



UFR Sciences et Techniques
Licence Renforcée de Physique-Chimie

Rapport du Projet Personnel de Recherche

Les plastiques en milieu marin



Aurore Gueguen L2PC
2023–2025

Tuteur : Alexandre Merlen
Laboratoire : MAPIEM

Je souhaite remercier Mr Alexandre Merlen, du laboratoire MAPIEM, ainsi que Lucie Dewyspelaere, doctorante au laboratoire MAPIEM, pour leur implication, leur aide et leur soutien tout au long de mon projet de recherche sur les plastiques en milieu marin.

Table des matières

1	Introduction	4
2	Matériels et méthodes	5
2.1	Matériels	5
2.1.1	Les plaques de polyéthylène (PE) et polystyrène (PS)	5
2.1.2	Les polystyrènes expansés gris et blanc (PSE)	5
2.1.3	Le bouchon rouge en polyéthylène (PE)	7
2.2	Méthodes	7
2.2.1	Le microscope optique numérique	7
2.2.2	Le spectromètre Raman	8
2.2.3	Le spectromètre infrarouge (IR)	8
2.2.4	L'analyse thermogravimétrique (ATG)	9
2.2.5	La calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	9
2.2.6	La dureté Vickers	9
3	Résultats et discussions	11
3.1	Observations au microscope optique numérique	11
3.2	Résultats du spectromètre Raman	12
3.3	Résultats du spectromètre infrarouge (IR)	14
3.4	Résultats de l'analyse thermogravimétrique (ATG)	15
3.5	Résultats de la calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	16
3.6	Résultats de la dureté Vickers	18
4	Conclusion	19
	Bibliographie	20
	Annexes	22

1 Introduction

La pollution plastique est l'un des enjeux environnementaux majeurs de notre siècle. Occupant une place centrale dans l'industrie moderne en raison de leur légèreté, de leur faible coût de production et de leurs propriétés chimiques modulables, les plastiques sont omniprésents dans notre quotidien.

Cependant, ils représentent un danger considérable pour l'environnement : en vieillissant, les plastiques se fragmentent en micro- puis nano-plastiques [4] [7]. Ils deviennent ainsi plus volatils avec des transferts facilités par la pluie ou les cours d'eau jusqu'aux mers et océans. De plus, les activités maritimes telles que la pêche ou le transport génèrent aussi de nombreux déchets dans les mers.

Exposés aux rayons ultraviolets (UV) du soleil ou aux conditions marines, les plastiques subissent un processus de vieillissement tel que la photo-oxydation. Elle est responsable notamment de l'initiation et de l'accélération de la dégradation des polymères exposés à la lumière solaire. La compréhension des mécanismes de vieillissement est donc primordiale pour en limiter l'impact environnemental.

Parmi les plastiques les plus répandus, on retrouve le polyéthylène (PE) et le polystyrène (PS) [6]. Ce premier est couramment utilisé dans les sacs plastiques, les films d'emballage ou les bouteilles, étant léger et résistant à l'eau. Le second sert notamment à fabriquer des barquettes alimentaires ou des gobelets jetables. Nous pouvons aussi le retrouver sous forme de mousses (polystyrène expansé).

Mon projet de recherche s'est déroulé dans le cadre d'une thèse, dont l'objectif est de comprendre le processus de vieillissement de différents polymères. Deux familles de plastiques ont été analysées : le polyéthylène (PE) et le polystyrène (PS). Ce rapport se concentrera sur la caractérisation morphologique, chimique et thermique des échantillons de référence, avant qu'ils ne soient vieillis. L'objectif est de comprendre les changements structuraux et chimiques qui pourront être observés après le vieillissement.

Pour cela, plusieurs échantillons de différents polymères ont été immergés sur le site de l'Ifremer à La Seyne-sur-Mer. Nous allons dans un premier temps vous présenter les échantillons ainsi que les techniques de caractérisation, avant d'analyser les résultats obtenus.

2 Matériels et méthodes

2.1 Matériels

Plusieurs échantillons de polymères ont été étudiés afin de comprendre leurs mécanismes de vieillissement. Ce sont des plaques de polyéthylène (PE, figure 1) et de polystyrène (PS, figure 2), des bouchons rouges en polyéthylène ainsi que du polystyrène expansé (PSE) gris et blanc. Ces échantillons sont immergés sur le site de l’Ifremer à La Seyne-sur-Mer pour une durée maximale de douze mois. Tous les mois, des prélèvements sont effectués afin de réaliser un suivi du vieillissement. Différents systèmes d’immersion ont été utilisés (figure 2.1) :

- Le système 41 où les échantillons sont accrochés à une corde sans poids ni bouteille, à la surface de l’eau.
- Le système 42 dans lequel les échantillons de PSE sont confinés dans des bouteilles percées, attachées à une corde à la surface de l’eau.

Le PSE a été immergé en bouteille car il se fragmente en macro- et micro-plastique lorsqu’il est dans l’eau.

2.1.1 Les plaques de polyéthylène (PE) et polystyrène (PS)

Au départ, nous avons une grande plaque de PE que nous avons découpée avec une scie circulaire de façon à avoir des rectangles de 4x5cm. Cela nous a permis d’optimiser les plaques. Nous avons fait de même avec une plaque de PS. Les deux plaques ont un aspect général homogène (figure 2.2). La plaque de PE est plutôt opaque, alors que celle de PS est translucide.

2.1.2 Les polystyrènes expansés gris et blanc (PSE)

Nous avons employé deux couleurs de PSE, un blanc et un gris (figure 2.2). Les deux échantillons sont découpés sous la forme de rectangles de 4x4 cm². L’aspect visuel est granuleux, puisqu’il est composé de grains agglomérés.

