

UNIVERSITÉ D'ORLÉANS

ÉCOLE DOCTORALE

ÉNERGIE, MATERIAUX, SCIENCES DE LA TERRE ET DE L'UNIVERS

Institut des Sciences de la Terre d'Orléans

THÈSE

présentée par :

Hela BEN ZEINEB

Soutenance prévue le : **19 décembre 2025**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'Université d'Orléans**

Discipline/ Spécialité : **Sciences de la Terre et de l'Univers**

Dégradation chimique des plastiques dans l'environnement et en contexte de stockage de déchets radioactifs

THÈSE dirigée par :

M. BOUSSAFIR Mohammed
M. LE MILBEAU Claude
M. OLLIVIER Patrick

Professeur des Universités, Université de Tours
Ingénieur de Recherche, Université d'Orléans
Ingénieur Chercheur, BRGM

RAPPORTEURS :

M. ADAM Pierre
M. FAURE-CATTELOIN Pierre

Directeur de Recherche CNRS, Université de Strasbourg
Directeur de Recherche CNRS, Université de Lorraine

JURY :

M. ADAM Pierre
M. BOUSSAFIR Mohammed
M. FAURE-CATTELOIN Pierre
M. LE MILBEAU Claude
M. LEDAUPHIN Jérôme
M. OLLIVIER Patrick
Mme SIMONNEAU Anaëlle

Directeur de Recherche CNRS, Université de Strasbourg
Professeur des Universités, Université de Tours
Directeur de Recherche CNRS, Université de Lorraine
Ingénieur de Recherche, Université d'Orléans
Professeur des Universités, Université de Caen Normandie - **Président**
Ingénieur Chercheur, BRGM
Maître de Conférences, Université d'Orléans

Remerciements

Ces années de thèse ont représenté pour moi bien plus qu'un simple travail de recherche : ce fut une véritable aventure humaine et scientifique, riche en apprentissages et en émotions. Elles m'ont permis de grandir, d'acquérir de la rigueur, de la persévérance et surtout de comprendre que rien n'est jamais facile, mais qu'avec de la passion et de la détermination, tout devient possible.

Je n'aurais évidemment jamais pu accomplir ce parcours seule. C'est pourquoi je souhaite exprimer ma profonde reconnaissance à toutes les personnes qui, de près ou de loin, ont contribué à la réalisation de ce travail.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à l'équipe d'encadrement pour m'avoir fait confiance et pour m'avoir donné l'opportunité d'intégrer ce projet. Merci d'avoir cru en moi, de m'avoir guidée, encouragée et d'avoir partagé votre expertise avec tant de générosité.

Un remerciement tout particulier à Monsieur Mohammed Boussafir, mon directeur de thèse, pour sa bienveillance, sa disponibilité et son écoute. Merci de m'avoir accompagnée tout au long de cette aventure, de m'avoir encouragée dans les moments de doute et d'avoir toujours cru en mes capacités. Vous avez su me pousser à devenir plus autonome et plus confiante. Votre soutien a été l'un des piliers de cette thèse, et je vous en suis profondément reconnaissante.

Je tiens également à remercier mes encadrants Claude Le Milbeau, Philippe Le Blanc, Laurent André et Patrick Ollivier, pour leur accompagnement constant, leurs conseils et leur bienveillance durant ces années de recherche.

Claude, il m'est difficile de trouver les mots justes pour exprimer toute ma gratitude. Tu as été bien plus qu'un encadrant : un véritable mentor. Toujours disponible malgré ta charge de travail, tu as su m'écouter, m'épauler et me transmettre ton immense savoir avec patience et générosité. Tes relectures minutieuses, tes innombrables conseils et ton soutien constant m'ont permis d'aller au bout de ce travail. Tu m'as appris à croire en moi, à garder confiance même dans les moments les plus difficiles. Tu es une personne en or, et j'espère sincèrement que tu sais à quel point ton accompagnement a compté pour moi. Je te souhaite le meilleur pour la suite et toute la réussite que tu mérites, tant sur le plan professionnel que personnel.

Philippe, merci pour ta disponibilité, ton écoute et ton regard toujours pertinent sur mon travail. Tes remarques précises et constructives ont été d'une grande aide, et j'ai beaucoup apprécié ta gentillesse.

Laurent, merci infiniment pour ta réactivité, ta patience et ton soutien sans faille, même pendant tes vacances ! Ta bonne humeur et ta bienveillance ont rendu les échanges toujours agréables et motivants.

Patrick, merci pour ton encadrement et pour les discussions que nous avons eues. Malgré ton emploi du temps chargé, tu as toujours pris le temps de répondre à mes questions et de m'aider à avancer.

Je remercie sincèrement les membres du jury qui ont accepté d'évaluer ce travail, et plus particulièrement mes rapporteurs, messieurs Pierre Faure-Catteloin (Faculté des Sciences et Technologies) et Pierre Adam (Institut de Chimie de Strasbourg), ainsi que mes examinateurs madame Anaëlle Simonneau (Université d'Orléans) et Monsieur Jérôme Ledauphin (Université de Caen). Je leur suis reconnaissante pour le temps qu'ils consacreront à cette lecture et pour leurs futurs retours et remarques, qui, j'en suis sûre, seront très enrichissants.

Je remercie aussi chaleureusement le Bureau de Recherches Géologiques et Minières (BRGM) qui a financé cette thèse ainsi que le projet CORI du programme européen EURAD (convention No 847593) sans lequel ce projet de thèse n'aurait pu avoir lieu.

Je tiens aussi à remercier la plateforme analytique et l'ensemble des personnels techniques pour leur aide et leur disponibilité tout au long de mes expérimentations.

Ma gratitude s'adresse également à Nicolas Freslon, pour son immense patience, ses explications claires et son aide précieuse sur les analyses. Tu as toujours pris le temps de répondre à mes nombreuses questions, et grâce à toi, j'ai beaucoup appris. Tes enseignements me sont aujourd'hui d'une grande utilité dans mon nouveau poste, et je t'en remercie sincèrement.

Je souhaite également exprimer ma reconnaissance envers toutes les personnes que j'ai rencontrées à l'ISTO et au BRGM, pour les moments de partage, de convivialité et de collaboration. Et notamment Amélie Humbrecht, Amélie Hoarau, Léo Chevrier, Élodie Machado, Clément Wang, Camille Rabillon, Hector Campos Rachel Boscardin, Nathalie Lottier et Marielle Hatton, Mehdi Fekri et Roy Chaaya.

Un grand merci à Florian Osselin, pour sa disponibilité, son aide précieuse et ses conseils avisés en chromatographie gazeuse.

J'ai eu la chance de collaborer avec des équipes formidables au sein de Subatech. Un remerciement particulier à Johan Vandenborre et Guillaume Blain, pour m'avoir accueillie, guidée et accompagnée pendant mes deux semaines de travail sur les manipulations de radiolyse. Ces jours ont été riches en apprentissages et en découvertes. Je tiens également à remercier Denise Ricard pour les échanges enrichissants que nous avons eu lors des réunions d'étape du projet CORI.

Un grand merci aussi à Émilie Destandau et à Laëticia Fougère pour m'avoir accueilli quelques jours à l'ICOA pour m'avoir aidé aussi bien dans le développement de la méthode de quantification des acides gras volatiles dans mes matrices hypersalines et l'acquisition des résultats que dans leur traitement.

Je souhaite également remercier mes amies Amina Haouchine et Meriem Ameer, rencontrées au cours de cette thèse, et qui sont devenues de véritables sœurs de cœur. Merci pour votre gentillesse, votre soutien et votre présence à chaque étape.

Amina, j'espère que ta soutenance arrivera très bientôt comme prévu... et qu'on pourra enfin planifier notre fameux voyage !!!

Enfin, mes pensées les plus profondes vont à ma famille et à mes proches.

À mes parents, pour leur amour inconditionnel, leur patience et tous les sacrifices qu'ils ont faits pour que je puisse arriver jusqu'ici. Tout ce que j'ai accompli, je le leur dois.

À mes beaux-parents, Souad et Riadh, pour leur confiance, leurs encouragements et leur gentillesse. Une pensée toute particulière pour Ma Souad, partie trop tôt. J'aurais tellement voulu que tu sois présente à ce moment, mais je sais que, d'une certaine manière, tu n'es pas loin.

À mes sœurs, Kouka, Dada et Paff, merci pour votre amour, vos encouragements constants et les liens forts qui nous unissent. Vous êtes ma force et mon refuge.

À mon mari, Sami, merci pour ton soutien indéfectible, ta patience et ton amour. Merci d'avoir su m'apaiser dans les moments de doute, de m'encourager quand j'étais fatiguée, et même de me régaler de tes bons plats pendant la rédaction. Grâce à toi, cette période intense a été bien plus douce et sereine.

Et enfin, je dédie cette thèse à mon fils, Yamen. Tu es arrivé à un moment où la fatigue était grande, mais ta présence a illuminé mes journées et m'a donné une motivation nouvelle pour aller jusqu'au bout. Tu es ma plus belle réussite.

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE.....	5
I.1 Généralités sur les plastiques d'intérêt.....	6
I.1.1 PVC	6
I.1.3 Les différents types d'additifs	9
a. Les stabilisants / les antioxydants.....	9
b. Les plastifiants.....	10
c. Les lubrifiants	11
d. Les modificateurs de résistance aux chocs.....	11
e. Les charges	12
f. Les pigments et les colorants	12
I.2 Les processus de dégradation des polymères	12
I.2.1 Vieillissement des polymères dans l'environnement	12
a. L'hydrolyse.....	13
b. La déshydrochloruration	14
c. L'oxydation	16
d. La photolyse	17
e. La perte de plastifiants.....	17
I.2.2 Le devenir des plastiques dans l'environnement.....	18
a. Lixiviation du DEHP.....	20
b. Lixiviation d'autres additifs	22
c. L'influence des différentes propriétés des additifs sur la lixiviation	22
I.2.3 Conclusion	24
I.2.4 Généralités sur la radiolyse de l'eau.....	24
a. La radiolyse de l'eau	24
b. Rendement radiolytique	25
c. L'influence de pH sur le mécanisme de la radiolyse de l'eau	27
I.2.5 La radiolyse du PVC en solution.....	28
I.2.6 La radiolyse du PE en solution	31
I.3 La radiolyse des plastiques à sec	33

I.3.1 Mécanisme générale de dégradation du PVC	35
I.3.2 Production de gaz de radiolyse	42
a. Production de HCl	42
b. Production d'autres gaz	46
I.3.3 Mécanisme général de dégradation du PE.....	51
I.3.4 Production de gaz de radiolyse	57
I.4 Conclusion.....	59
CHAPITRE II : CARACTÉRISATION DES MATÉRIAUX, CONDITIONS	
EXPÉRIMENTALES ET MÉTHODES	60
II.1 Les polymères étudiés.....	61
II.1.1 Le PVC pur.....	61
II.1.2 Le PVC industriel.....	61
II.1.3 Le PE	62
II.2 Conditionnement des échantillons	62
II.2.1 Dégradation par hydrolyse à différentes températures.....	62
a. Polymères non irradiés	62
b. Polymères ayant subies une irradiation	63
II.2.2 Dégradation par radiolyse	63
a. Irradiation ARRONAX	65
b. Irradiation IONISOS	66
II.3 Stratégie analytique.....	68
II.3.1 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	68
II.3.2 Chromatographie gazeuse couplée à la spectroscopie de masse (GC-MS).....	69
II.3.3 Analyse thermogravimétrique (ATG)	69
II.3.4 Chromatographie d'exclusion stérique (GPC/SEC).....	69
II.4 Méthodes de caractérisation des gaz et des solutions après irradiation	70
II.4.1 Chromatographie gazeuse	70
II.4.2 Mesure du carbone organique dissous (COD)	70
II.4.3 Chromatographie Ionique.....	70
II.4.4 Chromatographie liquide ultra performante (UPLC) couplée à la spectrométrie de masse.....	71
II.5 Composition initiale des plastiques	71

II.5.1 Spectrométrie Infrarouge.....	71
II.5.2 Chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS).....	74
II.5.3 Analyse thermogravimétrique (ATG)	79
II.5.4 Chromatographie d'exclusion stérique (GPC/SEC).....	80
CHAPITRE III : COMPORTEMENT DES PLASTIQUES DURANT L'HYDROLYSE À DIFFÉRENTES TEMPÉRATURES.....	82
III.1 Caractérisation des plastiques hydrolysés	83
III.1.1 Évolution des groupements fonctionnels sur la chaîne polymérique (IR)	85
III.1.2 Analyses des additifs post-hydrolyse (GC-MS)	87
III.2 Caractérisation de la solution de dégradation des plastiques étudiés	91
III.2.1 Suivi du pH des solutions	91
III.2.2 Mesure du carbone organique dissous	95
a. Hydrolyse neutre	95
b. Hydrolyse basique	96
III.2.3 Identification et quantification des molécules organiques relarguées en solution.	97
III.3 Gaz produits suite à l'hydrolyse des plastiques.....	99
III.3.1 Oxygène consommé.....	99
III.3.2 Production des gaz	101
III.4 Discussion générale	102
III.5 Conclusion.....	114
CHAPITRE IV : COMPORTEMENT DES PLASTIQUES DURANT UNE RADIOLYSE EN SOLUTION	116
IV.1 Caractérisation des plastiques dégradés	117
IV.1.1 Evolution des groupements fonctionnels sur la chaîne polymérique (IR).....	117
IV.1.2 Analyses des additifs post-radiolyse en solution (GC-MS).....	119
IV.2 Caractérisation de la solution de dégradation des plastiques étudiés	126
IV.2.1 Suivi des pHs des solutions	126
IV.2.2 Mesure du carbone organique dissous relâché au cours de la radiolyse.....	129
IV.2.3 Quantification des molécules organiques relâchés dans la solution	132
IV.3 Gaz formé lors de la radiolyse.....	134
IV.3.1 Production de l'hydrogène.....	134

IV.3.2 Consommation de l'oxygène	135
IV.3.3 Production du CO ₂	137
IV.4 Discussion générale	138
IV.5 Conclusion.....	157
CHAPITRE V : COMPORTEMENT DU PVC IRRADIÉ À SEC PUIS HYDROLYSÉ EN SOLUTION ALCALINE	159
V.1 Caractérisation des plastiques irradiés à sec	160
V.1.1 Evolution des groupements fonctionnels sur la chaîne polymérique (IR)	160
V.1.2 Analyses des additifs post-radiolyse en solution (GC-MS)	162
V.2 Caractérisation de la solution de dégradation des plastiques étudiés	168
V.2.1 Suivi des pHs des solutions.....	168
V.2.2 Mesure du carbone organique dissous relâché.....	168
V.2.3 Quantification des molécules organiques relâchées.....	169
V.3 Discussion.....	170
V.4 Conclusion	176
CHAPITRE VI : CONCLUSION GÉNÉRALE	178
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	182
ANNEXES.....	196

Liste des figures

Figure 1 : Synthèse du Polychlorure de vinyle PVC.....	6
Figure 2 : Production européenne en matériaux plastiques en 2021 (Plastics - the Facts 2022)6	
Figure 3 : Déshydrochloruration du PVC sous l'effet d'une source d'énergie.....	7
Figure 4 : Synthèse du Polyéthylène PE	8
Figure 5 : Schéma décrivant la plastification à l'échelle moléculaire.....	10
Figure 6 : Illustration schématique de la pénétration d'un solvant dans un polymère (Fayolle et Verdu, 2005).....	13
Figure 7 : Exemple de mécanisme de déshydrochloruration du PVC (Hjertberg et Söivik, 1978).....	15
Figure 8 : Mécanisme général d'oxydation des polymères (Verney, 2011)	16
Figure 9 : Mécanisme d'oxydation du PVC (Hjertberg et Söivik, 1978)	17
Figure 10 : Mécanisme général de la radiolyse de l'eau (Buxton, 2003 ; Le Caër, 2011).....	25
Figure 11 : Variation des rendements radiolytiques des espèces issues de la radiolyse de l'eau en fonction du pH du milieu (Getoff, 1996).....	27
Figure 13 : Différents types de recombinaisons radicalaires	35
Figure 14 : Les interactions initiales de l'irradiation gamma avec le polymère PVC	36
Figure 15 : Mécanismes de dégradation du PVC par radiolyse en conditions inertes	37
Figure 16 : Réactions de réticulation (Salovey et al., 1972 ; Ohnishi et al., 1963).....	37
Figure 17 : État fondamental de l'oxygène moléculaire	38
Figure 18 : Réaction d'addition d'O ₂ sur les 3 radicaux avec la réaction générale POO•	38
Figure 19 : Formation des hydroperoxydes POOH via l'attaque d'un proton tertiaire.....	39
Figure 20 : Formation des hydroperoxydes POOH via l'attaque d'un proton secondaire.....	39
Figure 21 : Formation des alcools et des cétones à partir des peroxydes (A') et (B').....	40
Figure 22 : Formation du peroxyde de dialcyle POOP	40
Figure 24 : Réactions possibles à partir du radical (D') (Decker, 1976)	41
Figure 25 : Réactions possibles à partir des hydroperoxydes POOH	42
Figure 26 : Réactions responsables de la production due HCl en présence d'oxygène	44
Figure 27 : Effet de la température sur le rendement radiolytique du HCl (Miller, 1959)	45
Figure 28 : Mécanisme de radiolyse du PE.....	52
Figure 29 : Formation de réticulation au niveau de la chaîne polymérique du PE	53
Figure 30 : Les voies réactionnelles issues du radical PEOO•.....	54
Figure 31 : Mécanisme d'oxydation issu du radical allyle.....	56

Figure 32 : Mécanisme de formation du H ₂ , CH ₄ , CO ₂ et CO.....	57
Figure 33 : Irradiateur ARRONAX et cellules en PEEK utilisées pour les expériences	64
Figure 34 : Porte échantillons utilisé pour la radiolyse.....	64
Figure 35 : Cartographie des débits de dose de chaque position dans l'irradiateur d'Arronax	65
Figure 37 : Plan d'expérience général.....	67
Figure 38 : Stratégie analytique utilisée pour suivre l'évolution des différents échantillons ..	68
Figure 39 : Spectres FTIR des PVC avant dégradation : PVC pur : violet ; PVC sanitaire : vert ; PVC nucléaire : orange	72
Figure 40 : Spectres FTIR du PE avant dégradation.....	73
Figure 41 : Chromatogramme de la fraction extractible du PVC sanitaire.....	74
Figure 42 : Chromatogramme de la fraction extractible du PVC nucléaire.....	76
Figure 43 : Chromatogramme de la fraction extractible du PE.....	77
Figure 44 : Thermogrammes (courbe bleu) du a) PVC pur, b) PVC sanitaire, c) PVC Nucléaire	79
Figure 45 : Les chromatogrammes issus l'analyse des PVC par GPC.....	80
Figure 46 : A : Echantillons de (a) PVC pur et hydrolysés à 90°C pendant 6mois à (b) pH = 8 et (c) pH = 13 - B : Echantillons du (a) PE pur et des PE hydrolysés (b) à pH = 8 et (c) à pH =13 à 90°C pendant 6 mois	84
Figure 47 : Spectres FTIR du PVC pur non hydrolysé et des PVC pur après 6 mois d'hydrolyse à pH neutre à 25°C, 45°C et 90°C.....	85
Figure 48 : Spectres FTIR du PVC sanitaire non hydrolysé et des PVC sanitaires après 6 mois d'hydrolyse à pH neutre à 25°C, 45°C et 90°C.....	86
Figure 49 : Spectres FTIR du (a) PE pur non hydrolysé et des PEs après 6 mois d'hydrolyse	87
Figure 50 : Evolution du pH des solutions de dégradation des trois polymères hydrolysés en solution neutre à 25°, 45° et 90°C	92
Figure 51 : Evolution du pH des solutions d'hydrolyse du (a) PVC pur, (b) PVC sanitaire et (c) du PE pur à 25°, 45° et 90°C	92
Figure 52 : Evolution de la libération des ions chlorure des 3 polymères au cours du temps en solution neutre à trois températures	94
Figure 54 : Evolution de la quantité de carbone organique dissous au cours de l'hydrolyse de (a) PVC pur, (b) PVC sanitaire et (c) PE pur en solution alcaline à 25°C, 45°C et 90°C	96
Figure 55 : Evolution de la quantité d'oxygène présente dans la bouteille de dégradation des polymères en solution neutre.....	100
Figure 56 : Evolution de la quantité d'oxygène présente dans la bouteille de dégradation des polymères en solution alcaline	101
Figure 57 : Evolution de la quantité de dihydrogène présente dans la bouteille de dégradation des polymères en solution neutre	101

