
PC : polycarbonate
PCS : polycondensation en phase solide
PDI : indice de polydispersité
PEbd : polyéthylène basse densité

PEhd : polyéthylène haute densité
PET : polyéthylène terephthalate
PHBV : poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)
PMMA : polyméthacrylate de méthyle
 P_{O_2} : perméabilité du matériau à l'oxygène
 p_{O_2} : pression partielle en oxygène
POP : polluant organique persistant
PP : polypropylène
PS : polystyrène
 P_{TM} : probabilité qu'une chaîne soit une molécule lien
PUR : polyuréthane
PVC : polychlorure de vinyle
 P_v : puissance moyenne transmise par la vague
 q : nombre d'enchevêtrements
 q_{max} : vecteur d'onde pour lequel l'intensité est maximal
R : constante des gaz parfait
RMN : résonance magnétique nucléaire
 R_g : rayon de giration
 $r(O_2)$: vitesse de consommation de l'oxygène
 ρ_a : masse volumique de la phase amorphe
 ρ_c : masse volumique de la phase cristalline
 ρ_{eau} : masse volumique de l'eau
 s : concentration en coupure de chaîne
 $s_{amorphe}$: concentration en coupure de chaîne dans la phase amorphe
S : entropie de la réaction
SAXS : diffraction des rayons X aux petits angles
SEC : chromatographie d'exclusion stérique
T : température
 T_β : température de transition β
 $T_{D/B}$: température de transition ductile/fragile
 T_f : température de fusion
 T_g : température de transition vitreuse
 T_v : période de la vague
TOL : épaisseur de la couche oxydée
UV : rayonnement ultra violet
 v_s : vitesse de coupure de chaîne
 v_x : vitesse de réticulation de chaîne
WAXS : diffraction des rayons X aux grands angles
 x : concentration en réticulation de chaîne
Y : rendement de chimicristallisation

Titre : Influence du vieillissement des polymères sur la formation et le comportement des microplastiques en milieu marin

Mots clés : microplastique, polymère, vieillissement, fragilisation, biofilm

Résumé : La problématique des microplastiques (MP) est devenue une préoccupation mondiale ces dernières années. Ces particules (< 5 mm) sont présentes dans tous les compartiments de l'écosystème marin. Le polyamide 6 (PA6) est un polymère largement utilisé dans le domaine maritime mais peu retrouvé dans l'environnement. Son comportement en milieu marin a donc été caractérisé selon une nouvelle approche par découplage des phénomènes physico-chimiques impliqués dans sa dégradation (vieillissement chimique et contrainte hydrodynamique). Le vieillissement chimique a été étudié en considérant les réactions d'oxydation et d'hydrolyse. L'évolution des propriétés physico-chimiques a été caractérisée, notamment par détermination des coupures de chaîne et de l'interaction avec l'eau. Ces données ont permis d'établir un modèle permettant de décrire les scissions de chaîne à la température du milieu marin, en considérant l'évolution de la concentration en eau

dans le PA6. L'évolution des propriétés mécaniques, en traction, a montré une fragilisation du polymère. Ce phénomène traduit une diminution de la quantité de transmetteurs de contrainte (molécules liens et enchevêtrements). Au cours de la fragilisation, le PA6, initialement ductile, devient fragile. Cette transition a été désignée comme le critère à partir duquel la formation de MP est envisageable. Le modèle cinétique a été utilisé afin de prédire le changement de comportement du PA6 dans le milieu marin. La sollicitation hydrodynamique a été étudiée, selon un dispositif expérimental unique, et a conduit à la fragmentation d'un polymère dans son état fragile. En parallèle, l'interaction du polymère avec les organismes procaryotes du milieu marin, dans son état neuf et vieilli, a été analysée par metabarcoding. Une large spécificité de taxa bactériens a été observée en fonction de la nature et de l'état du polymère. La diversité des communautés est dépendante de la polarité de surface.

Title : Effects of polymer ageing on formation and fate of microplastics in sea water

Keywords : microplastic, polymer, ageing, embrittlement, biofilm

Abstract : The problem of microplastics (MP) has become a global major concern in recent years. These particles (< 5 mm) are found in all oceans and ecosystem compartments. Polyamide 6 (PA6) is a polymer widely used in the maritime domain however it is found in sparse quantity in the environment. The fate of PA6 in the ocean was studied by a new approach in order to separate the different physico-chemical phenomena involved in degradation (chemical ageing and hydrodynamic stress). Chemical ageing was carried out, considering oxidative and hydrolysis reactions. Changes in physico-chemical properties were characterized, in particular to follow the chain scission process and the interaction between water and PA6 during degradation. These data were used to design a new kinetic model with the aim of predicting chain scission processes, considering the water content, at ocean temperature. Changes in tensile properties have

highlighted an embrittlement of the polymer. This phenomenon reflects a decrease in stress transmitters (tie molecules and entanglements). During embrittlement, the PA6 behavior, ductile initially, becomes brittle. This ductile/brittle transition was assumed to be the criterion to formation of microplastics. The kinetic model was then used to define the time required to form PA6 microplastics in the ocean. The influence of hydrodynamic stress was considered through a single experimental device and has led to polymer fragmentation in the brittle state. Interaction between polymers (unaged and aged) and prokaryotic organisms of the marine environment was also considered by a DNA metabarcoding approach. A high specificity of bacteria was observed depending on the kind of polymer and ageing conditions. The diversity of bacterial communities depends on the polarity of surfaces.