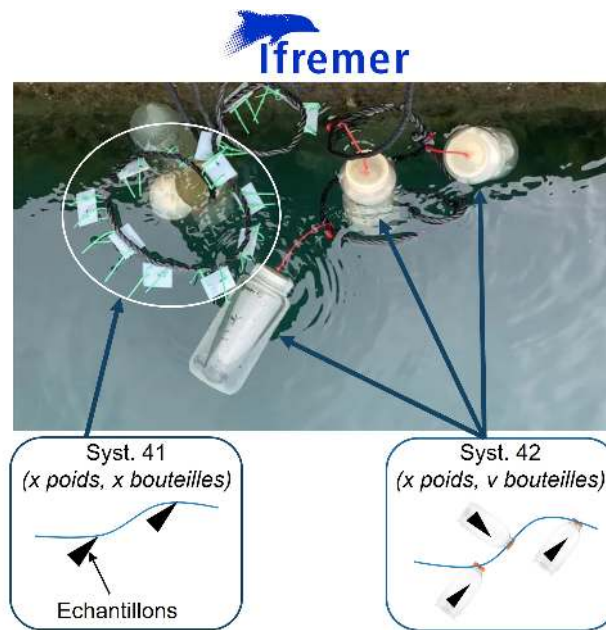


FIGURE 2.1 – Systèmes de vieillissement

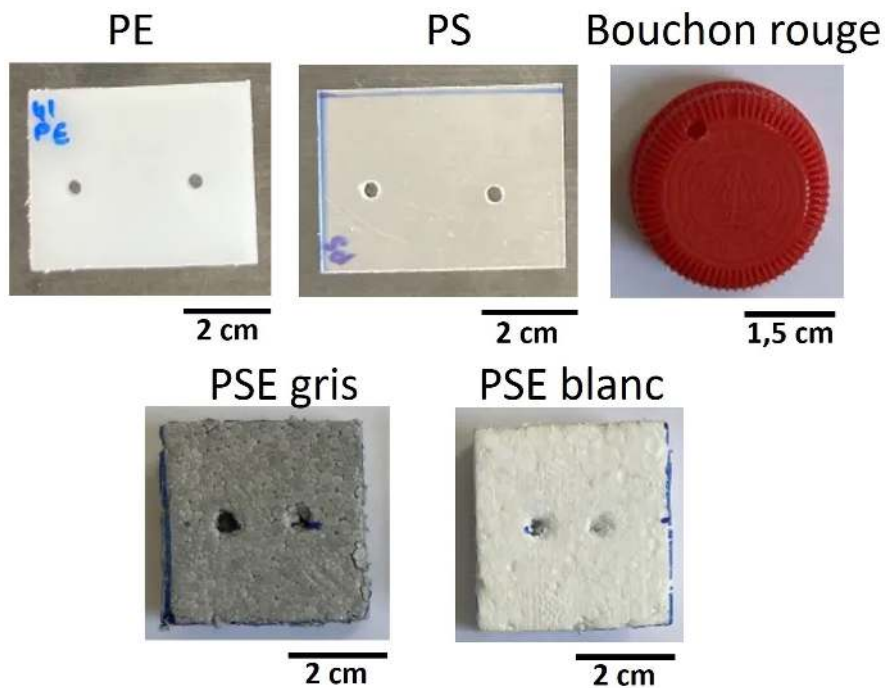


FIGURE 2.2 – Les échantillons de plastiques

2.1.3 Le bouchon rouge en polyéthylène (PE)

Le dernier échantillon est un morceau de bouchon de bouteille rouge de 1,5 cm de diamètre (figure 2.2). Il a été préparé à l'aide d'une presse hydraulique avec un emporte pièce circulaire (de 1,5 cm de diamètre interne). Sa surface est homogène.

2.2 Méthodes

Intéressons-nous maintenant au fonctionnement des différents appareils utilisés pour réaliser les mesures sur nos échantillons. Ces appareils nous ont permis de caractériser les matériaux polymères pour mieux comprendre leur morphologie, leur composition chimique ainsi que leur comportement thermique.

2.2.1 Le microscope optique numérique

Nous avons observé la morphologie de surface de nos échantillons avec un microscope optique numérique HR-2000 (Hirox, figure 2.3). Comme un microscope optique classique, cet appareil utilise des lentilles pour grossir l'image d'un échantillon, la différence étant qu'une caméra affiche cette image directement sur un écran. Afin de s'adapter à la nature de l'échantillon et à l'objectif de l'analyse, différents types d'éclairage sont possibles : les modes coaxial, mixte ou annulaire. Cela permet de visualiser la forme et les détails de surface des échantillons à l'échelle du micromètre, l'appareil proposant une gamme de grossissement de x35 à x2500. Dans le cadre de notre étude, nous avons utilisé des grossissements de x35 à x350, ainsi que les différents modes d'éclairage proposés.



FIGURE 2.3 – Microscope optique numérique HR-2000 (Hirox)

2.2.2 Le spectromètre Raman

La spectroscopie Raman est une technique non destructive qui permet de caractériser les molécules et les matériaux en étudiant leur vibration moléculaire. Grâce à de nombreuses bibliothèques spectrales Raman, il est possible de déterminer la composition chimique d'un échantillon.

L'appareil utilisé est un spectromètre Raman InVia (Renishaw, figure 2.4), équipé d'un laser de longueur d'onde 633 nanomètres avec un objectif x20 lwd (long work distance). La qualité des spectres est maximisée en adaptant la puissance laser et le temps d'exposition pour chaque échantillon. Nous avons aussi fait varier la gamme spectrale sur laquelle nous avons pris nos mesures, afin de nous placer autour des nombres d'onde où nous retrouvons les pics caractéristiques de nos polymères. Cependant, en raison du phénomène de luminescence observé sur plusieurs échantillons, il ne nous a pas toujours été possible d'optimiser les paramètres d'acquisition car une intensité supérieure à 70 000 coups endommagerait l'appareil.



FIGURE 2.4 – Spectromètre Raman InVia (Renishaw)

2.2.3 Le spectromètre infrarouge (IR)

La spectroscopie infrarouge est une technique complémentaire à la spectroscopie Raman. Ces spectroscopies mesurent toutes les deux des modes de vibration, mais les règles de sélection sont différentes ; on ne voit pas les mêmes modes. Les deux techniques sont donc complémentaires.