Figure 58 : Evolution de la quantité de dihydrogène présente dans la bouteille de dégradation des polymères en solution alcaline.....	102
Figure 59 : Mécanisme de déshydrochloruration du PVC	108
Figure 60 : Mécanisme de dissolution de la calcite (Costagliola et al., 2017).....	109
Figure 61 : Mécanisme de l'hydrolyse basique des fonctions esters des phtalates (d'après Chantreux et al., 2021)	113
Figure 62 : Spectres infrarouge des échantillons de PVC non irradiés et irradiés de 10 à 5000 kGy : a) PVC pur ; b) PVC sanitaire ; c) PVC Nucléaire	118
Figure 63 : Spectres infrarouge des échantillons de PE non irradiés et irradiés de 12 à 2500 kGy	118
Figure 64 : Evolution du pH en fonction de la dose au cours de la radiolyse des plastiques en solution neutre : à gauche : pH à faibles doses ; à droite : pH à fortes doses	127
Figure 65 : Evolution du pH en fonction de la dose au cours de la radiolyse des plastiques en solution alcaline ; à gauche : pH à faibles doses ; à droite : pH à fortes doses	128
Figure 66 : Evolution de la quantité de carbone organique dissous libéré par radiolyse des différents plastiques en fonction de la dose : a) solution neutre ; b) solution alcaline.....	130
Figure 67 : Evolution de la quantité des ions chlorures libérés par radiolyse des différents types de PVC	132
Figure 68 : Production du H ₂ par radiolyse des plastiques en fonction de la dose : a) eau pure ; b) solution alcaline	134
Figure 69 : Consommation de l'oxygène par les polymères en fonction de la dose : a) eau pure ; b) solution alcaline	136
Figure 70 : Production du CO ₂ par les polymères en fonction de la dose : a) eau pure ; b) solution alcaline.....	137
Figure 71 : Mécanisme de création des doubles liaisons sur la chaîne du PE (Billamboz et al., 2010).....	141
Figure 72 : Les différents mécanismes de formation du HCl dans l'eau	146
Figure 73 : Les principaux mécanismes responsables de la génération de H ₂	155
Figure 74 : Spectres FTIR des échantillons des trois PVC non irradiés et irradiés	161
Figure 75 : Spectres FTIR des échantillons de PE non irradiés et irradiés	162
Figure 76 : Quantité de carbone organique dissous mesurée dans les solutions de dégradation des plastiques irradiés.....	169

Liste des tableaux

Tableau 1 : Principales propriétés du PVC rigide et PVC souple (Mark, 1999).....	7
Tableau 2 : Principales propriétés des 3 types de polyéthylène (Carrega, 2007).....	9
Tableau 3 : Exemples de stabilisants commerciaux du PVC (Wypych, 2008).....	9
Tableau 4 : Les différentes familles de plastifiants du PVC : rôles et formules chimiques (Royaux, 2017).....	11
Tableau 5 : Les différents défauts de structure du PVC.....	15
Tableau 6 : Taux de production moyens de CH ₄ et de C ₂ H ₄ à partir de divers plastiques incubés dans l'eau sous rayonnement solaire ambiant (Royer et al., 2018)	18
Tableau 7 : Quantité du DEHP lixiviée à partir des plastiques en solution	21
Tableau 8 : Concentrations du bisphénol-A lixiviées à partir de deux types de PVC	22
Tableau 9 : Rendements radiolytiques primaires de la radiolyse de l'eau (milieu neutre) et sous rayonnement γ (Elliot et al., 2008).....	26
Tableau 10 : Les espèces majoritaires issues de la radiolyse de l'eau en fonction du pH	28
Tableau 11 : Molécules relâchées suite à la radiolyse du PVC en solution	30
Tableau 12 : Molécules relâchées à la suite de la radiolyse du PE en solution	33
Tableau 13 : Principaux produits de dégradation par radiolyse du PVC	42
Tableau 14 : Production du HCl par le PVC pur irradié à température ambiante.....	44
Tableau 15 : Production de différents gaz par le PVC pur sous irradiation.....	47
Tableau 16 : Production de différents gaz par le PVC industriel sous irradiation	50
Tableau 17 : Principaux produits de dégradation par radiolyse du PE	57
Tableau 18 : Production d'H ₂ par le PE sous irradiation	59
Tableau 19 : Dénominations et domaines d'utilisation des PVC.....	61
Tableau 20 : Débits de dose et les doses finales des expériences de radiolyse à IONISOS : P : poudre ; d1 : duplica N°1 ; d2 : duplica N°2.....	67
Tableau 21: Principales bandes d'absorption IR du PVC pur non irradié et leurs attributions	72
Tableau 22 : Concentrations des différents produits extraits du PVC sanitaire initial	75
Tableau 23 : Concentrations des différents produits extraits du PVC nucléaire initial	76
Tableau 24 : Concentrations des différents produits extraits du PE initial	78
Tableau 25 : Les teneurs en charges organique et inorganique des différents PVC	80
Tableau 26 : Les valeurs des masses moléculaires moyennes relatives en poids (Mw), en nombre (Mn), la masse au pic (Mp) et l'indice de dispersité.....	81
Tableau 27 : Molécules extraites (en $\mu\text{g/g}$) du PVC sanitaire après 6 mois d'hydrolyse en solution neutre et alcaline.....	88

Tableau 28 : Quantités de molécules extraites en $\mu\text{g/g}$ du PE après 6 mois d'hydrolyse en solution neutre	90
Tableau 29 : Quantités d'acides en $\mu\text{g/L}$ libérés par les trois polymères étudiés dans la solution après 6 mois d'hydrolyse en solution neutre ($T_1 : 25^\circ\text{C}$; $T_2 : 45^\circ\text{C}$; $T_3 : 90^\circ\text{C}$)	98
Tableau 30 : Quantités d'acides en $\mu\text{g/L}$ libérés par les trois polymères étudiés dans la solution après 6 mois d'hydrolyse en solution alcaline ($T_1 : 25^\circ\text{C}$; $T_2 : 45^\circ\text{C}$; $T_3 : 90^\circ\text{C}$).....	99
Tableau 31 : Quantités de molécules extraites en $\mu\text{g/g}$ du PVC pur après radiolyse en solution neutre et alcaline.....	120
Tableau 32 : Quantités de molécules extraites en $\mu\text{g/g}$ du PVC sanitaire après radiolyse	121
Tableau 33 : Quantités de molécules extraites en $\mu\text{g/g}$ du PVC nucléaire après radiolyse ...	123
Tableau 34 : Quantités de molécules extraites en $\mu\text{g/g}$ du PE après radiolyse	124
Tableau 35 : Quantités de carbone organique dissous en solution neutre et alcaline pour des longues durées de radiolyse.....	131
Tableau 36 : Les acides relâchés après 6 mois d'irradiation (2,5 MGy) lors de la radiolyse des plastiques en solution neutre (en $\mu\text{g/L}$)	133
Tableau 37 : Les acides relâchés après 6 mois d'irradiation (2,5 MGy) lors de la radiolyse des plastiques en solution alcaline (en $\mu\text{g/L}$)	133
Tableau 38 : Rendements radiolytiques en H_2 obtenus par irradiation des divers polymères à un débit de dose = $0,38 \text{ Gy.h}^{-1}$	135
Tableau 39 : Bandes caractéristiques des groupements produits par la dégradation oxydante du PVC	139
Tableau 40 : Quantités de molécules extraites en $\mu\text{g/g}$ du PVC pur après radiolyse à sec....	163
Tableau 41 : Quantités de molécules extraites en $\mu\text{g/g}$ du PVC sanitaire après radiolyse	164
Tableau 42 : Quantités de molécules extraites en $\mu\text{g/g}$ du PVC nucléaire après radiolyse à sec	165
Tableau 43 : Quantités de molécules extraites en $\mu\text{g/g}$ du PE après radiolyse à sec	166
Tableau 44 : pH des solutions de dégradation du polymère irradié	168
Tableau 45 : Les acides relâchés en $\mu\text{g/L}$ lors de l'hydrolyse en solution alcaline des plastiques irradiés.....	170

LISTE DES ABRÉVIATIONS

Abréviation	Signification
µg	Microgramme
ABS	Acrylonitrile Butadiène Styrène
AC	Acrylique
Ar	Aromatique
ATG	Analyse Thermogravimétrique
BBP	Benzyl Butyl Phtalate
BSTFA	N,O-Bis(triméthylsilyl)trifluoroacétamide
CAS	Chemical Abstracts Service
CE	Communauté Européenne
CEA	Commissariat à l'Énergie Atomique
cm	Centimètre
CMR	Cancérigène, Mutagène ou Reprotoxique
DBP	Phtalate de dibutyle
DEHP	Phtalate de dioctyle
DEHT	Tetraphtalate de dioctyle
DIDP	phtalate de diisodécyle
DINA	Diisononyl adipate
DINCH	Hexahydrophtalate de diisononyle
DINP	Di-isononyl-phtalate
DMEP	Phtalate de bi-2-méthoxyéthyle
DOC	Carbone Organique Dissous
FTIR	Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier
g	Gramme
GC	Chromatographie en Phase Gazeuse

GC-MS	Chromatographie en Phase Gazeuse couplée à la Spectrométrie de Masse
HALS	stabilisants à amines encombrées
HCl	Acide chlorhydrique
HDPE	Polyéthylène Haute Densité
HEPA	High Efficiency Particulate Air filter
HPLC	Chromatographie Liquide Haute Performance
IC	Chromatographie Ionique
IR	Infrarouge
ISTO	Institut des Sciences de la Terre d'Orléans
KOH	Hydroxyde de potassium
L	Litre
LDPE	Polyéthylène Basse Densité
MeV	Million d'électronvolts
mg	Milligramme
MGy	MégaGray
Mn	Masse moléculaire moyenne en nombre
MRM	Mode Multiple Reaction Monitoring
MSA	Acide Méthanesulfonique
Mw	Masse moléculaire moyenne en poids
NaOH	Hydroxyde de sodium
nm	Nanomètre
OH	Groupe hydroxyle
PC	Polycarbonate
PE	Polyéthylène
PEBD	Polyéthylène Basse Densité
PEEK	Polyétheréthercétone

PEHD	Polyéthylène Haute Densité
PEMD	Polyéthylène Moyenne Densité
PET	Polyéthylène Téréphtalate
PP	Polypropylène
ppm	Parties par million
PS	Polystyrène
PSU	Polysulphones
PTFE	Polytétrafluoroéthylène
PVC	Polychlorure de vinyle
PVCnuc	PVC nucléaire
PVCs	PVC sanitaire
PVDF	Polyfluorure de vinylidène
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
RMN ¹³ C	Résonance Magnétique Nucléaire du Carbone 13
ROOR	Peroxyde organique
TCD	Détecteur à Conductivité Thermique
THF	Tétrahydrofuranne
TIC	Carbone Inorganique Total
TOTM	Tris(2-éthylhexyl)trimellitate
UPLC	Chromatographie Liquide Ultra Performance

INTRODUCTION GENERALE

Les plastiques sont des polymères organiques synthétiques qui présentent de nombreux avantages, ce qui se traduit par une application massive de ces matériaux dans de nombreux secteurs tels que le packaging, l'automobile et la santé. Entre 1950 et 2017, une moyenne de 9,5 milliards de tonnes de plastiques ont été produites dans le monde, ce qui représente plus d'une tonne par personne vivant actuellement sur la planète. Du fait d'un temps d'utilisation court et d'une dégradation lente, les déchets plastiques s'accumulent à la surface du globe. La pollution des mers et océans par les polymères synthétiques est un sujet qui fait l'objet de nombreuses études depuis une vingtaine d'années mais les environnements continentaux ne sont pas épargnés. Selon Geyer et al. (2017), 79 % des 9,5 milliards de tonnes de déchets plastiques produits de 1950 à 2017 se seraient accumulés dans des décharges ou dans l'environnement naturel. De plus, l'action de l'irradiation solaire (photolyse) et des forces mécaniques naturelles (abrasion) réduisent ces polymères en fragments de petite taille (les microplastiques $< 5\text{mm}$), jusqu'à intégrer la chaîne alimentaire, provoquant différents désordres dans l'appareil digestif et allant jusqu'à entraîner le décès de certains organismes (Zolotova et al., 2022). La décomposition chimique des polymères synthétiques se traduit, quant à elle, par l'émission de produits de dégradation de différentes natures, notamment gazeux, dans l'environnement. Le sujet est encore peu abordé dans la littérature. Royer et al. (2018) ont montré que la photolyse du polyéthylène (PE) pendant quelques mois émet du méthane et de l'éthylène, pouvant ainsi contribuer à l'augmentation de la concentration des gaz à effet de serre naturellement présents dans l'atmosphère. Parmi les composés susceptibles d'être libérés en solution au cours de la dégradation des plastiques, seuls les additifs présents dans les plastiques, et notamment le bisphénol-A et les phtalates, ont fait l'objet de travaux. Teuten et al. (2009) ont étudié la libération de l'additif bisphénol-A dans les effluents de décharges. Paluselli et al. (2019), par exemple, confirment la libération de plusieurs composés de ce type au bout de 90 jours d'incubation d'échantillons de PVC dans l'eau de mer. Ce type d'étude reste encore exceptionnel, alors que le bisphénol-A et les phtalates sont classés depuis 2008 parmi les perturbateurs endocriniens (avérés chez l'animal et suspectés chez l'homme).

Les réactions d'hydrolyse après photolyse pourraient également toucher les polymères dispersés dans l'environnement, entraînant la libération des additifs et potentiellement d'autres molécules issues de la dégradation du polymère. Au-delà du cas des phtalates discuté plus haut, la libération de molécules hydrophobes (acides phtaliques, acides carboxyliques, etc...) pourrait contribuer à faire rentrer certains polluants à l'intérieur de la chaîne

alimentaire (Teuten et al., 2009), alors que la dispersion de molécules hydrosolubles pourrait complexer et modifier la mobilité d'éléments inorganiques toxiques. Les molécules résultantes de l'hydrolyse font l'objet de nombreux travaux et déterminations (Buchalla, 1999 ; Bourdeaux et al., 2016) dans le domaine médical mais les investigations dans le domaine environnemental, incluant l'influence de l'irradiation par les UV, sont encore quasi inexistantes actuellement.

Outre les environnements de surface les produits de dégradation des polymères synthétiques sont aussi particulièrement étudiés dans le cadre du stockage des déchets nucléaires. En effet, les déchets de type MA-VL (moyenne activité à vie longue) renferment une part importante de polymères synthétiques d'origines diverses (flacons, joints, gants, ...). La dégradation de ces matériaux est susceptible de provoquer différents types d'émissions : la production de gaz, la séparation des additifs du polymère initial et la libération de produits de dégradation (Chantreux, 2021 ; Colombani, 2007). Parmi ces derniers, certaines molécules sont de nature hydrophile et sont considérées de ce fait comme des Produits de Dégradation Hydrosolubles (PDH ; Fromentin, 2017). Certains PDH sont capables de complexer les actinides (rendant ces derniers plus solubles), modifiant ainsi les propriétés de transport des radionucléides à travers les barrières en béton et la roche hôte et diminuant le niveau de confinement de la radioactivité dans le site de stockage. Des études sur les produits de dégradation des polymères ont été réalisées sur les déchets MA-VL (contenant des déchets organiques) depuis quelques années (Lamouroux et Cochin, 2012 ; Baston et al., 2017 ; Fromentin, 2017), mais elles restent encore incomplètes, notamment en ce qui concerne certains polymères comme le PVC rigide ou le PE.

Ce travail vise à étudier les émissions des produits de dégradation des plastiques dans l'environnement, en se basant sur les réactions qui peuvent intervenir dans le cas du stockage des déchets nucléaires.

Le chlorure de polyvinyle (PVC), le polyéthylène (PE) et le polypropylène (PP) seraient les plastiques les plus utilisés dans le monde (Unmüßig et al., 2020) et donc les plus susceptibles de contaminer notre environnement par leurs émissions. C'est la raison pour laquelle, nous avons choisi de nous focaliser sur l'étude des émissions du PVC et du PE. Il faut noter, par ailleurs, que PVC et PE constituent 40% de la masse des déchets organiques présents dans les colis de déchets nucléaires de type MA-VL. Pour ces déchets, la libération de molécules hydrosolubles à partir de PE n'a pas fait l'objet d'études spécifiques jusqu'à présent. Des études sont disponibles s'agissant du PVC souple, nous nous focaliserons donc, dans le cadre

de ce travail, sur les produits de dégradation du PVC rigide.

Ce travail s'inscrit dans la continuité des recherches menées sur la dégradation des polymères et vise à compléter les études existantes dans ce domaine. Le chapitre 1 présentera une synthèse bibliographique détaillée permettant de situer les connaissances actuelles. Le chapitre 2 décrira la caractérisation des matériaux, les conditions expérimentales et les méthodes analytiques utilisées au cours de ce travail. Le chapitre 3 sera consacré à l'étude du comportement des plastiques durant l'hydrolyse, en milieux neutre et basique, à différentes températures, afin d'évaluer l'influence de ces paramètres sur les trois polymères étudiés. Le chapitre 4 portera sur le comportement des plastiques durant une radiolyse en solution, tandis que le chapitre 5 examinera plus spécifiquement le comportement du PVC irradié en solution alcaline.

Cette approche progressive permettra d'identifier les mécanismes chimiques dominants associés à chaque processus (hydrolyse et radiolyse), en fonction du pH et pour des températures comprises entre 25 °C et 90 °C. Les résultats expérimentaux seront analysés afin de comparer la nature des produits relargués-gazeux et dissous-selon le type de polymère. Enfin, ces résultats seront confrontés aux données issues d'études environnementales, dans le but de préciser les mécanismes réactionnels, la nature des composés formés et leur contribution potentielle aux émissions dans l'environnement.

Chapitre I : Synthèse bibliographique

I.1 Généralités sur les plastiques d'intérêt

Ce chapitre examine les principaux polymères de notre étude, à savoir le polychlorure de vinyle (PVC) et le polyéthylène (PE). Nous commencerons par présenter leur structure, leurs propriétés, ainsi que celles des principaux additifs utilisés pour améliorer leurs performances. Ensuite, nous aborderons les divers mécanismes de vieillissement auxquels ces polymères sont soumis, afin de comprendre leurs processus de dégradation et la libération éventuelle de composés dans l'environnement.

I.1.1 PVC

Le polychlorure de vinyle communément connu sous le nom PVC est un polymère thermoplastique linéaire synthétisé à partir du monomère « chlorure de vinyle » (figure 1)

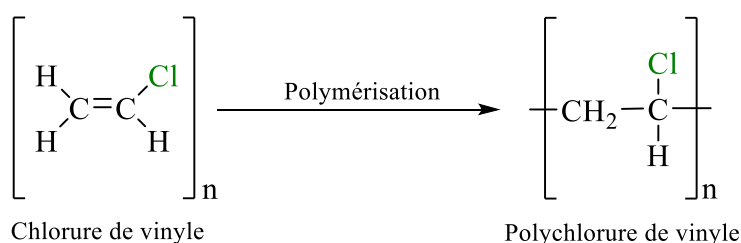


Figure 1 : Synthèse du Polychlorure de vinyle PVC

Parmi l'ensemble des polymères utilisés dans l'industrie, le PVC est l'un des plus répandus et l'un des plus versatiles (Plastics - the Facts 2022). Il représente le troisième polymère de commodité le plus utilisé au monde après le polypropylène et le polyéthylène (figure 2).

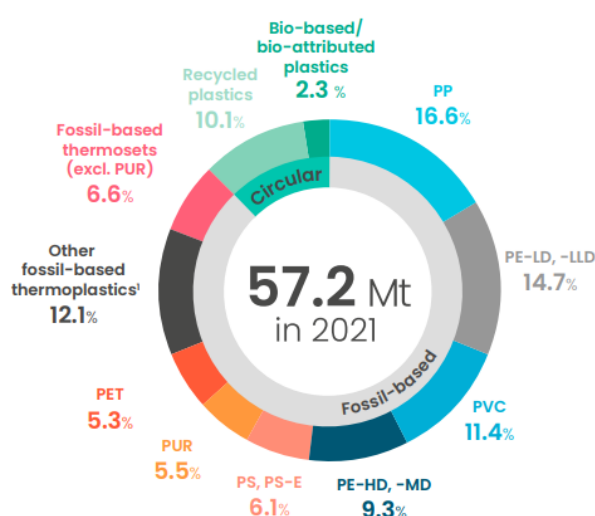


Figure 2 : Production européenne en matériaux plastiques en 2021 (Plastics - the Facts 2022)

Il est connu pour ses propriétés mécaniques et physiques, sa résistance à l'eau et aux produits chimiques, ainsi que son caractère isolant. Ce polymère est considéré comme particulièrement résistant à la dégradation thermique grâce à la forte énergie de la liaison carbone-chlore (339 kJ/mol, Colombani, 2007). Cependant, le PVC est assez instable à la chaleur et à la lumière (Bacaloglu et al., 1995). Des études complémentaires ont expliqué ce phénomène par la présence de défauts de structure qui se forment principalement lors de la polymérisation et qui entraînent, sous l'effet d'une source énergétique, une perte de chlore sous la forme de chlorure d'hydrogène (HCl) et une formation d'une double liaison (figure 3 ; Girois et al., 2004). C'est pour cette raison que ce polymère n'est jamais utilisé dans son état pur, et l'ajout d'additifs est primordial pour le rendre exploitable.

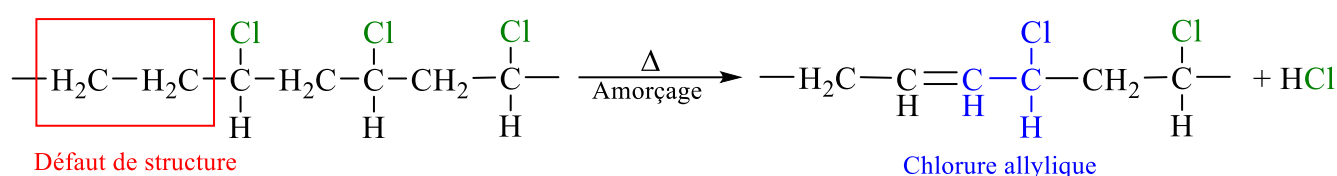


Figure 3 : Déshydrochloruration du PVC sous l'effet d'une source d'énergie

En fonction de l'utilisation envisagée, différents types de stabilisants, de plastifiants, ou bien de lubrifiants peuvent être ajoutés afin de diminuer la fragilité du polymère et d'empêcher sa déshydrochloruration. Cette étape est nommée la pré-gélification. Elle consiste à mélanger à très haute vitesse les différents composants de la formulation qui, à la suite d'une friction avec les éléments du mélangeur, vont se ramollir et s'agglomérer. Relativement à la teneur et la nature des additifs, on distingue deux familles de PVC : les PVC non plastifiés dits rigides et les PVC plastifiés dits souples. Le tableau 1 présente les différentes propriétés physiques et mécaniques de deux types de PVC.

Tableau 1 : Principales propriétés du PVC rigide et PVC souple (Mark, 1999)

Propriétés	PVC rigide	PVC souple
Masse volumique (g.cm ⁻³)	1,4	1,2 à 1,3
Cristallinité (%)	7 à 15	< 7
Température de fusion (°C)	160 à 170	140 à 170
Température de transition vitreuse (°C)	75 à 105	-40
Contrainte à la rupture (MPa)	50	10 à 20
Allongement à la rupture (%)	10 à 50	200 500

I.1.2 Polyéthylène (PE)

Le polyéthylène (PE) est une résine thermoplastique qui appartient à la famille des polyoléfines. Son appellation provient du fait qu'il est obtenu à la suite d'une réaction de polymérisation radicalaire des monomères d'éthylène ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$), afin d'obtenir un ensemble de chaînes de formule $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-$ (figure 4).

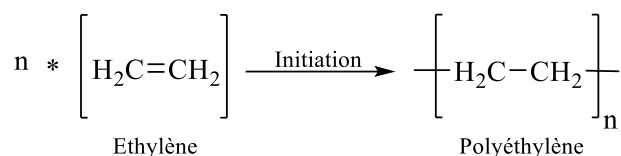


Figure 4 : Synthèse du Polyéthylène PE

Simple, d'un coût abordable et abondamment disponible, le PE représente la matière plastique la plus répandue dans le monde. En 2016, 280 millions de tonnes de polyéthylène ont été produites (PlasticsEurope, 2017). Cette quantité représente le tiers de l'ensemble des plastiques et la moitié des emballages produits dans la même période. Sa translucidité, sa résistance aux agents chimiques, aux chocs et aux variations de température (Gulmine et al., 2003), ses faibles impacts sur l'environnement et la facilité de le transformer permettent au polyéthylène d'être utilisé dans des domaines très différents et très divers. On distingue différentes familles de polyéthylène suivant la masse volumique (à 23°C) du produit :

- Le polyéthylène de basse densité PEbd ($d = 0.915 - 0.935 \text{ g.cm}^{-3}$)
- Le polyéthylène de moyenne densité PEmd ($d = 0.93 - 0.945 \text{ g.cm}^{-3}$)
- Le polyéthylène de haute densité PEhd ($d = 0.945 - 0.97 \text{ g.cm}^{-3}$)

L'augmentation de la densité du polymère se traduit par une meilleure résistance à l'usure, à la dégradation thermique et à la majorité des acides. Par exemple, le PEhd a la capacité de conserver sa forme solide à des températures variant de -40°C à $+70^\circ\text{C}$, contrairement au PEbd. En effet, ce dernier contient des chaînes de polymères fortement ramifiées qui lui confèrent un caractère souple et facilement déformable. Le tableau 2 résume les principales propriétés de ces trois types de PE :

Tableau 2 : Principales propriétés des 3 types de polyéthylène (Carrega, 2007)

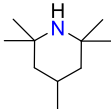
Propriétés	PEbd	PEmd	PEhd
Masse volumique (g.cm ⁻³)	0,915 à 0,935	0,93 à 0,945	0,945 à 0,970
Cristallinité (%)	< 40	40 à 60	60 à 80
Température de fusion (°C)	105 à 115	-	118 à 146
Température de transition vitreuse (°C)	-133 à -103	-	- 120
Contrainte à la rupture (MPa)	8 à 15	18 à 28	26 à 40
Allongement rupture (%)	150 à 1000	200 à 1200	20 à 1000

I.1.3 Les différents types d'additifs

a. Les stabilisants / les antioxydants

Dans le cas du PVC, la présence de stabilisants permet une mise en œuvre stable en retardant, voire évitant, les effets de l'oxydation (Rivaton et al., 2005) et la libération de chlorures d'hydrogène (déshydrochloruration) en s'opposant à la rupture des liaisons de la macromolécule. Cela renforce la résistance du matériau vis-à-vis de la chaleur, des rayonnements ultraviolets ou de l'oxydation. Leur pourcentage dans les formulations est d'environ 1%. Leur mode d'action se manifeste par soit la désactivation des radicaux soit par leur piégeage. Le Tableau 3 présente les différents stabilisants possiblement ajoutés dans la formulation de ce polymère.

Tableau 3 : Exemples de stabilisants commerciaux du PVC (Wypych, 2008)

Famille	Fonction chimique	
Organoétains	$R_2Sn(OOCR')_2$	
Savon métallique	$(RCOO)_2M$ (M = Métal)	Ba/Zn
		Ca/Zn
		Ba/Cd
		Ba/Cd/Zn
Dérivé du plomb	$PbCO_3$	
Phosphites organiques	$P(OR)_3$	
Phénols	$Ar-OH$	
Amines encombrées (HALS)		

Contrairement au PVC, le PE est généralement non plastifié et peut être utilisé à l'état brut. Cependant, dans certains cas, des antioxydants comme les phénols encombrés, les phosphites organiques, les composés organo-soufrés, ou les amines encombrées, sont utilisés pour garantir une durée de vie plus longue du polyéthylène. Leur fraction massique dépasse rarement les 0.5 %.

b. Les plastifiants

Les plastifiants sont des composés très variés chimiquement. Dans la formulation des PVC, les molécules les plus utilisées sont les dérivés d'acide phtalique ou aliphatique, ou encore des époxydes et des phosphates (tableau 4). Ils peuvent représenter jusqu'à 50% de la masse finale du polymère. Depuis 2009, le règlement (CE) n°1223/2009 du Parlement européen impose des réductions et des réglementations de ces quantités puisque certains plastifiants sont classés comme des substances CMR (cancérigène, mutagène, reprotoxique) de catégorie 1 ou 2 comme le DEHP (phtalate de bis(2-éthylhexyle)), le DBP (phtalate de dibutyle) et le DMEP (phtalate de bi-2-méthoxyéthyle).

Le rôle fondamental de ces composés est de modifier le comportement mécanique du matériau en augmentant et/ou en apportant la souplesse et l'élasticité permettant de couvrir un large domaine d'applications. En effet, ces molécules à bas poids moléculaire vont se loger entre les chaînes polymériques afin de diminuer la force de liaison entre les chaînes (figure 5). L'insertion de ces molécules diminue la densité du matériau et augmente le volume libre. La diminution de la force de liaison interne entraîne une diminution de la température de transition vitreuse ce qui facilite en particulier les opérations d'extrusion.

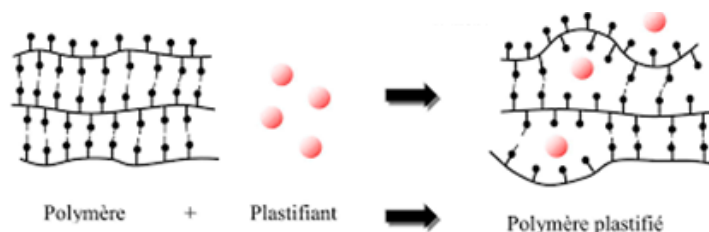
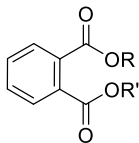
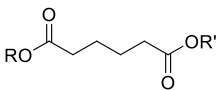
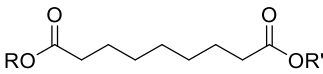
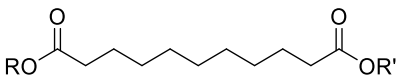
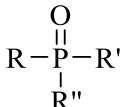


Figure 5 : Schéma décrivant la plastification à l'échelle moléculaire

Le tableau 4 présente les principaux types de plastifiants. Les plastifiants de la famille des phtalates sont les plus courants. Ils représentent 92% des plastifiants utilisés en Europe (Murphy, 2001).

Tableau 4 : Les différentes familles de plastifiants du PVC : rôles et formules chimiques (Royaux, 2017)

Famille		Structure chimique	Rôle
Phtalates			Assurent la flexibilité mécanique et la résistance aux radiations UV et à la chaleur
Ester d'acide aliphatique dicarboxylique	Adipate		Améliorent les caractéristiques aux basses températures
	Azélate		
	Sébacate		
Epoxyde			Stabilisation thermique
Phosphate			Ignifugeants, utilisés dans les anciennes formulations du PVC

c. Les lubrifiants

Il existe deux types de lubrifiants : externes et internes (Leadbitter et al., 1994). Les lubrifiants internes sont ajoutés lors de la formulation du PVC. Ils ont comme rôle de limiter les interactions intermoléculaires dans le PVC qui risquent d'engendrer des dégradations thermiques. Cette catégorie de lubrifiants est très utilisée dans la fabrication du PVC rigide pour pallier l'absence de plastifiants. En revanche, les lubrifiants externes ne rentrent pas dans l'étape de la formulation et sont ajoutés plutôt lors de la mise en forme. Ils simplifient la transformation du PVC et réduisent son adhérence et les frottements contre les parois métalliques des machines. Les lubrifiants sont généralement des cires organiques, des alcools gras, des acides gras, des esters et des sels métalliques.

d. Les modificateurs de résistance aux chocs

Les modificateurs de résistances aux chocs sont des polymères de la famille des polyéthylènes chlorés et surtout des copolymères de type ABS (acrylonitrile-butadiène-styrène) ou MBS (méthyl méthacrylate-butadiène-styrène). La présence de ces composés augmente la température de transition vitreuse en formant des systèmes multi-phasés avec le PVC et accroît la résistance aux chocs du polymère à basse température.

e. Les charges

Les charges sont des modifiants minéraux tels que le carbonate de calcium, le talc ou bien encore des oxydes métalliques (Hounsham et al., 1984). Leur rôle fondamental est d'améliorer les propriétés mécaniques du PVC et en particulier sa résistance à la traction, à la flexion et à la compression. Par ailleurs, l'incorporation de ces additifs réduit significativement le prix de revient. Les teneurs en charges dans les différents plastiques sont très variables.

f. Les pigments et les colorants

Deux catégories de matières colorantes peuvent être utilisées comme additifs pour le PVC : les pigments et les colorants. Ces deux familles se différencient par leur nature et leur mode d'interaction avec la molécule PVC. Les colorants solubles se dissolvent dans le PVC, tandis que les pigments, insolubles, se dispersent sous forme de particules. Il faut noter aussi que contrairement aux colorants qui sont exclusivement organiques (azoïques, portant des groupement -OH ou -NH₂), les pigments peuvent être d'origine organique ou minérale. Ces additifs servent à colorer le polymère afin de faciliter son repérage et pour répondre à des besoins esthétiques.

I.2 Les processus de dégradation des polymères**I.2.1 Vieillissement des polymères dans l'environnement**

Le terme de vieillissement désigne une évolution lente et irréversible d'une ou de plusieurs propriétés d'un matériau. Ce phénomène peut impliquer des modifications au niveau de la structure, de la composition et/ou de la morphologie des polymères au cours du temps. Ces modifications sont principalement dues à la présence des défauts au niveau de la chaîne polymérique. En effet, lors de procédés de mise en forme du PVC et du PE, des contraintes thermiques et/ou physiques peuvent être générées au sein de la matrice du matériau. L'accumulation de ces contraintes dans la matrice provoque un état instable qui va s'aggraver plus rapidement en présence de la lumière, de l'oxygène, de l'eau et de la température.

Les mécanismes responsables de vieillissement peuvent être assimilés à deux types de processus qui peuvent interférer : processus physiques et processus chimiques. Les dégradations physiques englobent les différentes modifications des propriétés d'utilisation du matériau pour l'amener vers un équilibre thermodynamique sans qu'il y ait modification de sa structure chimique contrairement aux dégradations chimiques qui impliquent des modifications de la structure du polymère.

Selon la littérature, les polymères étudiés dans cette thèse se caractérisent par une résistance limitée et peuvent subir un vieillissement chimique et/ou un vieillissement physique. Cependant, cette étude visera uniquement les différents types de vieillissement chimique de ces plastiques comme l'oxydation, l'hydrolyse ou encore la perte des additifs et la déshydrochloruration (mécanisme unique au PVC). Ces phénomènes prennent une place importante dans le vieillissement et se traduisent par des modifications des motifs structuraux de la chaîne du polymère et seront détaillés dans la partie suivante. Les similarités et les différences des mécanismes entre les deux polymères sont également mentionnées.

a. L'hydrolyse

L'hydrolyse est la coupure d'une liaison chimique de la chaîne polymérique par l'action de l'eau. Cette réaction conduit à la formation des fragments moléculaires de plus en plus courts jusqu'à la formation d'une petite molécule stable. La taille des molécules obtenues dépend des conditions d'hydrolyse (température, le pH, la durée d'exposition, la pression, etc....

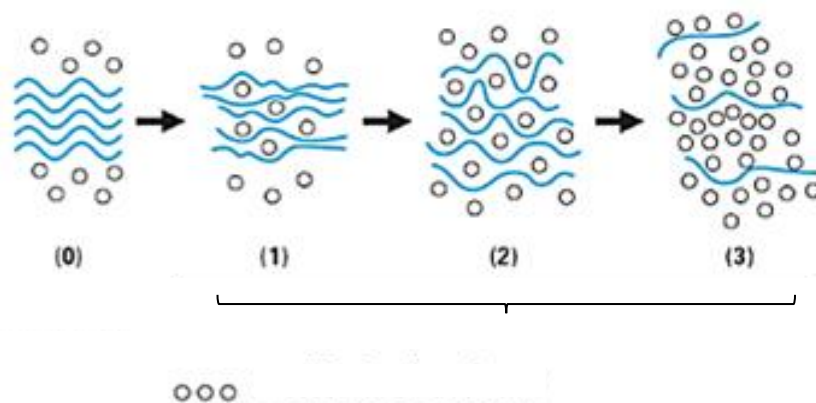


Figure 6 : Illustration schématique de la pénétration d'un solvant dans un polymère (Fayolle et Verdu, 2005)

Ce phénomène se produit en deux étapes principales : la solubilisation de l'eau dans le polymère qui dépend essentiellement de sa polarité et sa diffusion qui dépend de l'organisation spatiale des macromolécules et de leur morphologie (cristallinité). La vitesse et l'ampleur du vieillissement par hydrolyse dépendent de l'accessibilité des sites réactionnels à l'eau (figure 6). Les deux polymères étudiés peuvent subir ce type de vieillissement. Cependant, il est principalement observé dans le cas du PVC industriel et se manifeste par la dégradation des additifs contenant des groupements chimiques hydrosolubles (esters, amides, imides... etc.).

b. La déshydrochloruration

La déshydrochloruration est un mécanisme de vieillissement unique au PVC. C'est une réaction auto-catalytique qui se produit sous l'effet d'une source énergétique (thermique, lumineuse ou irradiation) et qui engendre le départ d'un atome de chlore sous forme d'acide chlorhydrique et la formation d'un alcène (figure 7). La double liaison récemment formée en position α d'un atome de chlore, déstabilise l'unité monomère suivante. Ceci entraîne l'élimination séquentielle d'une nouvelle molécule d'HCl et la génération d'une nouvelle double liaison. En conséquence, la propagation de cette déshydrochloruration s'opère en cascade.

Cette réaction est possible à cause de la présence de défauts de structure qui vont se former principalement pendant l'étape de polymérisation. Le tableau 5 présente les différents défauts de structure de PVC.

De nombreuses études ont été réalisées afin d'expliquer ce processus de déshydrochloruration et plusieurs mécanismes ont été proposés. Certains auteurs ont proposé un mécanisme radicalaire qui se traduit par l'attaque d'hydrogène méthylénique par le radical du chlore (Winkler, 1959 ; Summers et al., 1991). D'autres ont plutôt envisagé un mécanisme ionique qui produit la formation d'un cation organique et d'un ion chlorure (Bengough et., 1966). Un mécanisme plutôt moléculaire catalysé par HCl a été également proposé (Bacaloglu et al., 1995). Enfin, Tran et Guyot (1991, 1992) ont suggéré un mécanisme basé sur la dissociation des électrons π d'une double liaison.

Les avis sur le mécanisme de déshydrochloruration diffèrent, mais, tous les auteurs s'accordent sur la conséquence principale de cette dégradation qui produit des composés stables : des molécules d'HCl_g et des polyènes conjugués (Close et al., 1977). La figure 7 montre le mécanisme de déshydrochloruration du PVC à la suite de l'existence d'un défaut de structure très commun. La présence de ce défaut, comme les exemples illustrés dans le tableau 5, engendre l'apparition des chlores labiles en position allyliques qui sont le point de départ de ce phénomène.

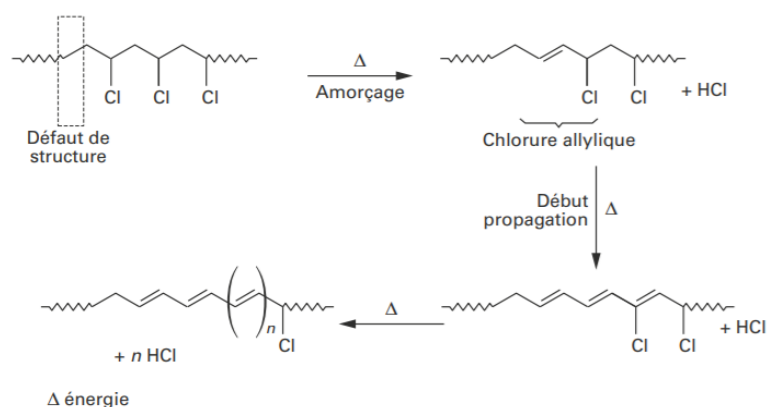


Figure 7 : Exemple de mécanisme de déshydrochloruration du PVC (Hjertberg et Söivik, 1978)

La réaction de déshydrochloruration est connue par son caractère auto-catalytique grâce au rôle accélérateur de la molécule d' HCl_g formé. Cependant, il faut noter que l'environnement de la réaction a un effet majeur sur le mécanisme. Plusieurs chercheurs (Boughattas, 2014 ; Hirschler, 2005) ont montré que l'augmentation de la température accélère ce phénomène. La présence de stabilisants entrainerait en revanche un ralentissement de la réaction (Zhu et al., 2008 ; Arkiş et al., 2005). D'autres auteurs ont mis en évidence l'accélération de la réaction de déshydrochloruration en conditions oxydantes. Ceci serait dû à l'augmentation de sites d'amorçage possibles à la suite de l'oxydation radicalaire du PVC (Onozuka et al., 1969 ; Gupta et al., 1979). Ce type de réaction est détaillé dans le paragraphe suivant.

Tableau 5 : Les différents défauts de structure du PVC

Défaut de structure	Structure chimique	Concentration
Résidu d'initiateur de polymérisation	Peroxydes organiques ROOR	Variable (dépend du type de polymérisation)
2,4-dichlorobutyl		< 1/1000 carbones
Longue branches		< 0.2/1000 carbones
Structures α -chloroallyliques		< 0.2/1000 carbones
Groupeement peroxy		Variable (dépend de la concentration en O_2 pendant la polymérisation)
—Cl* : Chlore labile —OOH* : hydroperoxydes instables		

c. L'oxydation

Le vieillissement oxydatif est une réaction en chaîne qui mène à la coupure des chaînes macromoléculaires ou à leur réticulation. Cette réaction se produit essentiellement dans la phase amorphe du polymère et se traduit par la formation de groupes O-H et C=O. Elle est initiée par des facteurs externes créateurs de radicaux comme la température ou/et les rayonnements lumineux ou ionisants. Ce phénomène a fait l'objet d'une attention particulière dans la littérature, au vu de son impact sur les différentes propriétés du polymère.

Il existe un consensus (Reich et al., 1969 ; Moss et al., 1989) sur le schéma général de la réaction d'oxydation des polymères (PH), suivant trois étapes principales (figure 8) : amorçage, propagation et terminaison.

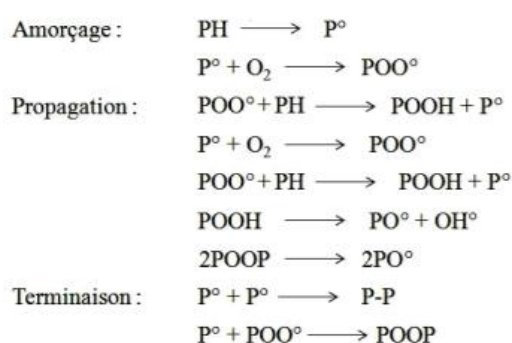


Figure 8 : Mécanisme général d'oxydation des polymères (Verney, 2011)

L'amorçage consiste à rompre les liaisons covalentes les plus faibles (liaison C-H pour le PVC et le PE) et à former des radicaux alkyles P° . Ces espèces instables vont réagir instantanément avec l'oxygène pour conduire à des radicaux peroxydes POO° (figure 8). Ce phénomène aura lieu essentiellement au niveau des défauts structuraux thermolabiles présents sur la chaîne. Afin de se stabiliser, les radicaux peroxydes vont arracher l'hydrogène le plus labile de la chaîne macromoléculaire et former les peroxydes $POOH$ et des radicaux alkyles P° . Ces derniers vont réagir de nouveau avec l'oxygène et propager l'oxydation. Dans cette étape de propagation, l'oxydation produit ses propres amorceurs (les hydroperoxydes) et progresse en boucle. Finalement, d'autres peroxydes peuvent se combiner pour finalement former des produits inactifs comme $P-P$ et $POOP$.