La spectroscopie infrarouge permet d'analyser la structure chimique d'un matériau. En effet, un laser infrarouge est envoyé sur l'échantillon, et un détecteur mesure l'intensité de la lumière infrarouge reçue ou transmise. Or chaque type de liaison absorbe à une

fréquence bien précise qui lui est propre. Il est donc possible à partir du spectre créé d'identifier les groupes caractéristiques du matériau étudié. Ainsi, en comparant différents spectres IR d'un même matériau, il nous est possible de déterminer ses différences de structure chimique.

Pour nos mesures, nous avons utilisé un spectromètre infrarouge invenio R Bruker en fonction ATR-FTIR. Nous l'avons utilisé avec une pointe en diamant sur une gamme de nombre d'onde de 4000 à 400 cm^{-1} avec une résolution de 4 cm^{-1} en réalisant 100 scans.

2.2.4 L'analyse thermogravimétrique (ATG)

Une analyse thermogravimétrique (ATG) caractérise les propriétés thermiques d'un matériau. Elle mesure la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température. En effet, en chauffant, on dégrade la partie organique des matériaux. Avec le suivi de la perte de masse en fonction de la température de notre échantillon, il est possible de déterminer la température initiale de dégradation (qui correspond à un début de perte de masse).

Dans notre étude, nous avons utilisé une ATG 550 (TA Instruments). Nous avons chauffé de 30°C à 650°C avec une rampe de 10°C/min, sous azote.

2.2.5 La calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) mesure les transitions thermiques d'un matériau, comme la fusion, la cristallisation ou la transition vitreuse, en fonction de la température. On chauffe à la même température deux creusets, et l'appareil mesure en continu la différence de flux de chaleur entre l'échantillon et la référence, la référence étant un creuset vide. La variation de la capacité calorifique est due à une transition thermique dans l'échantillon (fusion, cristallisation, ...), qui varie selon la densité, la tacticité et le degré de cristallinité de l'échantillon.

Lors de nos expériences, nous avons réalisé deux cycles de chauffe de 10°C à 600°C avec une rampe de 10°C/min. Réaliser deux cycles permet d'effacer l'effet mémoire du polymère, visible sur le premier cycle. Les températures caractéristiques seront ensuite relevées sur le second cycle. L'appareil utilisé est une DSC 25 Discovery (TA Instruments).

2.2.6 La dureté Vickers

La dureté Vickers indique la dureté d'un matériau. Il mesure leur capacité à résister à la pénétration sous une force appliquée. Nous pouvons choisir la charge appliquée sur

l'échantillon ainsi que le temps de compression. La trace de l'indentation obtenue est mesurée, puis l'appareil affiche directement la valeur de dureté Vickers de notre matériau.

Nous avons utilisé le duromètre Vickers Mitutoyo HM-200 (figure 2.5), qui est équipé d'une pointe en diamant pyramidale. Le temps d'indentation est de 30 secondes pour tous les échantillons, mais la charge appliquée est différente. Pour les échantillons de PE (la plaque et le bouchon rouge) nous avons utilisé une charge de 0,05N, et une charge de 0,35N pour le PS.



FIGURE 2.5 – Duromètre Vickers Mitutoyo HM-200

3 Résultats et discussions

Nous allons vous présenter les résultats des caractérisations menées sur les échantillons non vieillis. Les techniques utilisées ont permis d'évaluer la pureté des échantillons et de confirmer la structure attendue des polymères.

3.1 Observations au microscope optique numérique

L'observation au microscope optique numérique a permis de révéler l'aspect de la surface de chaque échantillon (tableau 3.1).

Les plaques de PE et PS présentent toutes deux des irrégularités de surface ainsi que de nombreuses rayures réparties de manière désordonnée et orientées selon plusieurs directions de l'espace. Plus spécifiquement, la plaque de PE est globalement lisse, malgré quelques défauts ponctuels. La plaque de PS présente une rugosité plus élevée, et nous pouvons observer des fissures sur sa surface.

Le bouchon rouge montre des défauts ponctuels ainsi que des motifs concentriques. Ces derniers peuvent être dûs au moule utilisé ou au processus de fabrication, le moulage par injection. En effet, lors de la fabrication, le plastique fondu est injecté au centre du moule et s'écoule vers l'extérieur. C'est ce mouvement qui peut entraîner la formation de cercles visibles à la surface du bouchon.

Enfin, les PSE gris et blanc ont tous deux une structure alvéolaire avec des grains. Le PSE blanc est composé d'une structure alvéolaire régulière, avec des grains de taille uniforme et partiellement fusionnés. Au contraire, le PSE gris a une structure alvéolaire irrégulière, avec des grains de taille variable. De plus, nous observons des espaces intergranulaires de différentes largeurs, ce qui montre que les grains n'ont fusionné que partiellement entre eux. Nous pouvons aussi remarquer la présence d'inclusion noires qui peuvent être dues à l'ajout d'un pigment lors de la fabrication.

Après vieillissement, nous observons une hausse de la rugosité ainsi que des microfissures sur tous les échantillons [11]. Pour les plaques de PE et PS ainsi que le bouchon rouge, nous nous attendons à une surface moins homogène, avec une augmentation du nombre et de la profondeur des rayures. Un changement de coloration pourra aussi être observé. Dans le cas des plaques, de petites zones blanchies peuvent apparaître, dues


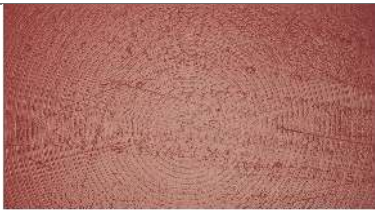
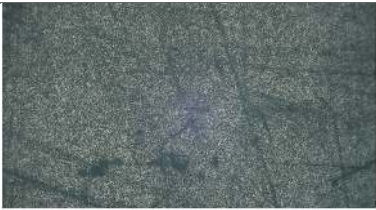
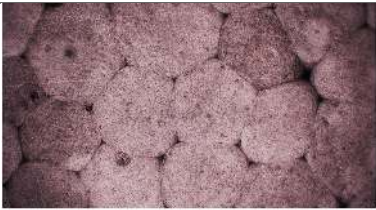
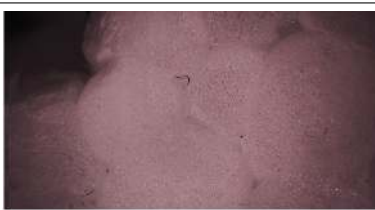
Microscopie optique	PE en plaque	Bouchon rouge
Images		
PS en plaque	PSE gris	PSE blanc
		

TABLE 3.1 – Images du microscope optique

à une oxydation. De même, il est possible que le bouchon rouge soit décoloré, suite au relargage du colorant ou à sa dégradation sous l'effet des UV. Pour les deux échantillons de PSE, nous supposons une dégradation moins uniforme, concentrée sur les grains qui sont les parties les plus exposées. Pour le PSE gris, nous nous attendons aussi à une décoloration plus marquée que le PSE blanc, étant initialement plus coloré.

3.2 Résultats du spectromètre Raman

L'objectif ici de la microscopie Raman est de vérifier la composition du polymère étudié, en observant les vibrations caractéristiques des liaisons chimiques présentes, et d'en déduire la présence ou non d'un additif. Tous nos spectres ont été réalisés sur deux gammes spectrales, centrées à 1300 cm^{-1} et 3000 cm^{-1} , correspondant aux nombres d'onde où nous retrouvons les pics caractéristiques de nos polymères.

Le spectre obtenu de la plaque de PE présente les bandes caractéristiques du PE, avec notamment les bandes à 2882 cm^{-1} et 2847 cm^{-1} qui correspondent aux liaisons CH₂ et aux bandes autour de 1063 cm^{-1} associées aux liaisons C-C de la chaîne principale. De plus, en comparant ce spectre avec celui de la base de données, on obtient un match score élevé (entre 94% et 99%, tableau 3.2), ce qui montre une bonne correspondance avec le spectre de référence et confirme que l'échantillon est bien constitué de PE.

Pour le bouchon rouge, nous avons un match score plus faible que la plaque de PE

(63% et 98%) avec le spectre de référence du PE, car il est composé aussi d'un additif, le red pigment 254 qui a des bandes caractéristiques visibles en microscopie Raman.

D'autre part, les spectres obtenus pour la plaque de PS et pour les PSE gris et blancs sont très proches (figure 3.1). En effet, chimiquement, que le PS soit compact ou expansé ne modifie pas grandement le spectre Raman car ces deux formes possèdent les mêmes groupes fonctionnels. Cependant, sur ces échantillons, le phénomène de luminescence est trop important et nous empêche de voir correctement les pics caractéristiques du PS. En effet, la figure 3.1 illustre bien le phénomène de luminescence. Il s'agit du spectre Raman de la plaque de PS, auquel une correction de la ligne de base a été appliquée, permettant d'obtenir un spectre plus net et interprétable.

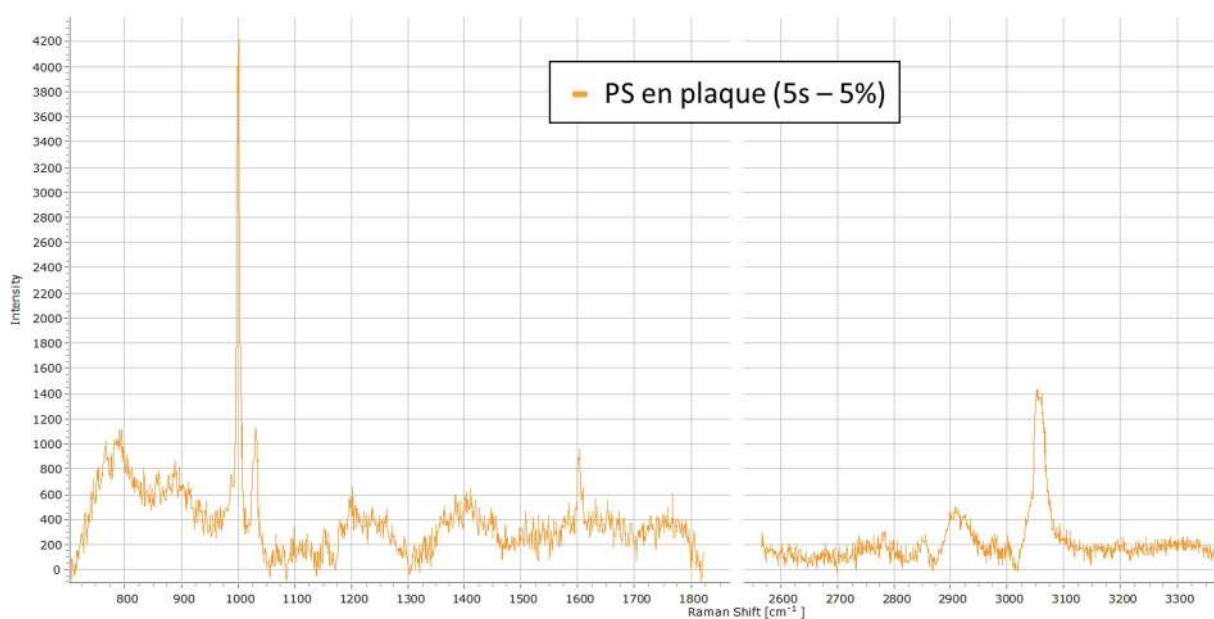


FIGURE 3.1 – Spectre Raman du PS en plaque

Après le vieillissement UV, nous nous attendons à une diminution de luminescence en particulier sur la plaque de PS, permettant ainsi de mieux voir les pics caractéristiques du PS. Pour le bouchon rouge, il est possible d'avoir une baisse de l'intensité des modes Raman du pigment, si celui-ci se dégrade ou s'il est relargué dans l'environnement extérieur.