Le mécanisme d'oxydation décrit dans la figure 8 est applicable à tous les polymères. Cependant, chaque matériau possède ses particularités et la figure 9 montre une adaptation du mécanisme général au cas du PVC.

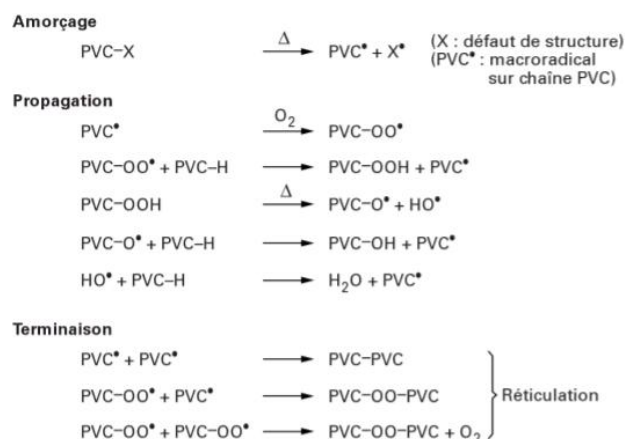


Figure 9 : Mécanisme d'oxydation du PVC (Hjertberg et Söivik, 1978)

Dans le cas du PVC, la réaction d'oxydation produit des alcools, des composés carbonyles et des radicaux qui se dégradent de nouveau jusqu'à la réticulation du PVC qui stabilise la chaîne principale. On note que, contrairement à la réaction de déshydrochloruration qui est accélérée en présence d'oxygène, la vitesse du mécanisme d'oxydation n'est pas influencée par la quantité de HCl_g produit.

d. La photolyse

La photolyse des polymères est un phénomène dû à l'exposition directe au rayonnement lumineux. Ce type de vieillissement est initié par l'absorption d'un photon qui va conduire à l'excitation de l'espèce absorbante. Le niveau électronique du polymère devient ainsi plus important et entraîne une réactivité plus importante que dans l'état fondamental.

La macromolécule de PVC idéale ne contient que des liaisons C-C, C-H et C-Cl. Avec ce type de liaison, on ne s'attend pas à une absorption de la lumière d'une longueur d'onde supérieure à 190-220 nm (Rabek, 1995). Par conséquent, pour que cette réaction ait des conséquences significatives en termes de dégradation, il faut qu'une quantité importante de défauts de structure ou bien des impuretés sur la chaîne du polymère soient présentes. De cette manière, les défauts et/ou impuretés sont capables d'absorber les rayonnements UV ($\lambda > 300$ nm), contrairement au reste de la molécule. Finalement, une fois les radicaux formés, une réaction en chaîne d'oxydation se produit, conformément au mécanisme détaillé sur la figure 8.

e. La perte de plastifiants

Outre l'hydrolyse, la déshydrochloruration, l'oxydation et la photolyse, un autre mécanisme de vieillissement chimique est observé : la perte de plastifiants (Gumargalieva et al., 1996 ; Ekelund et al., 2007). Ce phénomène est spécifique aux polymères contenant des plastifiants comme le PVC. A long terme, ces additifs ajoutés lors de la formulation afin de stabiliser le polymère, vont migrer et provoquer des changements de ses propriétés. Différents travaux ont

été réalisés afin d'étudier l'influence de la migration du plastifiant sur les propriétés physico-chimiques des polymères. Ces études confirment que la présence de plastifiants retarde la déshydrochloruration et que la température a un effet très important sur la cinétique de ce processus (Audouin et al., 1994).

I.2.2 Le devenir des plastiques dans l'environnement

L'action de l'irradiation solaire (photolyse) et des forces mécaniques naturelles (abrasion) réduisent les polymères en petits fragments pouvant atteindre des tailles milli-, micro- et nanométriques. Les risques environnementaux de ces polymères, qui pourraient être plus considérables avec la diminution de leur taille, restent encore méconnus et les recherches s'intéressant à leur identification dans la nature sont rares.

En 2018, une étude a investigué la production de gaz d'hydrocarbures (CH_4 , C_2H_4) à partir de plusieurs types de plastiques (Royer et al., 2018). On note que le méthane CH_4 représente l'un des gaz à effet de serre le plus puissant (Saunois et al., 2016) tandis que l'éthylène peut réagir avec l'OH dans l'atmosphère ce qui augmente les concentrations de monoxyde de carbone (Aikin et al., 1982). Royer et al. (2018) ont montré que la photolyse de ces plastiques pendant quelques mois produit du méthane et de l'éthylène à des concentrations variables (tableau 6). Cette production est susceptible de contribuer à l'augmentation des gaz à effet de serre naturellement présents dans l'environnement.

Tableau 6 : Taux de production moyens de CH_4 et de C_2H_4 à partir de divers plastiques incubés dans l'eau sous rayonnement solaire ambiant (Royer et al., 2018)

Type de plastique	CH_4 ($\mu\text{mol.g}^{-1}.\text{d}^{-1}$)	C_2H_4 ($\mu\text{mol.g}^{-1}.\text{d}^{-1}$)
	Sous rayonnement solaire ambiant	
Polycarbonate (PC)	10 ± 2	24 ± 5
Acrylique (AC)	30 ± 3	24 ± 1
Polypropylène (PP)	170 ± 10	50 ± 1
Polytéréphtalate d'éthylène (PET)	500 ± 20	64 ± 11
Polystyrène (PS)	730 ± 110	910 ± 10
Polyéthylène (HDPE)	90 ± 10	190 ± 20
Polyéthylène (LDPE)	4100 ± 200	5100 ± 400

Ces résultats prouvent que tous les types de plastiques étudiés produisent des quantités diverses de méthane et d'éthylène quand ils sont exposés aux rayonnements solaires ambiants. En effet, des taux très importants ont été observés dans le cas du polyéthylène (LDPE) et le polystyrène (PS).

De plus, quelques études se sont intéressées aux molécules (comme les phtalates et le bisphénol-A) susceptibles d'être libérées quand le plastique est en solution. Ces molécules sont les plus étudiées par la communauté scientifique parce qu'elles sont classées depuis 2008 parmi les perturbateurs endocriniens. Les études s'intéressant à leur présence dans la nature restent encore exceptionnelles.

En 1997, Yasthara et al. ont mis en évidence la présence du bisphénol-A dans des échantillons de lixiviat provenant de sites d'élimination de déchets dangereux au Japon. Cette substance chimique a été détectée sur cinq sites des huit échantillonnés avec des quantités variant entre 0,15 et 12,3 µg/mL.

En 2009, Teuten et al. ont étudié la libération des phtalates et du bisphénol-A à partir des plastiques présents dans les effluents de décharges. Dans ces conditions, les polymères sont en contact avec des lixiviats acides (pH compris entre 5 et 6) à force ionique élevée et également des lixiviats neutres ou alcalins en présence de composés organiques. Ces travaux confirment que les plastiques étudiés relarguent des quantités variables de phtalates dans l'environnement. Ils ont mis en évidence que le potentiel de migration de ces additifs dépend de plusieurs paramètres comme la structure poreuse tridimensionnelle du plastique, la température et les propriétés physico-chimiques des additifs ainsi que celui du milieu environnant. De plus, la solubilité de ces composés peut également avoir un impact important sur leur migration vers la solution. En effet, plus la solubilité d'un additif est élevée, plus il y a un épuisement continu de ce composé de la surface du polymère. Ce gradient négatif de concentration de l'intérieur vers la surface va provoquer davantage la migration. Cependant, un ralentissement voire un arrêt de ce phénomène est observé quand le plastique atteint son état de transition vitreuse (Ejlertsson et al., 2003). Une migration d'additifs peut de nouveau se produire si sa structure se fragilise et de nouvelles surfaces s'exposent. Le lixiviat à pH acide et une force ionique élevée réduisent notablement le potentiel de libération de molécules organiques et représente un mauvais solvant d'extraction pour les plastifiants résistants à l'eau contrairement à un lixiviat neutre. Dans ces mêmes conditions, aucune libération du bisphénol-A n'a été signalée. L'explication proposée par les auteurs est que cet additif est facilement libéré au cours des premières périodes de présence dans les décharges vu son caractère plus hydrophile.

Plus récemment, Paluselli et al. (2019) se sont intéressés à la dégradation des câbles en PVC et des sacs en polyéthylène dans l'eau de mer. Ces auteurs confirment que ces deux polymères relâchent des phtalates vers l'eau de mer environnante avec des taux divers. Ils indiquent que le type de phtalate relargué dépend essentiellement de la composition initiale du plastique, et aussi de l'affinité du phtalate avec la structure tridimensionnelle du polymère. En conséquence, une libération sélective des phtalates est alors détectée confirmant les observations de Teuten et al. (2009). De plus, en quantifiant le carbone organique libéré dans les solutions d'eau de mer, les chercheurs découvrent que les phtalates représentent moins de 0,15% de la quantité totale de carbone organique. Ils suggèrent que d'autres additifs organiques et/ou des oligomères sont certainement relargués. Ces observations mettent en exergue que non seulement les phtalates et le bisphénol-A peuvent être libérés dans l'environnement mais aussi que d'autres molécules organiques et leurs identifications doivent être priorisées par la communauté scientifique.

Bien que les recherches se focalisant sur le relâchement des différentes molécules organiques de faible poids moléculaire dans l'environnement restent rares, celles étudiant la libération des additifs dans d'autres conditions sont nombreuses. Ces études se focalisent principalement sur les plastiques utilisés dans les dispositifs médicaux. De plus, ce type d'étude est effectué afin de mieux comprendre les mécanismes de vieillissement des plastiques et améliorer leur formulation.

a. Lixiviation du DEHP

Le DEHP est l'additif le plus utilisé dans la formulation du PVC : il est incorporé avec des pourcentages massiques allant jusqu'à 40% afin de conférer une meilleure flexibilité au matériau. Cependant, l'utilisation de ces plastifiants dans la fabrication des outils médicaux pose une vraie problématique liée à la toxicité de l'adjuvant. En effet, le DEHP a un caractère hépatotoxique. De ce fait, sa quantification devient primordiale afin de minimiser son exposition aux patients. Dans ce contexte, une étude a été menée en 1982 (Kevy et al., 1982) pour quantifier le DEHP lessivé dans les poches de conservation du sang fabriquées avec du PVC. Cette étude a mis en évidence la possibilité de lixiviation du DEHP dans le sang avec des quantités comprises entre 3,2 et 5 µg/ml pour une durée de contact de 3 heures. Elle a montré aussi que la quantité du DEHP lixiviée dépend essentiellement de la nature et de la température de la solution en contact avec le matériau.

En 1986, une autre investigation a été menée pour quantifier l'ampleur de la lixiviation du DEHP dans des solutions intraveineuses (R. Venkataramanan et al., 1986). Les résultats de

cette étude sont en accord avec les résultats décrits par l'équipe de Kevy et al. (1982) : la quantité lixiviée de ce plastifiant est importante et représente en moyenne 460 µg/ml. De plus, celle-ci augmente en fonction du temps de contact. La concentration passe de 32 µg/ml pour 2 heures de temps de contact à 668 µg/ml pour 48 heures.

La libération du DEHP a été investiguée en employant plusieurs types de plastiques mises en contact avec des différentes solutions de lixiviation à des températures variant entre 4°C et 60°C (tableau 7).

Tableau 7 : Quantité du DEHP lixiviée à partir des plastiques en solution

Concentration DEHP lixiviée (µg/mL)	Solution de lixiviation	Durée de lixiviation (heures)	Température (°C)	Référence
668	Sol. Intraveineuse	48	24	R. Venkataramanan et al., 1986
70	Sol. de perfusion	48	4	M. A.Faouzi et al., 1994
210	Sol. de perfusion	48	TA	M. A.Faouzi et al., 1994
0,83	Sol. de perfusion	24	27	S. Loff et al., 2002
420	Emulsion de lipides	24	27	S. Loff et al., 2002
540	Emulsion de lipides	24	33	S. Loff et al., 2002
70	Eau/Ethanol	1200	30	H. Kim et al., 2003
110	Eau/Ethanol	1200	40	H. Kim et al., 2003
170	Eau/Ethanol	1200	60	H. Kim et al., 2003
180	Acétonitrile	1200	40	H. Kim et al., 2003
155,22	Sol. de perfusion d'étoposide	6	TA	S. Bagel-Boithias et al., 2005
143,41	Sol. de perfusion d'étoposide	6	TA	S. Bagel-Boithias et al., 2005

Des différences significatives de concentrations du DEHP lixivié sont notées entre les diverses études. A des conditions parfaitement semblables, la variation de la concentration du DEHP est liée à sa quantité initiale présente dans le polymère. De plus, la lixiviation dépend nettement de la température. Par exemple, la concentration du DEHP libéré en solution (eau /méthanol) est de 70 µg/mL à 30 °C, et de 170 µg/mL à 60°C. L'autre paramètre ayant un effet très important sur l'ampleur de la libération de cet additif est la nature de la solution.

b. Lixiviation d'autres additifs

Yamamoto et al. (1999) se sont intéressés spécifiquement au bisphénol-A (4,4'-dihydroxy-2,2-diphénylpropane) utilisé comme stabilisant ou antioxydant dans la fabrication du PVC. Ils ont mesuré les concentrations lixiviées de cette molécule dans l'eau à température ambiante pendant 2 semaines. Le tableau 8 montre les différentes concentrations obtenues lors de ces expériences sur des cordons électriques gris (PVC souple) et sur des tuyaux gris (PVC dur)

Tableau 8 : Concentrations du bisphénol-A lixiviées à partir de deux types de PVC

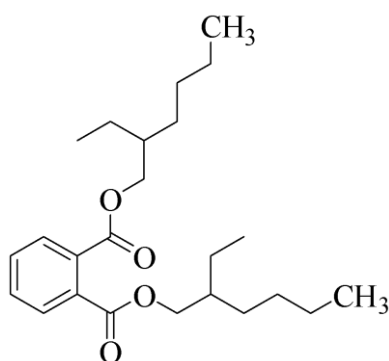
	bisphénol-A lixivié ($\mu\text{g/mL}$)	Pourcentage de bisphénol-A lessivé de l'échantillon
Cordons électriques gris	700	2,9
Tuyaux gris	3,0	$9,7 \cdot 10^{-3}$

Ces résultats confirment que la quantité de bisphénol-A est beaucoup plus importante dans un PVC souple que dans un PVC dur et que la libération de cet additif à partir de la matrice polymérique est plus simple dans le cas d'un PVC souple.

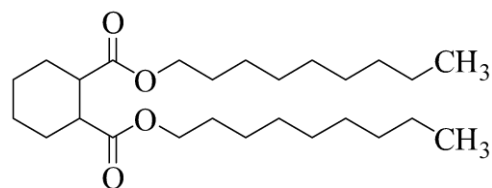
La lixiviation du Di-isononyl-phtalate (DINP) en tant qu'additif du PVC a été également examinée. Une étude de ce phénomène a été réalisée sur un PVC contenant 23.9 % de DINP (Shin, S. et al. 2002). Les expériences ont été menées à différentes températures (80, 100 et 120°C) en utilisant diverses concentrations de solution de NaOH (de 2,5 à 10 mol/L). Les résultats montrent que le DINP se dégrade en contact avec une solution alcaline pour donner l'acide phtalique et l'alcool isononyle. La quantité lixiviée de ces deux composés dépend essentiellement de la température et de la concentration de la solution basique. Ces expériences ont également mis en évidence un départ du chlore sous forme de HCl provenant de la décomposition du PVC. Cette déchloration est plus abondante à des températures élevées.

c. L'influence des différentes propriétés des additifs sur la lixiviation

En 2012, Kastner et al. ont étudié l'effet de la structure des différents plastifiants sur la vitesse et le taux de lixiviation pour une durée de trois semaines. Les deux plastifiants analysés dans cette recherche sont le DEHP et l'hexahydrophthalate de diisononyle (DINCH).



DEHP



DINCH

Ces études ont mis en évidence que plus l'hydrophobicité du plastifiant est élevée, plus sa vitesse de lixiviation dans un milieu aqueux est lente. Dans le cas de DINCH, les chaînes nonyl (9 carbones) sont si hydrophobes qu'aucune lixiviation n'a été observée durant les trois semaines. En outre, dans le cas du DEHP, les deux chaînes hydrocarbonées plus courtes réduisent l'hydrophobicité et sa lixiviation est alors possible.

Un autre caractère influant le taux de lixiviation concerne la structure de ces plastifiants à savoir la polarité de la molécule. Le cycle insaturé présent dans la molécule du DEHP augmente significativement sa polarité par rapport à la molécule DINCH qui contient un cycle saturé. Ces différences d'hydrophobicité et de taux de lixiviation de ces deux plastifiants se reflètent dans leurs solubilités dans l'eau à température ambiante : 0,285 mg/L pour le DEHP par rapport à 0,020 mg/L pour le DINCH.

En 2018, Marceneiro et al. ont constaté que la lixiviation dépend non seulement des propriétés du plastifiant (poids moléculaire et structure chimique) mais également de la force des interactions moléculaires entre le PVC et le plastifiant. Dans cette étude, la lixiviation de plusieurs plastifiants des films PVC a été évaluée dans différents liquides (eau, solvants organiques et huile de lin). Les résultats montrent que tous les plastifiants sont facilement éliminés des films lorsque ceux-ci sont en contact avec les solvants organiques. Ils mettent aussi en évidence que la quantité de plastifiants lessivée dans l'eau est inférieure à 0,8%. Cette valeur est expliquée par le caractère hydrophobe des plastifiants qui perturbe la diffusion de l'eau dans l'échantillon et donc la lixiviation des plastifiants.

D'autres études ont infirmé la certitude de la lixiviation. Mersiowsky et al. (2001, 2002a) ont étudié le comportement des produits en PVC en conditions d'enfouissement. Ils se sont intéressés à la lixiviation des additifs suivants : DEHP, le phtalate de diisodécyle (DIDP), le

phtalate de benzyle (BBP) et diisononyl adipate (DINA). Cette étude s'est basée sur la variation de concentration des additifs avant et après le vieillissement. Aucune dégradation n'a été observée. Ces auteurs ont mis en évidence que le PVC est un polymère stable et que les pertes de stabilisants sont généralement limitées à une lixiviation transitoire de la surface du produit. Ils ont également confirmé que le comportement des plastifiants diffère considérablement. En effet, les pertes de DEHP et de BBP étaient trop faibles alors que pour le DIDP aucune perte n'a été détectée. Par contre, des pertes importantes de l'ordre de 70% de la quantité totale de l'additif DINA ont été observées. Ce résultat est expliqué par le phénomène de biodégradation.

I.2.3 Conclusion

Les polymères, comme le polyvinylchlorure (PVC) et le polyéthylène (PE), montrent une sensibilité à la dégradation qui varie considérablement en fonction de leur structure chimique et des additifs employés. Les mécanismes de vieillissement, notamment l'hydrolyse, l'oxydation et la photolyse, provoquent des modifications notables au niveau des chaînes polymériques, ce qui conduit à la génération de nouvelles molécules, telles que des alcools, des acides carboxyliques, des aldéhydes et des cétones.

Dans la section suivante, une attention particulière sera accordée à la radiolyse de ces deux types de plastiques, tant à l'état sec qu'en solution. Cette exploration permettra de mieux comprendre les effets des radiations ionisantes sur la structure et la composition des polymères.

I.2.4 Généralités sur la radiolyse de l'eau

a. La radiolyse de l'eau

La radiolyse est un phénomène où des espèces chimiques sont produites par un processus physique de dépôt d'énergie et qui se réalise quand un rayonnement entre en contact avec un milieu aqueux. Elle présente l'ensemble des transformations chimiques induites par l'absorption de l'énergie d'un rayonnement ionisant sur la matière.

En chimie des rayonnements, l'eau a été le solvant le plus étudié en raison de son application dans le domaine médical et celui de la production.

Le mécanisme général de la radiolyse débute par une décomposition des molécules d'eau en produits radicalaires et moléculaires et prend fin avec une restauration de l'équilibre

chimique global. Ce processus comporte quatre étapes principales dépendantes du type d'interaction entre les rayonnements et la matière : étape primaire (ou physique), étape pré-diffusionnelle, étape diffusionnelle et étape homogène. La figure 10 résume le mécanisme réactionnel de la radiolyse de l'eau.