Raman	Center 1300	Center 3000	Nature chimique
PE en plaque	94%	99%	PE
Bouchon rouge	63%	98%	PE
PS en plaque	74%	93%	PS
PSE gris	30%	70%	PS
PSE blanc	27%	70%	PS

TABLE 3.2 – Tableau récapitulatif des match score et identifications obtenues par spectroscopie Raman

3.3 Résultats du spectromètre infrarouge (IR)

L’objectif de l’analyse par spectroscopie infrarouge est d’identifier la nature chimique du matériau en détectant les groupes fonctionnels présents. Cette technique permet de comparer le spectre de l’échantillon à ceux de références afin de confirmer ou d’infirmier l’identité du polymère analysé (tableau 3.3).

D’une part, le spectre obtenu de la plaque de PE présente les bandes caractéristiques du PE, avec notamment les bandes à 2915 cm^{-1} et 2849 cm^{-1} qui correspondent aux liaisons C-H et aux bandes autour de 700 cm^{-1} attribuées aux liaisons CH₂ (figure 3). De plus, comme réalisé en microscopie Raman, nous avons comparé ce spectre avec celui de la base de données et on obtient un match score de 92%, ce qui confirme l’identification du PE.

De même pour le bouchon rouge, nous avons un match score de 79% avec le spectre de référence : le bouchon rouge est bien du PE. Cependant, nous n’avons observé aucun pic caractéristique du “red pigment 254” qui donne sa couleur au bouchon. Il est possible que la faible proportion en colorant rende impossible la détection du colorant par l’appareil.

D’autre part, les spectres obtenus pour la plaque de PS et pour les PSE gris et blancs sont très proches. Comme en microscopie Raman, le PS et les PSE ont la même structure chimique, on observe donc les mêmes pics caractéristiques autour de 3000 cm^{-1} , 1500 cm^{-1} et 600 cm^{-1} pour le PS en plaque et les PSE (figure 4).

IR	Match score	Nature chimique
PE en plaque	92%	PE
Bouchon rouge	79%	PE
PS en plaque	92%	PS
PSE gris	79%	PS
PSE blanc	71%	PS

TABLE 3.3 – Tableau récapitulatif du traitement des données IR.

Le vieillissement UV engendre des modifications chimiques sur nos polymères. Des modifications dans l'intensité et le nombre d'onde des pics sont donc à prévoir. En effet, une modification chimique entraîne une différence d'absorption du rayon IR et donc un changement d'intensité de certains pics caractéristiques. Par exemple, pour les échantillons de PS, une diminution des bandes caractéristiques des liaisons CH ($2800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$) peut être observée, traduisant une rupture de chaînes. Une apparition marquée de bandes carbonyles (C=O) à 1720 cm^{-1} (cétone, acide) est possible pour les échantillons de PE, signe d'une oxydation [2] [9].

3.4 Résultats de l'analyse thermogravimétrique (ATG)

Grâce à l'ATG, nous avons pu déterminer les propriétés thermiques de chaque échantillon. Pour rappel, toutes nos mesures ont été effectuées avec une rampe de $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

Toutes les courbes obtenues ne présentent qu'une seule perte massique, mais dont le pourcentage varie (tableau 3.4).

Pour la plaque de PE, nous observons une seule perte de masse de 99.9%. De même pour le bouchon rouge, mais de 100%. Nous relevons un décalage de quelques degrés entre les températures initiales de ces deux sortes de PE : 472.17°C pour le PE en plaque et 460.04°C pour le bouchon rouge. Ce décalage peut provenir de la dégradation du pigment rouge.

La courbe du PS en plaque présente une perte de masse de 100%.

Pour ces trois premiers échantillons, aucun résidu n'est observé. Cela signifie que les polymères sont entièrement décomposés. Après chaque mesure pour les deux PSE, nous observons un résidu noir, qui peut provenir d'un additif.

ATG (sous azote)	Perte massique	Température de début
PE en plaque	99,9%	472,17°C
Bouchon rouge	100,0%	460,04°C
PS en plaque	100,0%	402,90°C
PSE gris	99,9%	405,96°C
PSE blanc	95,2%	405,68°C

TABLE 3.4 – Tableau récapitulatif des données ATG.

Le PSE blanc a une perte de 99,9% alors que le PSE gris a une perte de 95.2%, soit 5% massique restant en fin d'ATG. Cela peut être dû à la présence d'un additif organique ou inorganique. Comme le résidu de fin d'ATG est noir, on suppose que l'additif pourrait correspondre à du noir de carbone. Pour vérifier cela, une ATG sous air a été réalisée. Une seconde perte de masse entre 400°C et 600°C est alors observée, pouvant provenir de la dégradation du noir de carbone.

Lors du vieillissement UV, le phénomène de photo-oxydation entraîne notamment une rupture des chaînes polymères, et donc une baisse de la stabilité thermique. Cela s'observera sur les courbes ATG par une diminution de la température de début de dégradation de notre échantillon [1].

3.5 Résultats de la calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

La DSC donne les transitions thermiques caractéristiques de nos polymères. Deux cycles ont été réalisés pour chaque échantillon, avec une vitesse de 10°C par minute sous azote. Nous avons à chaque fois étudié le second cycle réalisé, qui permet notamment de calculer le taux de cristallisation.

Pour la plaque de PE, ainsi que le bouchon rouge, deux pics sont visibles sur la courbe (figure 3.2), le pic inférieur est le pic endothermique qui désigne la fusion de la phase cristalline. Le pic supérieur est le pic exothermique, correspondant à la cristallisation, soit la chaleur libérée lors de la formation de la structure cristalline. Pour notre échantillon de PE en plaque, nous obtenons un taux de cristallinité χ_c de 83.6%.

Calcul du taux de cristallinité :

$$\chi_c = \frac{\Delta H_{f,exp}}{\Delta H_{f,th}} \times 100 = \frac{244.54}{292.6} \times 100 = 83.6\%$$

avec $\Delta H_{f,exp}$ valeur d'enthalpie de fusion expérimentale et $\Delta H_{f,th}$ valeur d'enthalpie de fusion théorique.

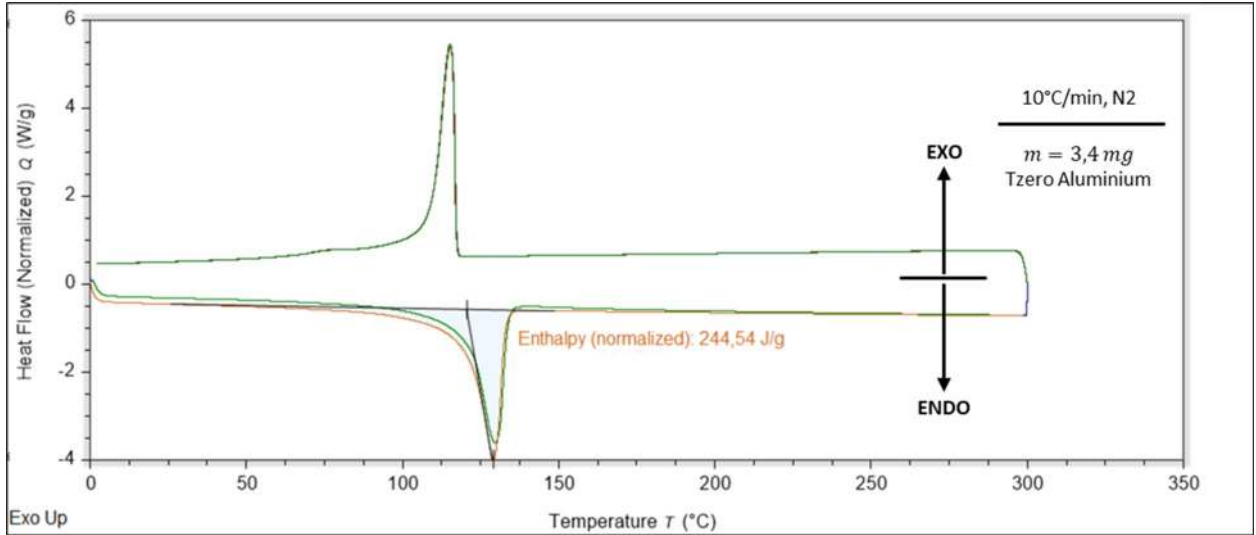


FIGURE 3.2 – Thermogramme de la DSC du PE en plaque

Nous avons aussi relevé une température de fusion (T_f) élevée. Cela est caractéristique du polyéthylène haute densité (HDPE). En effet, le HDPE a une structure moléculaire linéaire peu ou pas ramifiée favorisant la formation de zones cristallines ordonnées, ce qui explique un taux de cristallinité χ_c élevé ainsi qu'une température de fusion élevée [8].

Concernant le bouchon rouge, nous concluons à un polyéthylène de haute densité, avec un taux de cristallinité plus élevé ($83,6\% < 96,7\%$). Cela peut être dû au processus de fabrication du bouchon rouge différent de la plaque, ainsi qu'à la présence d'additif dans notre bouchon rouge.

$$\chi_c = \frac{\Delta H_{f,exp}}{\Delta H_{f,th}} \times 100 = \frac{282.79}{292.6} \times 100 = 96.7\%$$

Contrairement à nos deux échantillons de PE, nous ne constatons aucun pic endothermique ou exothermique sur le thermogramme du PS en plaque. Cela signifie que notre PS n'est pas cristallin, on dit donc qu'il est amorphe. Cela empêche la formation d'une structure cristalline régulière.

Sur les courbes de DSC des deux PSE gris et blanc nous pouvons relever des températures de transition vitreuse (T_g), proches pour les deux PSE. En effet, la T_g du PSE

blanc est de 103°C et de 102°C pour le PSE gris. De plus, comme pour la plaque de PS, nous observons une absence de pic de fusion et de cristallisation : les PSE sont amorphes.

Dans la littérature, quelques articles ont montré que la température de transition vitreuse du PS a d'abord augmenté sur les premiers temps de vieillissement, avant de diminuer de manière notable. L'augmentation a été attribuée à une réticulation tandis que la diminution a été attribuée soit à une dégradation de chaîne du polymère, soit au mécanisme d'oxydation [5].

3.6 Résultats de la dureté Vickers

Nous avons regroupé dans un tableau les valeurs de dureté mesurées (tableau 3.5) pour les plaques de PE et PS ainsi que le bouchon rouge. Nous n'avons pas pu faire de mesures de dureté sur les échantillons de PSE à cause de leur structure particulière. En effet, le PSE est composé de billes remplies de gaz, qui lorsqu'on tente de mesurer la dureté, s'écrasent et se déforment. Il nous est alors impossible de mesurer la déformation propre au matériau. Cependant, nous nous attendons à une dureté faible, en raison du volume de gaz enfermé dans les grains du polystyrène.

Dureté Vickers (HV)	0 semaine
PE en plaque	$4,9 \pm 0,3$
Bouchon rouge	$5,6 \pm 0,5$
PS en plaque	$21,7 \pm 0,6$

TABLE 3.5 – Tableau des valeurs des mesures de dureté Vickers

D'après plusieurs articles scientifiques, la dureté des polymères augmente avec le vieillissement [3] [10]. En effet, ce phénomène provoque une augmentation de la cristallinité, ce qui rend le matériau plus rigide, conduisant à un durcissement du matériau. On s'attend donc à une augmentation de la valeur de la dureté.

4 Conclusion

En conclusion, ce projet a été réalisé dans le cadre d'une thèse, dont l'objectif est de comprendre l'évolution des plastiques en milieu marin face au vieillissement UV. Pour cela, plusieurs types de polymères ont été utilisés : du polyéthylène (PE) sous forme de plaque et de bouchon rouge, du polystyrène (PS) en plaque ainsi que du polystyrène expansé (PSE), un gris et un blanc. Ce sont des polymères que l'on retrouve en grande quantité dans les environnements côtiers et marins. L'objectif de ce projet était de réaliser une caractérisation des échantillons à l'état initial, avant leur exposition aux conditions de vieillissement.