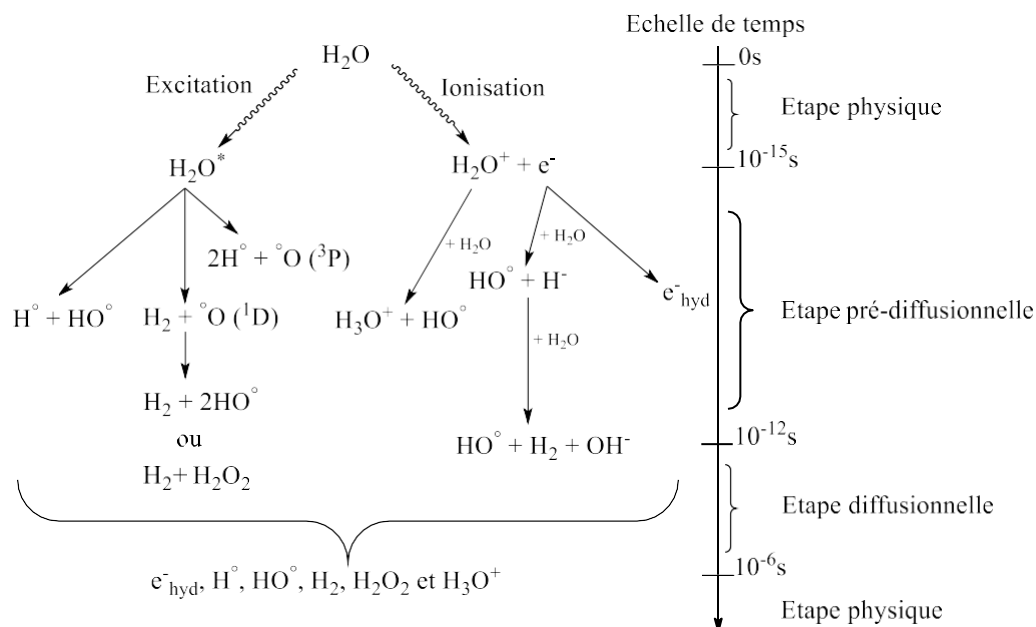


Figure 10 : Mécanisme général de la radiolyse de l'eau (Buxton, 2003 ; Le Caër, 2011)

b. Rendement radiolytique

La radiolyse de l'eau engendre l'apparition de différentes espèces radicalaires et moléculaires ($H^\bullet$, $HO^\bullet$, e^-_{hyd} , H_2 , H_2O_2 , H_3O^+ et OH^-). Dans le but de quantifier la formation de ces espèces en fonction de l'énergie déposée, on calcule le rendement radiolytique $Gt(x)$ qui représente le nombre de molécules disparues ou formées par unité d'énergie déposée à la suite du passage de l'onde ionisante dans le milieu étudié. A l'instant t , il est déterminé via l'équation suivante

$$Gt(x) = \frac{[X]_t}{\dot{\rho} * D}$$

Où :

- $[X]_t$: la concentration de l'espèce X (en mol.L^{-1}) à l'instant t
- ρ : la masse volumique du système irradié (en kg.L^{-1})
- D : la dose absorbée par le système (en J.kg^{-1} ou Gy).

Ce rendement $Gt(x)$ est un paramètre fondamental dans le domaine de la chimie sous rayonnement. Dans le système international, il est exprimé en mol.J^{-1} . Il existe également

une ancienne unité qui s'exprime en molécules formées pour 100eV. La conversion entre les deux unités se fait en appliquant la formule suivante.

$$1 \text{ molécule (100eV)}^{-1} = 1,036 \cdot 10^{-7} \text{ mol.J}^{-1}$$

Trois types de rendements radiolytiques existent dépendant du temps t considéré: $G^*(X)$, $g(X)$ et $G(X)$. Les deux premiers rendements sont difficiles à mesurer à cause de la durée courte durant laquelle ces espèces sont produites.

i. Rendements radiolytiques initiaux : $G^*(X)$

Ils représentent les rendements radiolytiques des espèces produites à la fin de l'étape pré-diffusionnelle ou étape physico-chimique c'est-à-dire une picoseconde après le passage du rayonnement ionisant.

ii. Rendements radiolytiques primaires : $g(X)$

Les rendements radiolytiques primaires représentent les rendements des espèces radicalaires et moléculaires issues de la radiolyse de l'eau et qui ont échappé aux réactions dans les grappes, 200 nanosecondes après le passage du rayonnement ionisant. Ces espèces sont réparties de façon homogène au sein du volume réactionnel mais aucune réaction avec le soluté présent ne s'est déroulée. De ce fait, ces rendements proviennent seulement de l'action directe du rayonnement ionisant et non pas de la chimie initiée par les radicaux libres créés par le rayonnement.

iii. Rendements radiolytiques globaux ou apparents : $G(X)$

Ces rendements radiolytiques sont déterminés à des temps relativement longs (quelques minutes) par rapport aux rendements $G^*(X)$ et $g(X)$. Ils correspondent principalement aux rendements des espèces formées en radiolyse stationnaire.

Le tableau suivant résume quelques rendements radiolytiques primaires des espèces formées lors de la radiolyse de l'eau en milieu neutre, à température ambiante et sous rayonnement γ .

Tableau 9 : Rendements radiolytiques primaires de la radiolyse de l'eau (milieu neutre) et sous rayonnement γ (Elliot et al., 2008)

Espèce chimique	e^-_{hyd}	$\text{HO}^\bullet$	$\text{H}^\bullet$	H_2O_2	$\text{HO}_2^\bullet$	H_2
Rendement radiolytique ($10^{-7} \text{ mol.J}^{-1}$)	2,76	2,77	0,57	0,75	0	0,47

Ce tableau nous montre que les deux espèces majoritairement présentes sont le radical hydroxyle ($\text{HO}^\bullet$) et l'électron hydraté (e_{hyd}^-). Le premier est un agent oxydant très puissant, tandis que le second constitue un réducteur extrêmement efficace. En conséquence, il est raisonnable de conclure que la majorité des molécules, qu'elles soient organiques ou inorganiques, présentes en solution seront susceptibles d'être affectées par la radiolyse de l'eau.

c. L'influence du pH sur le mécanisme de la radiolyse de l'eau

Selon les valeurs de pH, les espèces présentes en solution après radiolyse varient parce que leurs propriétés chimiques et physiques sont affectées comme la réactivité et la constante de diffusion (figure 11). Draganic et al. (1971) ont observé des changements au niveau de l'abondance relative des radicaux dans les grappes et leurs réactivités en milieu neutre.

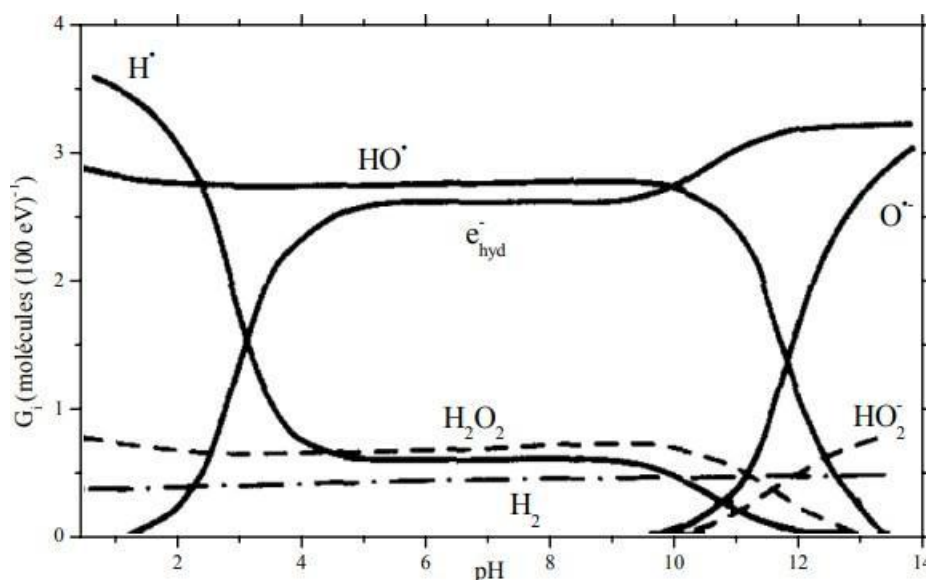


Figure 11 : Variation des rendements radiolytiques des espèces issues de la radiolyse de l'eau en fonction du pH du milieu (Getoff, 1996)

Plusieurs chercheurs ont investigué l'influence du pH sur les rendements radiolytiques (Czapski, 1968 ; Hayon, 1968). En milieu basique, des controverses sur les résultats ont été observées contrairement à un milieu acide. Ces différences peuvent être expliquées par l'absence de données sur les constantes de vitesse des réactions où l'espèce $\text{O}^{\bullet-}$ intervient (Buxton en 1968).

En milieu très basique ($\text{pH} > 12$), une augmentation des rendements radiolytiques des deux espèces e_{hyd}^- et $\text{O}^{\bullet-}$ est observée simultanément avec une baisse des rendements radiolytiques des radicaux $\text{OH}^\bullet$ et $\text{H}^\bullet$. Par ailleurs, avec l'augmentation du pH, le radical $\text{H}^\bullet$

se transforme en électron hydraté (e^-_{hyd}), ce qui entraîne une légère diminution de la concentration en H_2O_2 . A partir de $\text{pH} = 10$, l'espèce HO_2^- apparaît et augmente progressivement. Dans un milieu acide ($\text{pH} < 3$), les protons H^+ réagissent avec les électrons hydratés dans les grappes et donnent les radicaux $\text{H}^\bullet$. Par conséquent, lors de la 4^{ème} étape de la radiolyse de l'eau (étape homogène), seules les espèces $\text{H}^\bullet$ et $\text{HO}^\bullet$ sont présentes dans ces conditions puisque les H^+ se mêlent à ceux provenant de l'acidité de la solution.

Entre $\text{pH} 3$ et 12 , les rendements radiolytiques des différentes espèces restent plus ou moins constants inversement aux pH extrêmes. Pour conclure, le tableau suivant présente les espèces majoritairement présentes à chaque intervalle de pH .

Tableau 10 : Les espèces majoritaires issues de la radiolyse de l'eau en fonction du pH

$\text{pH} < 3$	$3 < \text{pH} < 12$	$\text{pH} > 12$
$\text{H}^\bullet - \text{HO}^\bullet$	$\text{HO}^\bullet - e^-_{\text{hyd}}$	$e^-_{\text{hyd}} - \text{O}^\bullet - \text{HO}_2^-$

I.2.5 La radiolyse du PVC en solution

L'irradiation ionisante est une méthode de stérilisation des plastiques utilisée pour les emballages des produits pharmaceutiques et alimentaires. En plus de la stérilisation, des études ont montré que ces rayonnements peuvent provoquer des modifications chimiques et physiques de ces plastiques. De plus, elles sont susceptibles de faciliter le relâchement des additifs (Saillenfait et al., 2005 ; Krauskopf, 1973) incorporés dans ces polymères. C'est pour cette raison qu'une attention particulière est portée à la radiolyse en solution afin d'analyser les différents produits relâchés.

Deux groupes de chercheurs (Buchalla et al., 1999 ; Demertzis et al., 1999) ont étudié l'effet de l'irradiation du PVC industriel sur la génération de produits lixiviables. Buchalla et al. (1999) ont pu identifier le 2-éthyl-1-hexanol avec des concentrations importantes comprises entre 100 et 1000 ppm. Ils ont également détecté d'autres produits mais en concentration moins importante comme l'octane, le 1-octène, le 2-éthylhexylacétate et le 1-octanol. Étant donné que ces molécules ne font pas partie de la composition initiale du plastique, ils ont expliqué leur formation par la dégradation des additifs contenus dans le PVC étudié. Demertzis et al. (1999) ont aussi étudié la radiolyse du PVC industriel en solution. Différents produits ont été identifiés principalement les n-alcanes, les acides, les esters d'éthyle et le 2-propyl-1-pentanol avec des concentrations de l'ordre de 300 ppm.

Ces molécules sont issues des additifs présents dans ce PVC. Ces résultats ont mis en évidence que la quasi-totalité des produits relâchés provient des additifs et ce phénomène dépend fortement du type de polymère et de la concentration d'additif présente. Colombani (2007), qui s'intéresse au comportement du PVC industriel et du PVC pur dépourvu d'additifs confirme ces observations. Cette étude a conclu que l'essentiel de la matière organique relâchée provient exclusivement des additifs organiques contenus dans le PVC industriel étudié ou bien des produits de dégradation de ces additifs soit par radiolyse soit par hydrolyse. Elle a aussi investigué l'influence de divers paramètres comme la température, la nature de la solution et la dose d'irradiation, sur la cinétique de relâchement de la matière organique. En effet, ces études ont montré que l'augmentation de la température entraîne une augmentation de la quantité de matière organique émise. Deux hypothèses ont été proposées pour expliquer ce phénomène : i) le relâchement de la matière organique est de type diffusionnel et donc sensible à la température ; ii) les réactions d'hydrolyse basique qui représentent l'essentiel des mécanismes d'émission de la matière organique sont favorisées par l'augmentation de la température. De plus, elle a montré que le relâchement de la matière organique dans un milieu basique est deux fois plus important que dans un milieu neutre. Ces résultats sont attendus puisque la majorité de la matière organique relâchée est composée par des molécules contenant des esters. L'hydrolyse de ces derniers est plus favorable en présence d'ions hydroxydes. D'autre part, Colombani a observé une diminution des quantités de carbone organique en augmentant les doses d'irradiation de 18 à 26 MGy. Ces résultats ont été justifiés par le fait que le PVC irradié subit des réticulations qui engendrent une densification au niveau du réseau polymérique limitant ainsi la diffusion des composés dans la solution. Enfin, des analyses par HPLC-UV et chromatographie ionique ont été réalisées afin d'identifier ces différentes molécules en solution. Elles ont révélé la présence de phénol, de phtalate de di-n-butyle, de 2-éthylhexyl diphényl phosphate et d'acide phtalique.

Enfin, d'autres études se sont intéressées à l'identification de ces molécules hydrosolubles dans des conditions proches de celle de Colombani. Ces chercheurs ont travaillé avec différents PVC industriels et ont détecté la présence de divers composés dans leurs solutions de dégradation comme l'acide formique, l'acide acétique, l'acide oxalique, l'acide glutarique, l'acide phtalique (CEA, 2014) et des phénols (Baston et al., 2017).

Le tableau 11 résume la majorité des molécules identifiées provenant de la radiolyse du PVC en solution.

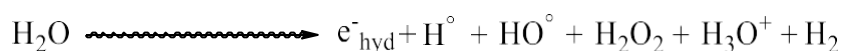
Tableau 11 : Molécules relâchées suite à la radiolyse du PVC en solution

	PVC Pur	PVC industriel	Références
Acides carboxyliques			
Acide formique	x	x	(CEA, 2014)
Acide acétique	x	x	
Acide oxalique	x	x	
Acide glutarique	x	x	
Acide phtalique	-	x	(CEA, 2014 ; Colombani, 2007)
Acide benzoïque	-	x	(Dawson, 2013)
Acide hexanoïque	-	x	
Acide nonanoïque	-	x	
Acide méthylpentanoïque	-	x	
Acide hydroxybenzoïque	-	x	
Acide hydroxybutanoïque	-	x	
Alcools			
1-octanol	-	x	(Buchalla et al., 1999)
2-éthyl-1-hexanol	-	x	
2-propyl-1-pentanol	-	x	(Demertzis, 1999)
2-méthoxyméthylethoxypropanol	-	x	(Dawson, 2013)
Phénol	-	x	(Colombani, 2007 ; Baston, 2017)
Isopropylphénol	-	x	(Baston et al., 2017)
2-(1-méthylethyl)phénol	-	x	
3-(1-méthylethyl)phénol	-	x	
4-(1-méthylethyl)phénol	-	x	
4,4’-(1-méthylethyldiene)bispénol	-	x	
Alcanes et alcènes			
Octane	-	x	(Buchalla et al., 1999)
1-octène	-	x	
n-alcanes	-	x	(Demertzis, 1999)
Esters et lactones			
2-ethylhexyldiphenyl phosphate	-	x	(Colombani et al., 2009)
Phtalate de di-n-butyle	-	x	
Isobenzofuranone	-	x	(Dawson, 2013)
Diethoxy acide acétique ethylester	-	x	(Demertzis, 1999)
Nonanoic acid ethylester	-	x	
N-alcane acid ethylester	-	x	
Acétates			
2-éthylhexylacétate	-	x	(Buchalla et al., 1999)
3-méthylheptyl acétate	-	x	(Demertzis, 1999)
Cétones			
4-hydroxy-4-méthyl-2-pentanone	-	x	(Demertzis, 1999)
5-hexen-2-one	-	x	
1-ethoxy-2-heptanone	-	x	

I.2.6 La radiolyse du PE en solution

Nous n'avons pas trouvé d'articles traitant ce sujet et citant les mécanismes et les molécules de dégradation. En conséquence, nous avons choisi de développer notre bibliographie sur des molécules dont la structure chimique est voisine de celle du polyéthylène. Pour ce faire, une étude sur la radiolyse en solution d'alcanes de faibles poids moléculaires et qui ont le même type de liaison chimique sera exposée.

Afin d'illustrer les différents mécanismes responsables de la dégradation des alcanes en solution, il faut s'intéresser en premier aux réactions induites par les espèces formées à la suite de la radiolyse de l'eau qui sont responsables des processus fondamentaux de la dégradation. En effet, ces espèces et spécialement les espèces radicalaires ont une réactivité particulière vis-à-vis les chaînes carbonées. Dans la partie suivante, la mise en évidence du rôle des principales espèces impliquées dans les mécanismes de dégradation nécessite tout d'abord de rappeler la réaction générale de la radiolyse de l'eau, quel que soit le pH.



La réaction entre un alcane et le radical hydroxyle mène à la création d'un radical alkyle via la voie R₁ (figure 12). En effet, un arrachement d'un atome d'hydrogène de l'alcane est effectué résultant ainsi la formation du radical alkyle et d'une molécule d'eau.

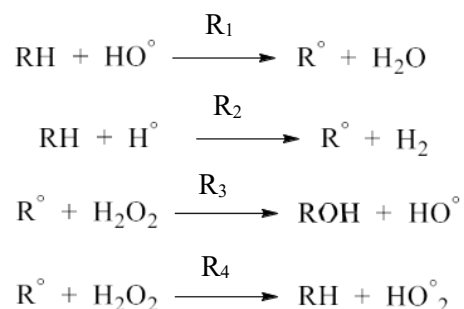


Figure 12 : Réactions impliquant des radicaux libres

Les études sur des alcanes du méthane au n-octane ont été menées (Hart et al., 1964 ; Stevens et al., 1972), et ont montré que plus le nombre d'atome de carbone composant la molécule est élevé, plus la constante de vitesse est importante. Elles montrent également que plus la chaîne aliphatique est longue, plus le radical alkyle produit sera stabilisé par les groupements méthylènes proches et donc les atomes d'hydrogène sont plus labiles. En présence du radical hydrogène H[•], le même mécanisme que celui du radical hydroxyle va se produire en libérant du dihydrogène.

Des observations similaires à celles du radical $\text{OH}^\bullet$ peuvent être notées du point de vue de la stabilité des radicaux et leurs constantes de vitesse de formation qui augmentent avec le nombre de carbones dans la chaîne polymérique.

A notre connaissance, aucun mécanisme réactionnel n'a été déterminé jusqu'à aujourd'hui entre l'électron hydraté et les alcanes.

Le peroxyde d'hydrogène est une espèce créée lors de la radiolyse de l'eau comme elle peut apparaître à la suite de la recombinaison des radicaux hydroxyles entre eux. Elle n'agit pas ou peu sur le polyéthylène dans des conditions normales ; d'ailleurs elle est généralement stockée dans des conteneurs en polyéthylène. Cependant, en conditions de radiolyse, la présence des radicaux alkyles avec l'espèce H_2O_2 engendre la génération de nouvelles fonctions chimiques. Dans la littérature, des observations contradictoires par rapport au mécanisme réactionnel sont décrites. Certains montrent que des alcools vont être formés à la suite d'une réaction entre les radicaux formés suite à la radiolyse et le peroxyde d'hydrogène via la voie R_3 . D'autres estiment plutôt qu'un arrachement d'hydrogène va se faire via la voie R_4 (Figure 12).

En présence d'oxygène, ces radicaux primaires produits par suite de la radiolyse vont se transformer en radicaux peroxydes. L'oxygène joue alors un rôle important sur les divers mécanismes déjà présentés. En effet, la réaction R_2 va être inhibée puisque l'hydrogène atomique va réagir plutôt avec le hydroperoxyde formé au cours de la radiolyse de l'eau. De plus, vu la rapidité de la réaction entre l'oxygène et l'électron hydraté, les réactions entre l'électron hydraté et les alcanes deviennent moins fréquentes.

Les mécanismes de radiolyse des alcanes en solution, que nous venons de décrire, restent des modèles pour nous aider à mieux comprendre le phénomène de la radiolyse du PE en solution. Quelques travaux (Kacarevi et al., 2004 ; Matsui et al., 2002 ; Suljovrujic et al., 2001) s'intéressant à ce phénomène, confirment qu'une diffusion des espèces oxygénées dans le polymère se réalise en créant des fonctions carbonyles. Ces fonctions correspondent essentiellement à la formation des cétones, esters et acides. Ils observent de même la génération des doubles liaisons ainsi que des réticulations sur la chaîne polymérique du PE. À la suite de ces changements, de nouvelles molécules sont libérées en solutions et sont groupées dans le tableau suivant.

Tableau 12 : Molécules relâchées à la suite de la radiolyse du PE en solution

	PE		Références
	Ions	γ -irradiation	
Acide formique	x	-	(CEA, 2014)
Acide acétique	x	-	
Acide oxalique	x	-	
Acide glutarique	x	-	
Acide Adipique	x	-	
1,3-di-tert-butylbenzene	-	x	(Demertzis, 1999)
Oligomère	-	x	
Acide butanoïque vinylester	-	x	
2-furanmethanol	-	x	
Acide amide	-	x	
Oxidized Irgafos 168 or Irganox	-	x	
1,3-di-tert-butylbenzene	-	x	
2,4-di-tert-butylphenol	-	x	
4-(α,α -dimethylbenzyl)phénol	-	x	
Érucamide	-	x	

I.3 La radiolyse des plastiques à sec

Dans le cadre du stockage de déchets radioactif en formation géologique, les déchets contiendront des objets en PVC et en PE notamment sous forme de gaines, câbles, films, tuyauteries ou emballages plastiques. Durant la première phase du stockage, le polymère va subir une première dégradation due à l'émission des rayonnements ionisants des radionucléides présents dans les colis. Ces rayonnements sont dits ionisants car ils possèdent une énergie suffisante pour ioniser les atomes ou les molécules et engendrent des excitations électroniques et/ou des ionisations au sein de la chaîne polymérique. Ils entraînent la rupture des liaisons chimiques et la création d'espèces radicalaires. Les rayonnements ionisants sont soit des photons (photons X et γ) soit des particules neutres ou chargées (neutrons, électrons et ions). Ces plastiques vont alors subir une dégradation due à sa radiolyse par ces radionucléides. Ces dégradations peuvent générer le relâchement de molécules organiques venant de la dégradation de ces plastiques et entraîner la production des gaz tels que le chlorure d'hydrogène HCl et le dihydrogène (Chantreux, 2021).