Dans un premier temps, nous avons réalisé une série d'analyses sur nos échantillons, afin de déterminer leur morphologie, leurs propriétés mécaniques et thermiques ainsi que leurs caractéristiques visuelles et spectroscopiques. Nous avons confirmé la présence de PE dans notre plaque et notre bouchon rouge, ainsi que celle du PS dans la plaque et les mousses (PSE). Nous avons constaté des différences de comportements mécaniques et de stabilité chimique entre les échantillons. Par exemple, le PE est plus souple et homogène et présente des caractéristiques différentes du PS qui est plus rigide ou du PSE plus poreux.

Dans un second temps, nous avons discuté des effets que pourraient avoir un vieillissement UV sur ces polymères. Nous nous attendons à des modifications au niveau de la structure du matériau ainsi qu'au niveau visuel. Il est notamment attendu la fragilisation progressive des échantillons et l'apparition de fissures. Le PE pourrait s'oxyder, blanchir et devenir cassant en surface, alors que le PS risquerait de se fissurer plus facilement. Le PSE deviendrait plus poreux et plus fragile, ce qui entraînerait une décomposition.

Ainsi, cette étude permettra d'approfondir notre compréhension de la dégradation des plastiques en milieu marin pour anticiper au mieux leur impact écologique, et leur contribution à la pollution marine.

Bibliographie

- [1] Zbigniew Emil Blesa Marco, José Antonio Sáez, Francisco Javier Andreu-Rodríguez, Rosa Penalver, Manuel Rodríguez, Kristina Eissenberger, Patrizia Cinelli, María Ángeles Bustamante, and Raúl Moral. Effect of abiotic treatments on agricultural plastic waste : efficiency of the degradation processes. *Polymers*, 16(3) :359, 2024.
- [2] CECILIA Boronat, VIRGILIO Correcher, J García-Guinea, and Juan Carlos Bravo-Yagüe. Effects of uvc irradiation on polystyrene for healthcare packaging : Study by ftir and raman spectroscopy with thermoluminescence. *Polymer Degradation and Stability*, 222 :110700, 2024.
- [3] Karollyne Gomes de Castro Monsorens, Anderson Oliveira da Silva, Suzane de Sant’Ana Oliveira, Ricardo Ponde Weber, Paulo Feliciano Filho, and Sergio Neves Monteiro. Influence of ultraviolet radiation on polystyrene. *Journal of Materials Research and Technology*, 13 :359–365, 2021.
- [4] Wei Huang, Biao Song, Jie Liang, Qiuya Niu, Guangming Zeng, Maocai Shen, Jiaqin Deng, Yuan Luo, Xiaofeng Wen, and Yafei Zhang. Microplastics and associated contaminants in the aquatic environment : A review on their ecotoxicological effects, trophic transfer, and potential impacts to human health. *Journal of Hazardous Materials*, 405 :124187, 2021.
- [5] Terttu Hukka. Tero-petri ruoko uv-light induced degradation of polypropylene and polystyrene—a spectroscopic and dsc study. 2012.
- [6] Mikaël Kedzierski, Maialen Palazot, Lata Soccalingame, Mathilde Falcou-Préfol, Gabriel Gorsky, François Galgani, Stéphane Bruzaud, and Maria Luiza Pedrotti. Chemical composition of microplastics floating on the surface of the mediterranean sea. *Marine Pollution Bulletin*, 174 :113284, 2022.
- [7] Samantha Phan, Jacqueline L Padilla-Gamiño, and Christine K Luscombe. The effect of weathering environments on microplastic chemical identification with raman and ir spectroscopy : Part i. polyethylene and polypropylene. *Polymer Testing*, 116 :107752, 2022.
- [8] Nicola Schiavone, Vincent Verney, and Haroutioun Askanian. High-density bio-pe and pozzolan based composites : Formulation and prototype design for control of low water flow. *Polymers*, 13(12) :1908, 2021.
- [9] Anaheed A Yaseen, Emaad TB Al-Tikrity, Emad Yousif, Dina S Ahmed, Benson M Kariuki, and Gamal A El-Hiti. Effect of ultraviolet irradiation on polystyrene containing cephalixin schiff bases. *Polymers*, 13(17) :2982, 2021.
- [10] MF Zaki. The optical, wettability and hardness properties of polyethylene impro-

- ved by alpha particle irradiations. *Spectrochimica Acta Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 151 :839–847, 2015.
- [11] Maria Gabriela Galarza Zambrano, Sang-Gyu Yoon, Jin-Yong Lee, and Jinsung An. Effect of aging on polyethylene microfiber surface properties and its consequence on adsorption characteristics of 17alpha-ethynylestradiol. *Science Progress*, 106(2) :00368504231173835, 2023.

Annexes

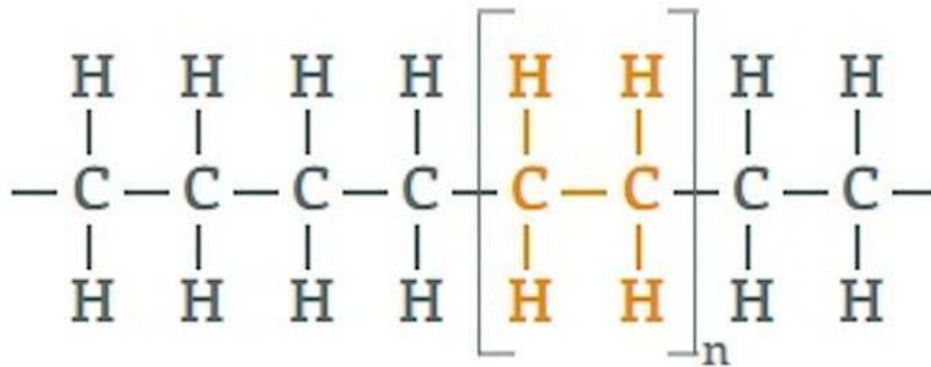


FIGURE 1 – Molécule de polyéthylène (PE)