D'une façon générale, en fonction de leur résistance aux rayonnements ionisants, les polymères peuvent être divisés en trois catégories (Spadaro et al., 2017) :

- Les polymères très sensibles aux rayonnements ionisants. Ils ont une structure moléculaire contenant des liaisons susceptibles d'être modifiées ou rompues même à faibles doses : le PVC, les polysulphones (PSU) ou des polyéthers.

- Les polymères moyennement résistants aux rayonnements ionisants : les polyoléfinés, les polyamides et les polyesters aliphatiques.
- Les polymères ayant une forte résistance aux rayonnements ionisants même à des doses importantes allant jusqu'à 1 MGy. Ils se caractérisent par la présence de cycles aromatiques dans leurs structures chimiques. On nomme les polyimides, les éthers ou cétones polyphényl, les polyamides aromatiques, les polysulphones, les résines époxy, le polyéthylène téréphtalate.

En fonction des classes de polymères, la radiolyse induit plusieurs phénomènes qui résultent de la coupure de la chaîne polymérique et/ou de sa réticulation, la formation des insaturations ou des gaz de radiolyse. En effet, quand un rayonnement gamma cède son énergie au polymère, ce dernier passe dans un état excité et une scission de sa chaîne polymérique s'opère en coupant des liaisons covalentes entre les atomes. Les études divergent en ce qui concerne l'énergie suffisante pour rompre ces liaisons. Selon Chapiro (1988), l'énergie incidente doit être supérieure à celle de la liaison rencontrée dans la molécule organique. Néanmoins, Partridge (1970) montre qu'en dépit de la faible énergie de la liaison C-C par rapport à la liaison C-H, cette dernière se coupe préférentiellement. En effet, le transfert de l'énergie le long de la chaîne polymérique favorise la scission de la liaison C-H où se localise l'excitation. Cette observation est confirmée par l'étude de Ungar (1981), qui a montré que seulement un tiers des excitations a eu lieu sur les liaisons C-C pour des alcanes de longue chaîne. Tous ces phénomènes conduisent à la formation des radicaux. La structure chimique ainsi que le rendement radiolytique de ces derniers dépendent surtout de la structure du polymère. Puis, une fois formés, tout dépend de leur réactivité : ils vont soit rester à l'intérieur de la chaîne du polymère soit ils vont se recombiner et/ou réagir avec le polymère afin de produire des composés plus stables. Quand deux radicaux forment une liaison covalente l'un avec l'autre, on parle d'une réticulation. Elle peut avoir lieu entre deux parties de chaînes (Réticulation H) ou entre l'extrémité d'une chaîne avec une partie d'une autre chaîne (Réticulation Y) (figure 13).

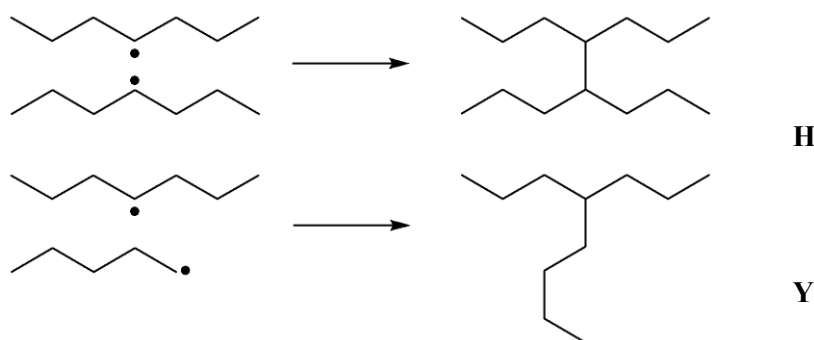


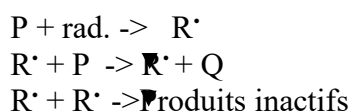
Figure 13 : Différents types de recombinaisons radicalaires

Un autre mécanisme peut avoir lieu au moment de la radiolyse des polymères : la formation des insaturations. Elles proviennent principalement d'une réaction d'un radical hydrogène sur un hydrogène intramoléculaire.

I.3.1 Mécanisme générale de dégradation du PVC

Le PVC a une large application dans le domaine médical. Les dispositifs médicaux nécessitent une stérilisation pour garantir l'absence de micro-organismes. C'est dans ce contexte médical que les premières études de l'effet de la radiolyse sur le PVC ont commencé. En effet, l'utilisation des rayonnements ionisants est une méthode internationale utilisée, vue son efficacité et sa praticabilité pour assainir les dispositifs. L'exposition à ces rayonnements peut introduire des modifications au niveau de la structure moléculaire du PVC engendrant ainsi des altérations consécutives de ses propriétés mécaniques, physiques et chimiques. Plusieurs travaux ont mis en évidence des changements sur la structure interne des polymères traduites par des coupures de chaînes et/ou des réticulations avec comme conséquence la production de gaz, la formation des insaturations et de produits d'oxydation (Gaylord and Adler, 1963 ; Miller, 1959 ; Salovey and Luongo, 1970 ; Zahran et al., 1985).

Ce phénomène de dégradation est un processus radicalaire impliquant trois phases : une phase d'amorçage, une phase de propagation et une phase de terminaison (Audouin et al., 2012 ; Bolland and Gee, 1945).



Avec :

P : Polymère
 R[•] : Radical
 rad. : Irradiation
 Q : Produits de propagation

La première interaction entre le polymère et les rayons gamma engendre l'excitation de la

molécule. En effet, un électron déjà lié à l'atome va être éjecté et le photon recule avec une énergie inférieure à son énergie initiale. La molécule excitée va former par la suite des radicaux en rompant les liaisons chimiques. Le PVC possède quatre liaisons chimiques dont l'énergie de chacune est indiquée ci-dessous (Colombani, 2007) :

Liaison C-H (CH ₂)	-----	Energie de liaison : 398 kJ/mol
Liaison C-H (CHCl)	-----	Energie de liaison : 360 kJ/mol
Liaison C-Cl	-----	Energie de liaison : 339 kJ/mol
Liaison C-C	-----	Energie de liaison : 348 kJ/mol

La liaison susceptible d'être rompue en premier est la liaison avec l'énergie la plus faible. Dans le cas du PVC, c'est la liaison carbone-chlore (C-Cl). Cela conduit à la formation d'un radical chlore Cl[•] et un macro-radical de PVC (A) (figure 14). Plusieurs études ont pu confirmer que cette coupure est homolytique en mettant en évidence la production de HCl et d'ions chlorures en solution (Boughattas, 2014 ; Dodi, 2008)

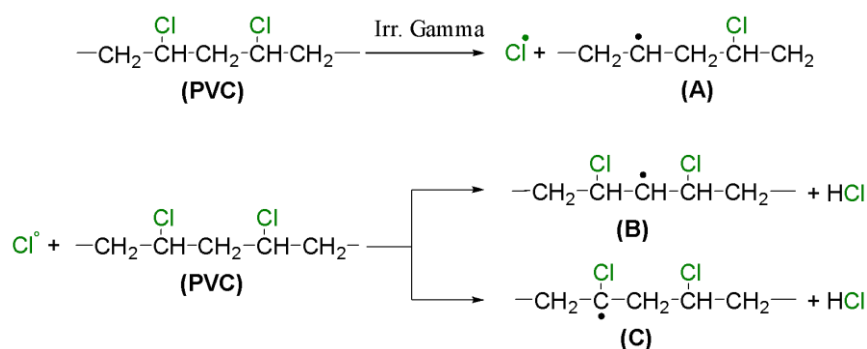


Figure 14 : Les interactions initiales de l'irradiation gamma avec le polymère PVC

Ensuite, le Cl[•] formé va attaquer la chaîne polymère pour arracher un radical hydrogène et produire une molécule de HCl. Deux types de protons sont disponibles : le proton méthylénique et le proton du groupement chloré. En conséquence, deux produits vont probablement se produire (B) et (C) avec des rendements différents (Lawton and Balwit, 1961 ; Winkler, 1959). La formation du produit (B) est majoritaire (Miller, 1959).

Ces trois radicaux (A), (B) et (C) vont être formés en conditions inertes et oxydantes. En revanche, la suite du mécanisme ainsi que les mécanismes mis en jeu et les produits générés vont être dépendants de l'environnement de la radiolyse : l'absence ou la présence de l'oxygène (Colombani et al., 2007 ; Rivaton et al., 2005, 2004 ; Chapiro, 1988). Dans la partie suivante les différents mécanismes de dégradation en conditions inertes et oxydantes vont être détaillés.

a. Dégradation du PVC par radiolyse en conditions inertes

Le radical (B) précédemment formé est une structure instable (Miller, 1959 ; Winkler, 1959).

La présence d'un atome de chlore en position β d'une double liaison entraîne le départ du chlore et la formation d'une double liaison. Le radical $\text{Cl}^\bullet$ produit va capter un hydrogène méthylénique à côté de la double liaison pour former la molécule (B1) et du HCl . Cette étape (B à B1) se répète et conduit à la formation d'un radical polyenyl comme représenté dans la figure 15 (Endo, 2002 ; Wang et al., 1999 ; Chapiro et al., 1964). Un tel mécanisme est valide sous condition de la régularité de la séquence et il sera suspendu en présence des imperfections au niveau du polymère (doubles liaisons, défauts d'enchaînement et

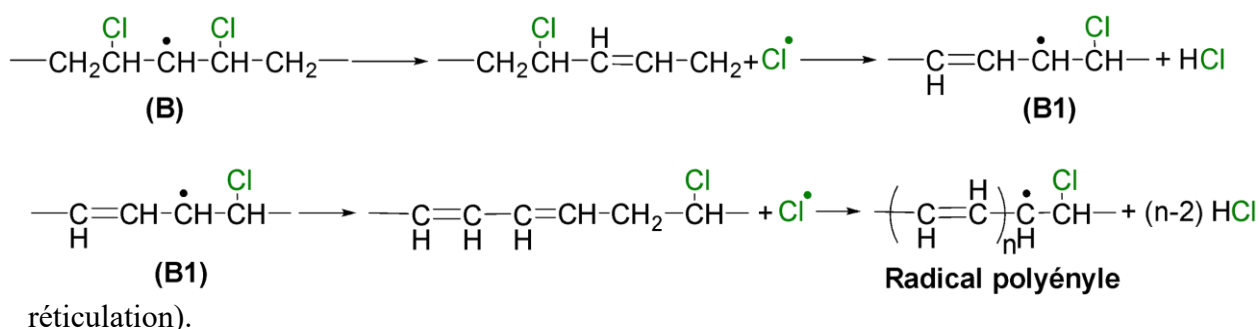


Figure 15 : Mécanismes de dégradation du PVC par radiolyse en conditions inertes

L'étape finale de ce processus est la réticulation. Ce phénomène se produit entre les macro-radicaux formés ou bien un macro-radical et une double liaison qui vont se combiner les uns avec les autres pour donner une structure réticulée (figure 16) . Cette structure est un produit inactif.

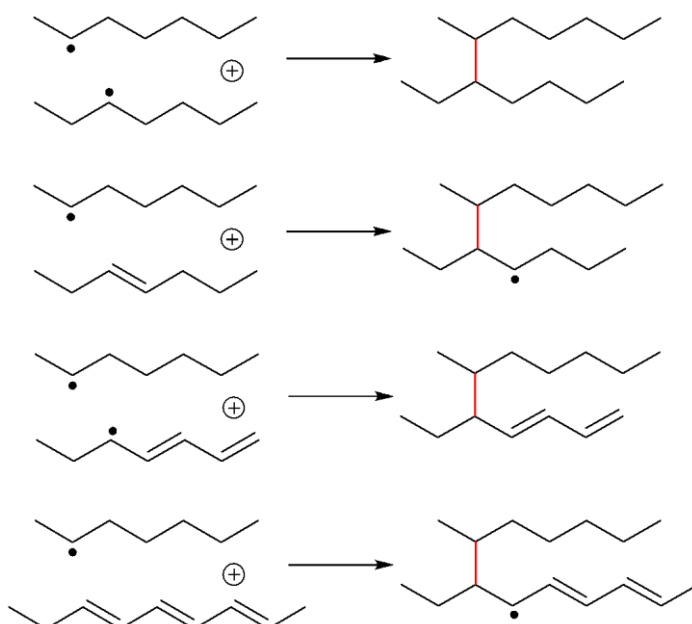


Figure 16 : Réactions de réticulation (Salovey et al., 1972 ; Ohnishi et al., 1963)

En résumé, les produits majoritairement produits lors de la radiolyse du PVC en absence d'oxygène sont des composés contenant des insaturations. Plusieurs études ont pu détecter leur présence par spectroscopie infra-rouge en identifiant des bandes dans la zone comprise entre 1650 et 1550 cm^{-1} (Gardette and Lemaire, 1991 ; Gardette et al., 1989). D'autres chercheurs ont mis en évidence leur formation par spectrophotométrie UV (Gardette and Lemaire, 1991 ; Phillips and Phillips, 1969). En 2007, Colombani a repéré un signal caractéristique par RMN ^{13}C solide des atomes de carbone sp^2 mis en jeu dans les séquences polyéniques.

b. Dégradation du PVC par radiolyse en conditions oxydantes

L'oxygène a un état fondamental dit « état triplet ». En effet la molécule d'oxygène possède deux électrons non appariés comme présenté dans la figure 17 (Audouin et al., 2012).



Figure 17 : État fondamental de l'oxygène moléculaire

La présence de l'oxygène au cours de l'irradiation du PVC induit un processus de radio-oxydation et en conséquence entraîne la formation de nouveaux produits de dégradation par des mécanismes divers. En effet, les radicaux alkyles formés par radiolyse vont réagir avec l'oxygène présent dans le milieu et de nouveaux radicaux seront formés, ce qui résulte à de différentes réactions de terminaisons.

Les radicaux libres (A), (B) et (C) précédemment formés vont se combiner rapidement avec l'oxygène pour créer des liaisons covalentes (Chapiro, 1995 ; Rakita et al., 1984 ; Decker, 1976). Cette réaction provoque la formation de trois radicaux peroxydes et la génération d'un $\text{POO}\cdot$: les deux produits (A') et (B') sont des peroxydes secondaires et le (C') est un peroxyde tertiaire (figure 18).

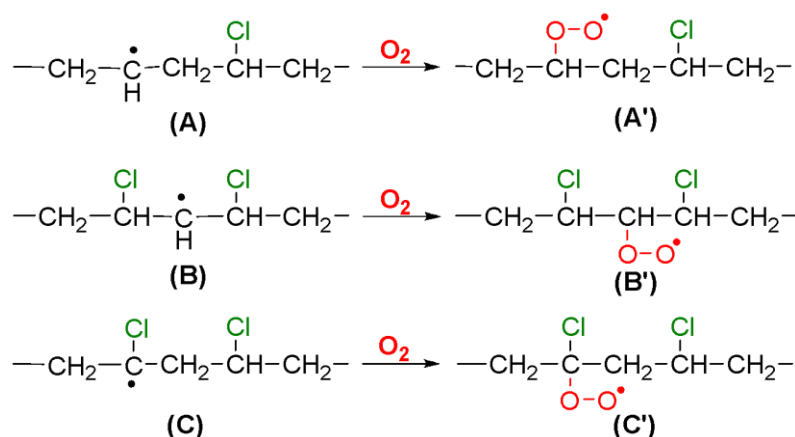


Figure 18 : Réaction d'addition d' O_2 sur les 3 radicaux avec la réaction générale $\text{POO}\cdot$

Les radicaux $\text{POO}^\bullet$ sont moins actifs que les radicaux $\text{P}^\bullet$. Cependant, ils peuvent arracher des atomes d'hydrogène labiles d'une macromolécule adjacente (figure 19). Ces radicaux réagissent préférentiellement avec un proton tertiaire ce qui conduit à la production des hydroperoxydes POOH (X), (Y) et (Z) et la reformation du radical (C) (Decker, 1976).

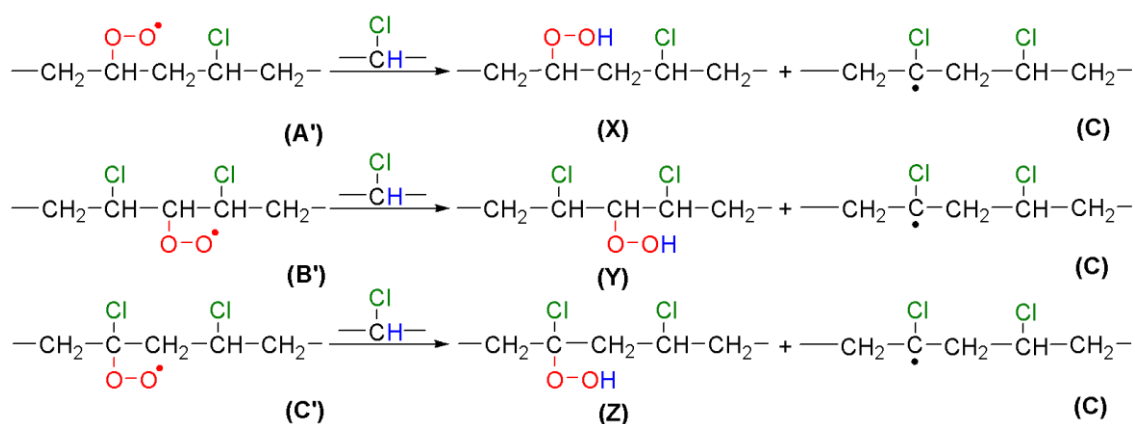


Figure 19 : Formation des hydroperoxydes POOH via l'attaque d'un proton tertiaire

Rakita et al. (1984) ont pu montrer que la réaction avec le proton secondaire est aussi possible (figure 20).

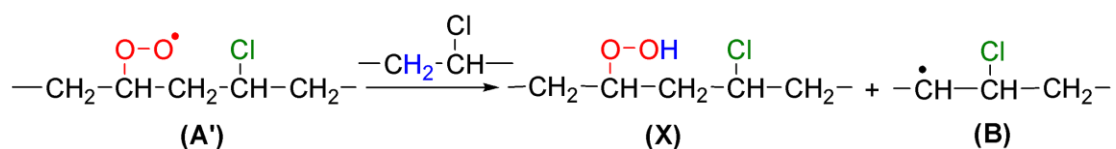


Figure 20 : Formation des hydroperoxydes POOH via l'attaque d'un proton secondaire

Les trois hydroperoxydes POOH formés sont des molécules assez stables à température ambiante donc leur décomposition est difficilement observable. Ils sont considérés comme des produits finaux de la dégradation du PVC.

Une autre voie réactionnelle possible pour les deux peroxydes secondaires (A') et (B') est l'auto-réaction biomoléculaire terminale qui conduit à la formation des cétones et des alcools secondaires et la régénération de l'oxygène (figure 21 ; Russel, 1957). Les alcools et les cétones formés sont des produits stables donc ils sont des produits finaux.

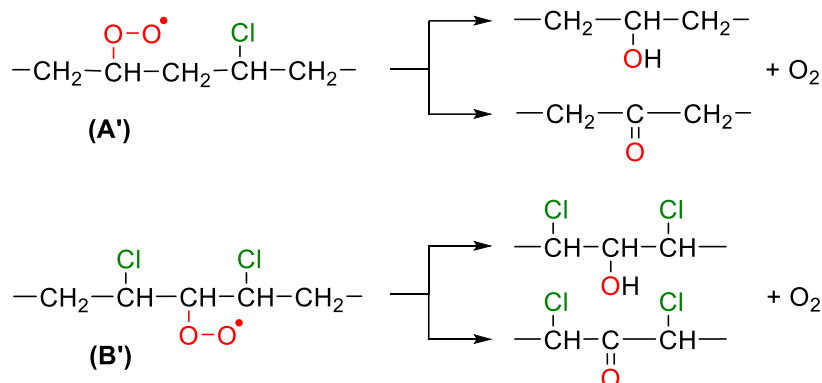


Figure 21 : Formation des alcools et des cétones à partir des peroxydes (A') et (B')

En plus de la production des hydroperoxydes POOH, les peroxydes tertiaires (C') peuvent former des peroxydes de dialcyle POOP en renouvelant de l'oxygène (figure 22). Cette réaction n'a pas été décrite dans la littérature pour les hydroperoxydes (A') et (B').

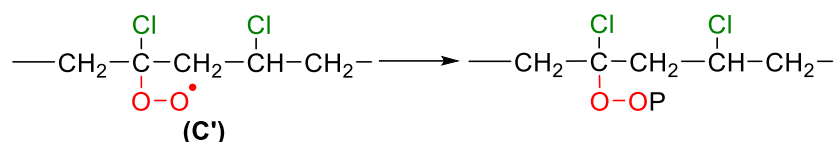


Figure 22 : Formation du peroxyde de dialcyle POOP

La recombinaison des radicaux peroxydes (C') conduit à la formation des radicaux alcoxydes (C'') (figure 23). Le radical tertiaire (C'') peut capter un hydrogène du polymère pour donner un alcool et régénérer les radicaux (B') et (C') (voie 1). Il peut également par rupture de la liaison C-Cl conduire à la formation de cétones et la libération d'un Cl[•]. Le radical Cl[•] formé conduit à la production de chlorure d'hydrogène par capture d'un hydrogène méthylénique et reformer les radicaux (B') et (C') (voie 2). Comme évoqué auparavant par Miller (1959) et Winkler (1959), le radical Cl[•] attaque principalement l'hydrogène méthylène pour former un alcyle secondaire, c'est-à-dire la formation du macro-radical (B') est majoritaire.

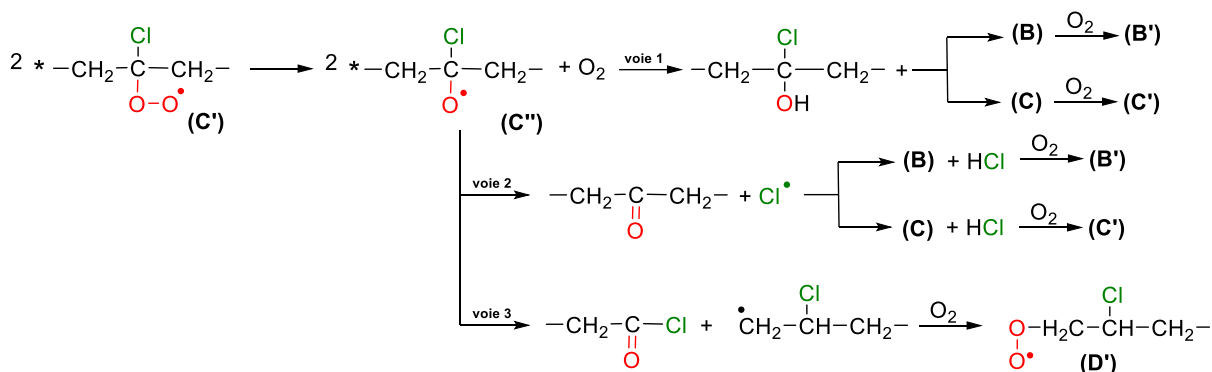


Figure 23 : Réactions possibles à partir du radical (C'') (Decker, 1976)

Un clivage C-C du radical alcoxy peut se produire et induire des phénomènes de scission de la chaîne du PVC avec la formation d'un groupement α -chlorocétone et d'un radical primaire qui peut réagir avec l'oxygène pour produire un radical peroxy primaire D' (voie 3). Ce radical formé va interagir principalement avec un autre radical PO et produit des cétones et des alcools avec régénération de l'oxygène (voie 5). Il peut aussi créer des hydroperoxydes et reformuler des radicaux tertiaires. La voie (5) est majoritaire car selon Decker (1976) le radical primaire est 10^3 à 10^4 fois plus réactif que le radical peroxyde tertiaire (figure 24).

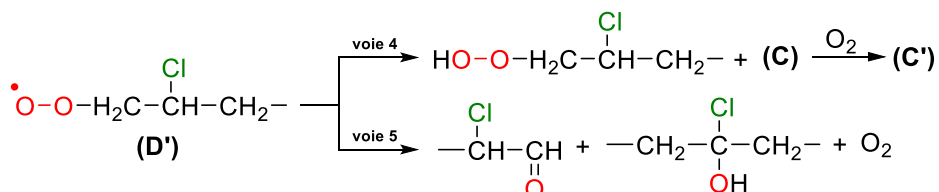


Figure 24 : Réactions possibles à partir du radical (D') (Decker, 1976)

Comme précédemment illustré dans la figure 18, selon Decker (1976), les deux radicaux peroxy secondaires (A') et (B') vont capter un atome d'hydrogène labile d'une chaîne adjacente et former un hydroperoxyde POOH (produit final selon Decker, 1976) et reformuler le radical (C), alors que d'autres auteurs (Rakita et al., 1984 ; Zahran et al., 1985 ; Colombani, 2007) révèlent la formation des radicaux alcoxyles (A'') et (B'') par dégradation radiolytique de (A') et (B') respectivement. Les réactions de propagation de ces différents radicaux alcoxyles entraînent la formation de produits de dégradation comme des aldéhydes, des alcools secondaires et des cétones (figure 25).

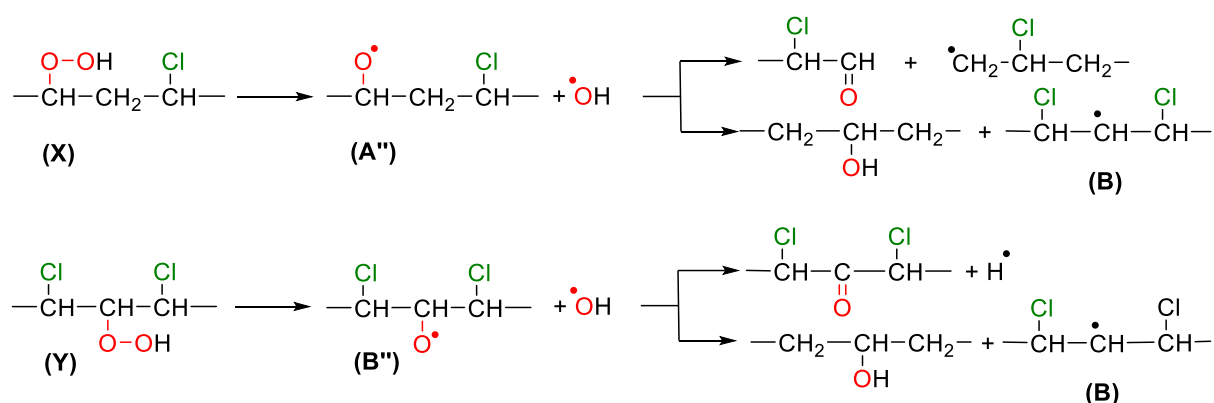


Figure 25 : Réactions possibles à partir des hydroperoxydes POOH

Le tableau 13 résume les principaux produits de dégradation issus de la radiolyse du PVC avec ou sans oxygène.

Tableau 13 : Principaux produits de dégradation par radiolyse du PVC

Conditions inertes	
Radical polyèneyle	$\left(\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C}=\text{C} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} \right)_n \cdot \text{C}-\text{CH}-$
Conditions oxydantes	
Radicaux	$\begin{array}{c} \text{O-O}^\bullet \\ \\ -\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2- \\ \quad \\ \text{Cl} \quad \text{Cl} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{Cl} \\ \quad \\ -\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_2- \\ \quad \\ \text{O-O}^\bullet \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{Cl} \\ \quad \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2- \\ \quad \\ \text{O-O}^\bullet \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{O}^\bullet \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \bullet\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2- \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \bullet\text{O}-\text{O}-\text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2- \end{array}$
POOH et POOP (Hydro peroxyde)	$\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{Cl} \\ \quad \\ -\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_2- \\ \quad \\ \text{O-OH} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{Cl} \\ \quad \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2- \\ \quad \\ \text{O-OH} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{Cl} \\ \quad \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2- \\ \quad \\ \text{O-OH} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{HO}-\text{O}-\text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2- \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ -\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2- \\ \quad \\ \text{O-OH} \end{array}$
Alcools	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{OH} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{Cl} \\ \quad \\ -\text{CH}-\text{C}-\text{CH}- \\ \quad \\ \text{OH} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{OH} \end{array}$
Cétones et Aldéhydes	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{O} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{Cl} \\ \quad \\ -\text{CH}-\text{C}-\text{CH}- \\ \quad \\ \text{O} \end{array}$ $\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{C}-\text{Cl} \\ \\ \text{O} \end{array}$

I.3.2 Production de gaz de radiolyse

a. Production de HCl

Comme présenté dans la partie précédente, l'irradiation du PVC entraîne la rupture de la liaison C-Cl et la formation des radicaux Cl[•]. Ces derniers vont attaquer la chaîne du polymère pour arracher des molécules d'hydrogène et produire du HCl (Chantreux, 2021 ; Colombani, 2007).

Le HCl présent dans l'atmosphère ou accumulé dans le polymère a une influence accélératrice sur la déshydrochloration (Decker, 1976). En effet, il peut catalyser facilement le mécanisme de la dégradation par décompression de la chaîne principale du PVC et générer une quantité plus importante du chlorure d'hydrogène. Étant donné la toxicité et la corrosivité de ce gaz, de nombreuses études se sont intéressées à sa quantification.

En 1981, Hegazy et al. ont étudié la dégradation par les radiations du poly (chlorure de vinyle). Cette étude a mis en évidence la production de différents gaz de radiolyse : HCl, H₂, CO₂, CO et CH₄. Ces auteurs ont constaté que le HCl est le principal produit volatil de dégradation du PVC sous irradiation. Cette conclusion est confirmée par d'autres chercheurs (Boughattas, 2014 ; Colombani, 2007 ; Arakawa et al., 1986 ; Lerke and Szymański, 1977 ; Miller, 1959).

Dans les deux parties précédentes, il a été montré que les conditions d'irradiation ont un effet majeur sur le mécanisme de la dégradation du PVC. La production de gaz est aussi influencée par différents paramètres : l'atmosphère, la température, la dose et la composition du polymère (pur ou industriel). Dans la partie suivante, une étude détaillée de l'effet de ces paramètres sur la dégradation du PVC sera menée.

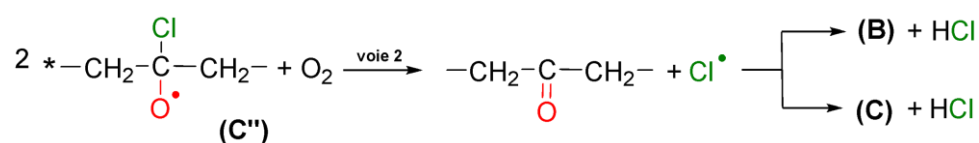
- Effet de l'atmosphère

Lors de l'irradiation du PVC en présence d'oxygène, deux phénomènes se produisent simultanément : la déshydrochloration et l'oxydation contrairement à la radiolyse dans des conditions inertes. Le tableau suivant récapitule les rendements radiochimiques de formation du chlorure d'hydrogène mesurés pour le PVC pur irradié à température ambiante en conditions inertes et oxydantes. Ces expériences sont réalisées sous rayonnements γ (⁶⁰Co).

Tableau 14 : Production du HCl par le PVC pur irradié à température ambiante

Dose (kGy)	Atmosphère	G _{HCl} (molécules/100ev)	Réf
10-100	Sous vide	12,8	(Decker, 1976)
	Sous O ₂	27	
100-4000	Sous vide	5,5	(Colombani 2007)
	Sous O ₂	18,6	
0-1000	Sous vide	7,7	(Arakawa et al. 1986)
	Sous O ₂	18	
0-200	Sous vide	6,8	(Hegazy 1981)
	Sous O ₂	15	
100-600	Sous vide	7,5	(Hegazy 1981)
	Sous O ₂	14,2	
10-1000	Sous vide	8,0	(Arakawa et al. 1986)
	Sous O ₂	19	

Les résultats présentés dans ce tableau révèlent l'effet majeur de l'oxygène sur le rendement radiochimique de formation du chlorure d'hydrogène. La quantité due HCl dégagée dans les conditions aérobies est presque deux fois plus importante par rapport aux conditions anaérobies (Arakawa et al., 1986 ; Decker, 1976). En effet, la présence d'oxygène entraîne de nouvelles voies réactionnelles qui engendrent une production supplémentaire de HCl. Les deux réactions responsables de cette augmentation sont présentées dans la figure 26.

**Figure 26 : Réactions responsables de la production de HCl en présence d'oxygène**

- Effet de la température

L'effet de la température sur le rendement radiolytique de production de HCl a été initialement étudié par Miller (1959). Il a mis en évidence que l'évolution de HCl dépend nettement de la température d'irradiation (figure 27). Dans cette étude, le polymère utilisé est un PVC dépourvu d'additifs et les expériences ont été réalisées dans des conditions inertes.

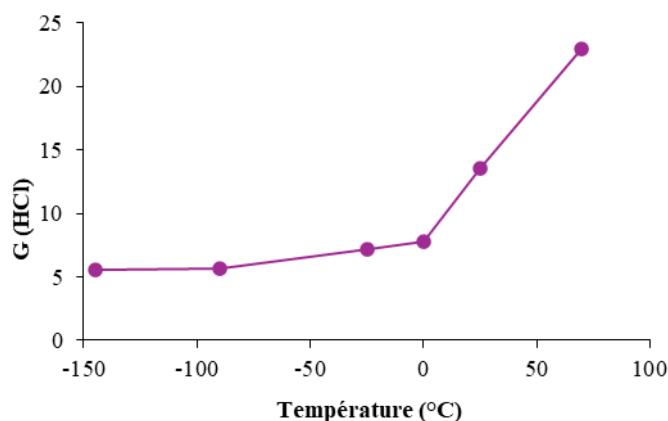


Figure 27 : Effet de la température sur le rendement radiolytique du HCl (Miller, 1959)

Une augmentation remarquable du rendement a été observée à partir de -30°C . En effet, pour une variation de température de -30 à 70°C , la production de HCl passe de 7,2 à 23 molécules/100eV. Ce phénomène est expliqué plus tard par Palma et al. (1970) qui ont constaté que, à des températures élevées, deux mécanismes de dégradation s'alternent : la dégradation par les rayonnements ionisants et la dégradation thermique. L'intervention de la dégradation thermique entraîne une production de HCl par des mécanismes semblables aux mécanismes de radiolyse.

A basse température, le rendement radiolytique de la production de HCl reste constant et égal à $G(\text{HCl}) = 6$ molécules/100eV. Ce rendement est dû au fait que le processus radicalaire est bloqué dès l'étape d'amorçage (Labad et al. 2013). En effet, la formation des trois radicaux (A), (B) et (C) est possible, cependant, les réactions de propagation ne seront pas forcément produites.

- Effet de la dose et de débit de dose

Quand les irradiations sont effectuées sous oxygène, le rendement radiolytique $G(\text{HCl})$ varie entre 14,2 et 27 molécules/100eV (tableau 14). Ces variations observées sont principalement dues aux différences des doses reçues et des débits de doses étudiés. En augmentant le débit de dose, on provoque une compétition entre deux phénomènes : la diffusion de l'oxygène à l'intérieur du polymère et la réaction de l'oxygène induite par le rayonnement. En effet, si la radiolyse se fait avec un débit de dose trop important, l'oxygène va rapidement réagir avant de pouvoir diffuser dans le matériau. En conséquence, la quantité de molécules d' O_2 va diminuer, et la radiolyse va se réaliser plutôt en conditions inertes au cœur du polymère et en conditions oxydantes à sa surface. Ceci va conduire à une diminution du rendement radiolytique de la production de HCl. Ce phénomène a été montré dans diverses études (Labad et al., 2013 ; Arakawa et al., 1986 ; Decker, 1976). D'autres chercheurs (Szymanski et

al., 1974) relèvent des résultats qui sont en désaccord avec ces observations et annoncent que le rendement radiolytique de HCl est indépendant du débit de dose. Il faut noter que dans cette étude (Szymanski et al., 1974), la radiolyse est effectuée à une dose comprise entre 0,06 et 0,6 kGy.h⁻¹. Par conséquent, les faibles doses employées peuvent être l'origine de ces dissemblances. La dose reçue influence également le rendement radiolytique G(HCl). En effet, Hegazy et al. (1981) et Lerke et al. (1977) ont mis en évidence que le rendement G(HCl) diminue quand la dose augmente.

b. Production d'autres gaz

Lors de la radiolyse du PVC pur, d'autres gaz comme H₂, CO₂, CO et CH₄ peuvent être produits avec des quantités plus faibles que celles du HCl. La production de ces gaz est peu étudiée et leurs mécanismes de formation sont encore méconnus. Comme mentionné dans le tableau suivant, les rendements radiolytiques sont fonction de la dose. Par exemple, Colombani (2007) a montré que ce phénomène dépend essentiellement de la dose intégrée. En effet, la variation de la production de dihydrogène est linéaire dans la gamme de dose comprise entre 0,1 et 4 MGy et au-delà de cette valeur un ralentissement est observé. Colombani a également évoqué que le débit de dose ainsi que l'atmosphère de l'irradiation n'ont pas un effet sur la quantité d'hydrogène produit. De plus, plusieurs chercheurs ont noté une diminution remarquable de la quantité d'oxygène à la suite des réactions d'oxydation.

Tableau 15 : Production de différents gaz par le PVC pur sous irradiation

Gamme de dose	Débit de dose	H ₂	CO ₂	CO	CH ₄	-O ₂	Références
0 - 10 MGy	6000 kGy.h ⁻¹	0,5 10 ⁻⁷ mol.J ⁻¹	-	-	-	-	Colombani, 2007
10 - 24 MGy		0,2 10 ⁻⁷ mol.J ⁻¹	-	-	-	-	
24 - 40 MGy		0,1 10 ⁻⁷ mol.J ⁻¹	-	-	-	-	
0,1 - 0,6 MGy	10 kGy.h ⁻¹	0,11 - 0,20 10 ⁻⁷ mol.g ⁻¹	1,8 - 3,6 10 ⁻⁷ mol.J ⁻¹	1,0 - 1,4 10 ⁻⁷ mol.J ⁻¹	3,8 10 ⁻³ - 7,3 10 ⁻³ 10 ⁻⁷ mol.J ⁻¹	28,5 10 ⁻⁷ mol.J ⁻¹ - 13,3 10 ⁻⁷ mol.J ⁻¹	Hegazy et al., 1981
10 kGy	2 kGy.h ⁻¹	1,5 10 ⁻⁷ mol.g ⁻¹	2,2 10 ⁻⁶ mol.g ⁻¹	9,5 10 ⁻⁷ mol.g ⁻¹	1,5 10 ⁻⁸ mol.g ⁻¹	3,9 10 ⁻⁵ mol.g ⁻¹	Arakawa et al., 1986
1100 kGy	-	0,39 10 ⁻⁷ mol.J ⁻¹	-	-	-	-	Ngono-Ravache et al., 2013

- Effet de la présence des additifs sur la radiolyse du PVC

Les additifs sont généralement ajoutés lors de la formulation afin d'augmenter la stabilité des polymères. Les antioxydants par exemple, sont ajoutés afin de minimiser l'effet de l'oxygène sur la chaîne du PVC. La présence des fonctions alcool sur ces antioxydants peut empêcher les processus de déshydrochloruration et ainsi retarder la dégradation et la décoloration du polymère (Wang et al., 1999). Plusieurs études confirment ce phénomène (Kong et al., 2002 ; Allen et al., 1987 ; Legendre et al., 1983).

Les phtalates ont également un effet protecteur vis-à-vis de la chaîne du PVC et sont considérés comme des agent « antirad » à la suite de leur dégradation préférentielle pendant la radiolyse (Krylova et al., 1979). Ce phénomène a été confirmé par d'autres auteurs qui expliquent que ces composés peuvent rompre l'interaction dipolaire inter-chaîne présente déjà dans le polymère et donc ce dernier devient plus mobile et flexible (Vinhas et al., 2004 ; Mendizabal et al., 1996). Ceci résulte des changements au niveau du mécanisme de dégradation particulièrement par le fait qu'ils sont capables de dissiper l'énergie grâce à la présence d'électrons π .

De plus, les phtalates entraînent une augmentation de perméabilité d'oxygène au polymère et par conséquent les réactions de réticulation ainsi que les coupures de la liaison C-Cl diminuent (Gardette et al., 1991). Ce caractère est également observé par Williams et Gerrard (1983). Les quantités d'oxygène consommé augmentent dans les irradiations du PVC industriel en comparaison avec un PVC pur (tableaux 15 et 16). L'irradiation des phtalates peut également conduire à des changements dans le mécanisme de dégradation en formant des radicaux de différents types qui peuvent se lier aux macromolécules du PVC ou les séquences polyéniques.

D'autre part, la production des gaz est aussi influencée par la présence des additifs. Des études ont montré que quelques phtalates retardent la formation du HCl et du H₂ (Hegazy et al., 1981). Colombani (2007) a mis en évidence que des charges calciques présentes comme additifs dans certains polymères peuvent piéger le HCl et empêcher sa réaction sur les séquences polyéniques et par conséquent ralentir la dégradation. D'autres chercheurs observent ce même phénomène suite à la présence des stabilisants contenant des cycles benzéniques (Lerke et al., 1983). Dans l'ensemble, on note des rendements radiolytiques inférieurs à ceux observés dans le cas du PVC pur. Les rendements radiolytiques en H₂ par exemple varient entre 0,1 et 0,03 10⁻⁷ mol.J⁻¹ dans le cas d'une irradiation d'un PVC industriel et entre 0,5 et 0,1 dans le cas d'une irradiation d'un PVC pur à des doses et des débits de dose

équivalentes. Le CO_2 et le CO se comportent pareillement au HCl et au H_2 . Leur production diminue en ajoutant des additifs au polymère. Cependant, le CH_4 ne suit pas cette tendance, et son rendement radiochimique est plus important pour un PVC industriel que pour un PVC pur (Hegazy et al., 1981 ; Arakawa et al., 1986). Ceci suggère que ces gaz proviennent des additifs ajoutés lors de la formulation. Boughattas (2014) a aussi détecté des rendements radiolytiques de production de H_2 plus importants dans le cas d'un PVC industriel que d'un PVC pur. Elle a mis au clair que la présence du DINP est à l'origine de cette observation et a indiqué que le rendement radiolytique initial $G_0(\text{H}_2)$ est plus élevé que celui du PVC pur.