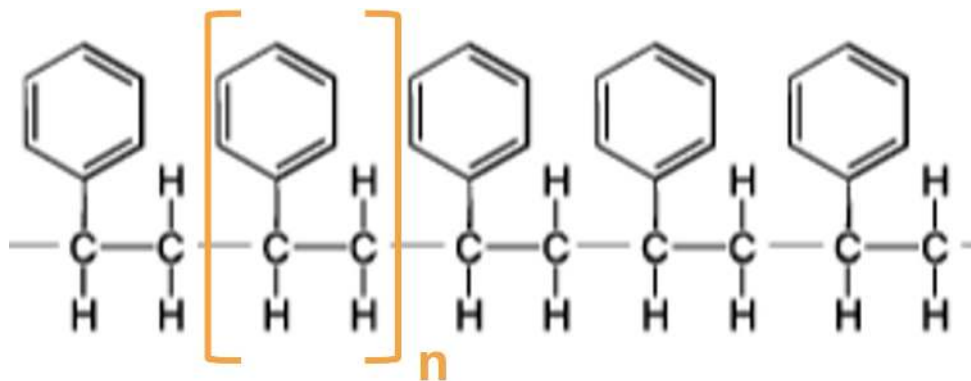


FIGURE 2 – Molécule de polystyrène (PS)

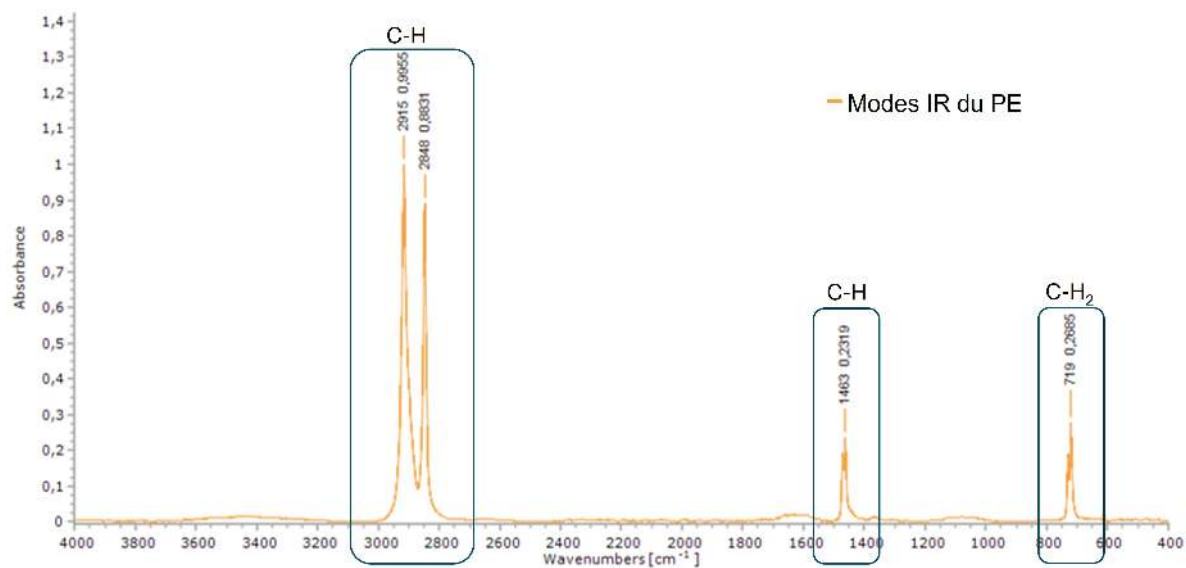


FIGURE 3 – Modes IR du PE en plaque

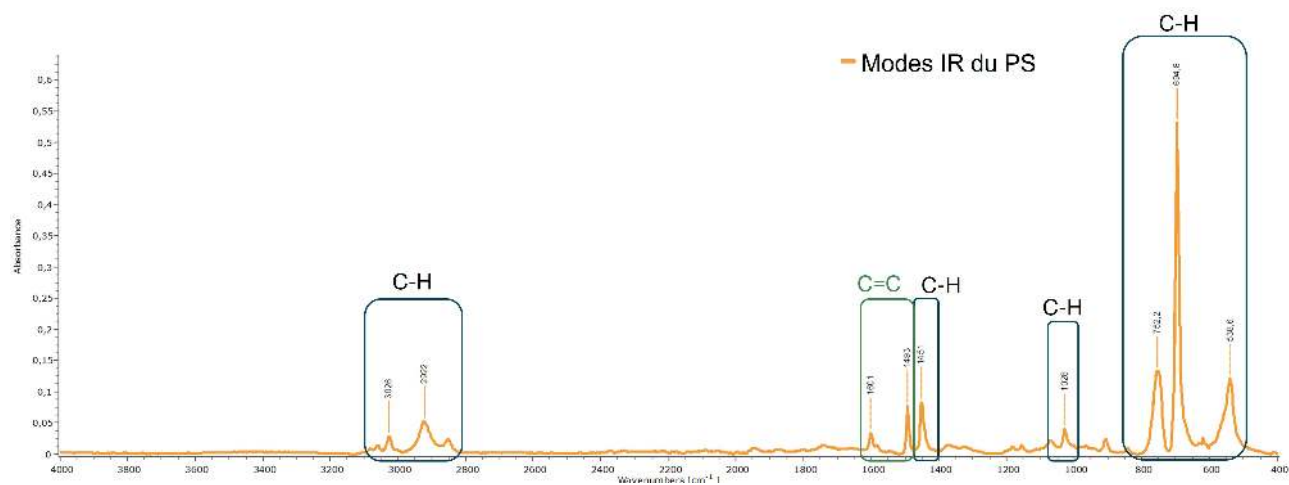


FIGURE 4 – Modes IR du PS en plaque