Tableau 16 : Production de différents gaz par le PVC industriel sous irradiation

Gamme de dose	Débit de dose	H ₂	CO ₂	CO	CH ₄	-O ₂	Références
0 - 10 MGy	6000 kGy.h ⁻¹	0,1 10 ⁻⁷ mol.J ⁻¹	-	-	-	-	Colombani, 2007
10 - 24 MGy		0,06 10 ⁻⁷ mol.J ⁻¹	-	-	-	-	
24 - 40 MGy		0,03 10 ⁻⁷ mol.J ⁻¹	-	-	-	-	
0,1 - 0,6 MGy	10 kGy.h ⁻¹	0,20 - 0,29 mol.J ⁻¹	0,5 10 ⁻⁷ mol.J ⁻¹	0,2 10 ⁻⁷ mol.J ⁻¹	11 10 ⁻³ 10 ⁻⁷ mol.J ⁻¹	11,3 10 ⁻⁷ mol.J ⁻¹	Hegazy et al., 1981
			0,7 10 ⁻⁷ mol.J ⁻¹	0,3 10 ⁻⁷ mol.J ⁻¹	18 10 ⁻³ 10 ⁻⁷ mol.J ⁻¹	7,2 10 ⁻⁷ mol.J ⁻¹	
10 Gy	2 kGy.h ⁻¹	2,5 10 ⁻⁷ mol.g ⁻¹	1,9 10 ⁻⁶ mol.g ⁻¹	3,3 10 ⁻⁷ mol.g ⁻¹	1,3 10 ⁻⁸ mol.g ⁻¹	8,4 10 ⁻⁶ mol.g ⁻¹	Arakawa et al., 1986
		2,3 10 ⁻⁷ mol.g ⁻¹	7,5 10 ⁻⁷ mol.g ⁻¹	2,5 10 ⁻⁷ mol.g ⁻¹	1,5 10 ⁻⁸ mol.g ⁻¹	7,1 10 ⁻⁶ mol.g ⁻¹	
		2,0 10 ⁻⁷ mol.g ⁻¹	1,4 10 ⁻⁶ mol.g ⁻¹	1,8 10 ⁻⁷ mol.g ⁻¹	1,8 10 ⁻⁸ mol.g ⁻¹	6,8 10 ⁻⁶ mol.g ⁻¹	

I.3.3 Mécanisme général de dégradation du PE

Le polyéthylène est un polymère composé de plusieurs chaînes polymériques plus ou moins longues et ramifiées. L'effet des rayonnements ionisants sur ce plastique fait l'objet d'un intérêt très large depuis plusieurs décennies et a débuté dans les années 60 (Chapiro, 1962). D'autres auteurs ont étudié la radiolyse des alcanes comme modèle du polyéthylène (Tagawa et al., 1989 ; Tabata et al., 1988). Toutes ces recherches montrent diverses évolutions structurales sur la chaîne de PE, d'où les multiples mécanismes de dégradation proposés. Deux cas distincts ont été identifiés : la radiolyse en conditions oxydantes et celle en condition inerte (en absence ou en très faible teneur en oxygène).

La première étape de la radiolyse du PE conduit à la formation de trois types d'espèces : un macroradical cation $PE^{\bullet+}$, une macromolécule excitée et des électrons thermalisés e_{th} (figure 28).

Les macroradicaux $PE^{\bullet+}$ sont libérés à la suite de l'éjection d'un électron produisant ainsi une vacance électronique. Plusieurs voies de stabilisation sont alors possibles. En effet, ils peuvent rapidement se neutraliser avec l'électron thermalisé et forment des macromolécules excitées PE^* (voie 1). Cette neutralisation peut également amener à la production d'une double liaison et le départ d'une molécule de dihydrogène (voie 2). Le départ d'une molécule de dihydrogène est aussi envisageable *via* la voie (3) résultant la formation d'un cation. Ce dernier va réagir avec les électrons piégés dans les irrégularités du polymère conduisant à la création d'excitons. Une autre voie est proposée par Singh (1999) qui consiste à une stabilisation à la suite d'un transfert d'atome d'hydrogène d'une chaîne à une autre (voie 4). Cette réaction affecte des sites répartis aléatoirement le long des macromolécules.

Brede et al. (1989) expliquent qu'une scission de la chaîne polymérique peut se réaliser produisant un macroradical et un macrocation (voie 5) qui va à son tour réagir avec un électron piégé et donner lieu au radical $R^{\bullet}$. Le macroradical $PE^{\bullet+}$ peut aussi réagir avec la double liaison préalablement formée (ou les irrégularités contenant des double liaisons) selon deux façons ; soit par transfert de charge soit par condensation (voies 6 et 7) (figure 28). Ces deux mécanismes vont produire deux radicaux cation (orange et rose respectivement).

A ce stade, il est important de noter qu'en se basant sur les valeurs élevées des énergies de dissociation des liaisons C-C et C-H, la déprotonation est relativement difficile. Néanmoins, dans le cas des polymères et plus précisément dans le cas du polyéthylène, cette réaction devient possible. En effet, la présence de produits secondaires, comme les résidus catalytiques

et hydroperoxydes (issus du processus de polymérisation), rend ce phénomène plus facile à se produire.

Liaison C-H (CH ₂)	-----	Energie de liaison : 398 kJ/mol
Liaison C-C	-----	Energie de liaison : 348 kJ/mol

Les macromolécules excitées PE* sont produites à la suite d'une collision avec les particules incidentes (ainsi par neutralisation voie 1). Elles sont caractérisées par un mode de stabilisation particulier. En effet, les excitons peuvent avoir plusieurs façons de migration. Partridge (1970a et 1970b) a incité l'extension d'une théorie conçue par Raymonda et Simpson (1967) aux polymères organiques saturés en phase solide. Il explique que la migration des excitons dépend majoritairement de la liaison sur laquelle ils sont positionnés. Si l'exciton se trouve sur une liaison C-H, une dissociation de la liaison se déroule formant 2 radicaux PE* et H* (voie 8). Le radical H* formé va rapidement réagir avec un macroradical PE* engendrant une double liaison et du dihydrogène. L'énergie cinétique du radical H* est suffisante pour provoquer l'arrachement d'un atome d'hydrogène de la chaîne polymérique du PE. Ce phénomène conduit à la formation du radical PE* ainsi que du H₂. Si le radical H* se trouve en α du radical PE*, les deux radicaux se recombinent et donnent une double liaison.

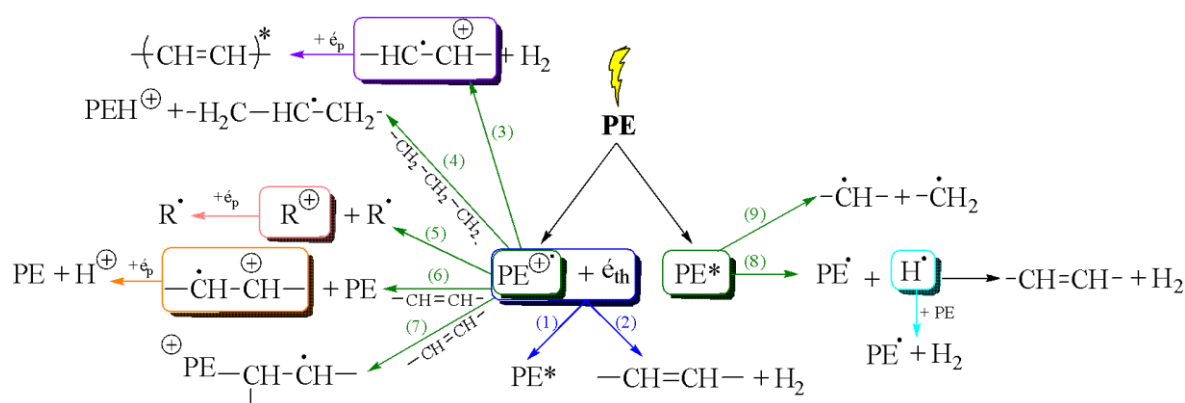


Figure 28 : Mécanismes de radiolyse du PE

Quand l'exciton est localisé sur une liaison C-C, il se déplace rapidement d'une liaison à une autre tout au long de la chaîne jusqu'à être piégé par les irrégularités du PE. Par conséquent, une rupture de la liaison C-C se produit formant de nouveaux radicaux. La voie (9) présente un exemple de piégeage d'un exciton au niveau du carbone.

Dans une échelle de temps supérieure à une microseconde, seulement 3 types de radicaux peuvent être détectés grâce à leur stabilité dans la matrice du PE : les radicaux alkyles, les

radicaux allyles et les radicaux polyényles (Torikai et al., 1986 ; Ungar, 1981).

- Les radicaux alkyles : $(-\text{CH}_2-\text{CH}^\bullet-\text{CH}_2-)$
- Les radicaux allyles $(-\text{CH}^\bullet-\text{CH}=\text{CH}-)$
- Les radicaux polyényles $((-\text{CH}^\bullet(-\text{CH}=\text{CH}-)_n)$

La présence de ces différents radicaux dépend aussi de la dose émise. En effet, à des faibles doses, on observe les radicaux alkyles et allyles. Cependant, les radicaux polyényles commencent à être détectables dès que la dose augmente fortement (Dole, 1973).

Une fois formés, ces radicaux vont réagir avec d'autres radicaux spatialement proches, formant ainsi des liaisons covalentes entre les chaînes : ce phénomène est appelé réticulation. L'existence d'une délocalisation électronique dans les deux radicaux allyles et polyényles leur confèrent une stabilité plus importante que le radical alkyle. Par la suite, la réticulation des radicaux alkyles est plus observée (figure 29).

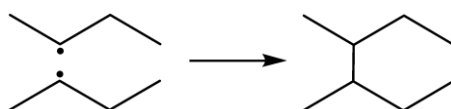


Figure 29 : Formation de réticulation au niveau de la chaîne polymérique du PE

Ce phénomène de réticulation est majoritairement observé quand la radiolyse est réalisée sous vide ou sous atmosphère inerte. Davenas (2002) a expliqué cette observation par la règle empirique du carbone quaternaire. En effet, les coupures de chaînes lors de l'irradiation deviennent plus significatives lorsque l'atome de carbone de la chaîne principale est entouré de quatre autres atomes de carbone résultant une excitation de manière isotrope. Ainsi, l'énergie fournie est suffisante pour que toutes les liaisons soient rompues.

En présence d'oxygène dissout dans la matrice ou présent dans l'air, le processus majeur est plutôt la radiooxydation comme dans le cas du PVC. Les macroradicaux alkyles vont pouvoir réagir spontanément avec l'oxygène de façon à former des radicaux peroxydes. Ces radicaux présentent le principal vecteur de la dégradation du polyéthylène ainsi que l'origine de la formation de la plupart des molécules oxygénées. Plusieurs voies réactionnelles sont envisageables pour ce radical (figure 30).

Le radical $\text{PEOO}^\bullet$ peut capter un hydrogène labile d'une macromolécule voisine et donc générer l'hydroperoxyde PEOOH métastable à température ambiante. Ce dernier est capable de se recombiner peu de temps après sa formation (voie 1, figure 30). À débit de dose suffisamment élevé, des ponts interchaînes peuvent se former entre les deux radicaux $\text{PEOO}^\bullet$ et $\text{PE}^\bullet$, conduisant à la formation du PEOOPE (voie 2, figure 30)

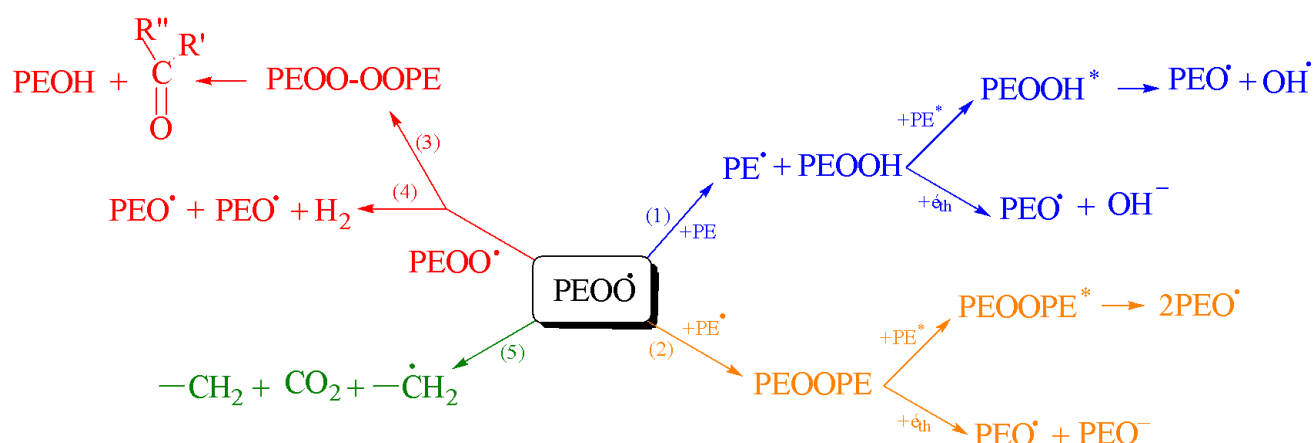


Figure 30 : Les voies réactionnelles issues du radical $\text{PEOO}^\bullet$

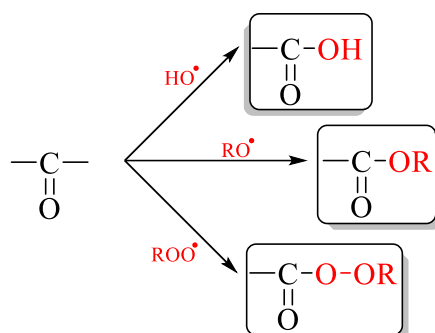
Les deux composés PEOOH et PEOOPE sont connus pour être de bons pièges d'excitons et d'électrons thermalisés. À la suite de ces piégeages, des ruptures homolytiques de la liaison O-O auront lieu. Cela permet de former des radicaux alkoxydes et hydroxydes et les anions PEO^- et HO^- . Ces radicaux alkoxydes sont instables et vont rapidement réagir avec la chaîne macromoléculaire voisine en donnant accès à des alcools (voie a) et des éthers (voie b). A notre connaissance, il n'existe pas d'étude sur le devenir des anions HO^- et PEO^- .



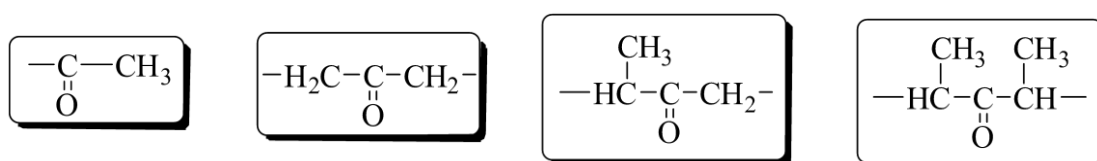
A des débits de doses très importants, des recombinaisons radicalaires entre les deux radicaux $\text{PEOO}^\bullet$ peuvent se produire formant des fonctions tétraoxydes PEOO-OOPE . Ces fonctions sont instables et se décomposent pour générer des alcools et des cétones (voie 3).

Ces recombinaisons sont aussi capables de donner des radicaux alkoxydes (voie 4). Le radical $\text{PEOO}^\bullet$ peut être aussi impliqué dans une autre voie réactionnelle dans laquelle une rupture de chaîne s'opère produisant un dégagement de CO_2 (voie 5).

D'après le mécanisme élaboré par Torika et al. (1986), les cétones produites via la voie 3 vont subir une cascade de réactions formant ainsi des acides carboxyliques, des esters et des peroxydes. En effet, la cétone peut réagir avec le radical $\text{HO}^\bullet$, le radical $\text{RO}^\bullet$, ou le radical $\text{ROO}^\bullet$ ce qui entraîne la génération respective d'un acide carboxylique, un ester ou un peroxyde.



Les différents types de cétones responsables de ces réactions sont représentés ci-dessous (Torikai et al., 1986)



Un autre mécanisme de radio-oxydation du PE a été proposé par Ohnishi et al. (1963) (figure 31). Ces chercheurs suggèrent que l'oxydation s'effectue principalement à partir du radical allyle et que le radical alkyle joue un rôle mineur dans la dégradation. Ce mécanisme débute par une diffusion d'oxygène formant ainsi le composé oxydé (X) qui va rapidement réagir pour générer l'hydroperoxyde (A₁) et/ou le peroxyde (B₁). Deux chemins permettant la disparition de la double liaison sont alors mis en évidence (figure 31) : le chemin (i) produit un groupe cétonique et un groupe hydroxyle dans la chaîne polymérique et le chemin (ii) consiste à la rupture oxydante de la chaîne accompagnée par la génération d'un groupe aldéhyde.

À partir des résultats expérimentaux des présentes enquêtes, on peut conclure que la dégradation du PE dépend essentiellement de l'atmosphère de la radiolyse. En effet, dans un milieu inerte, le polyéthylène a tendance à réticuler. Cependant, la présence de l'oxygène inhibe ce phénomène. Pour cela, l'oxydation des radicaux précédemment formés pourrait avoir lieu. Par conséquent, la création des fonctions oxygénées (alcool, aldéhyde, cétone, etc.) s'effectue.

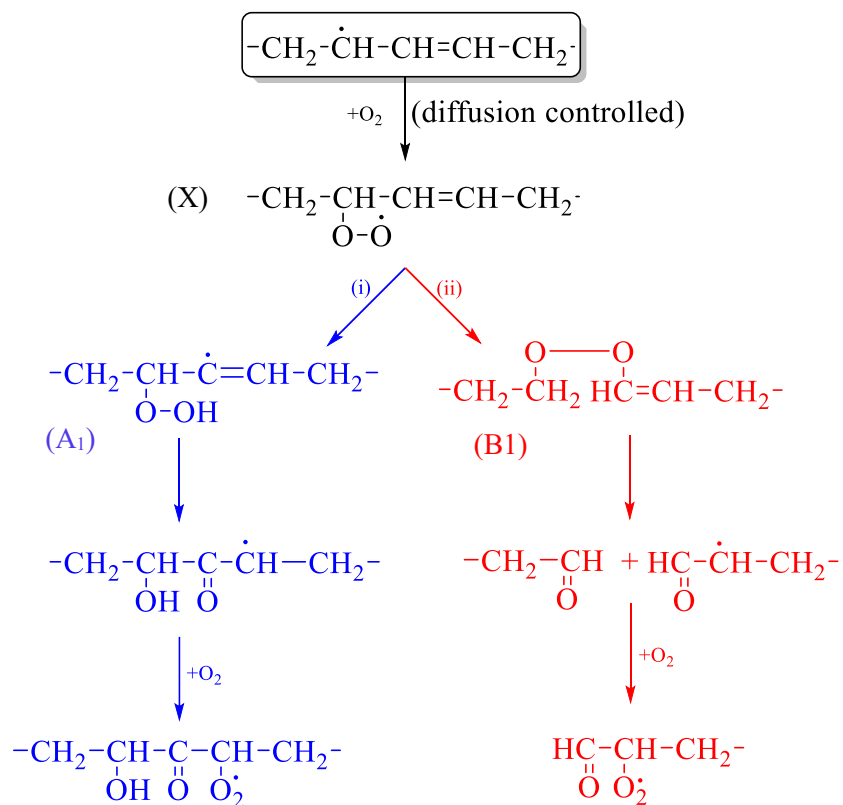


Figure 31 : Mécanisme d'oxydation issu du radical allyle

Le tableau suivant présente les principaux produits de dégradation issus de la radiolyse du PE avec ou sans oxygène.

Tableau 17 : Principaux produits de dégradation par radiolyse du PE

Conditions inertes	
Radical polyèneyle	$((-\text{CH}^*(-\text{CH}=\text{CH}-)_n)$
Conditions oxydantes	
Radicaux	$(-\text{CH}^*-\text{CH}=\text{CH}-) - (-\text{CH}_2-\text{CH}^*-\text{CH}_2-)$
POOH et POOP (Hydro peroxyde)	PEOOH - PEOOPE
Cétones, alcènes, aldéhydes et alcools	$\begin{array}{c} -\text{C}-\text{O}-\text{OR} \\ \\ \text{O} \end{array}$ $\begin{array}{c} -\text{C}-\text{OR} \\ \\ \text{O} \end{array}$ $\begin{array}{c} -\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{O} \end{array}$ $\begin{array}{c} -\text{CH}- \\ \\ \text{OH} \end{array}$ $-\text{HC}=\text{CH}_2$ $\begin{array}{c} -\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{O} \end{array}$ $-\text{H}_2\text{C}-\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{O} \end{array}-\text{CH}_2-$ $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{HC}-\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{O} \end{array}-\text{CH}_2- \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ -\text{HC}-\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{O} \end{array}-\text{CH}- \end{array}$

I.3.4 Production de gaz de radiolyse

L'irradiation des polymères contenant des liaisons C-H s'accompagne toujours d'une émission de gaz. Dans le cas du polyéthylène, il est bien connu que le gaz majoritairement produit est le dihydrogène et dans une moindre mesure CO_2 , CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$, $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$, C_3H_6 et C_4H_8 (Dole, 1973). Les mécanismes de formation du H_2 , CH_4 , CO_2 et CO sont présentés sur la figure ci-dessous (figure 32).

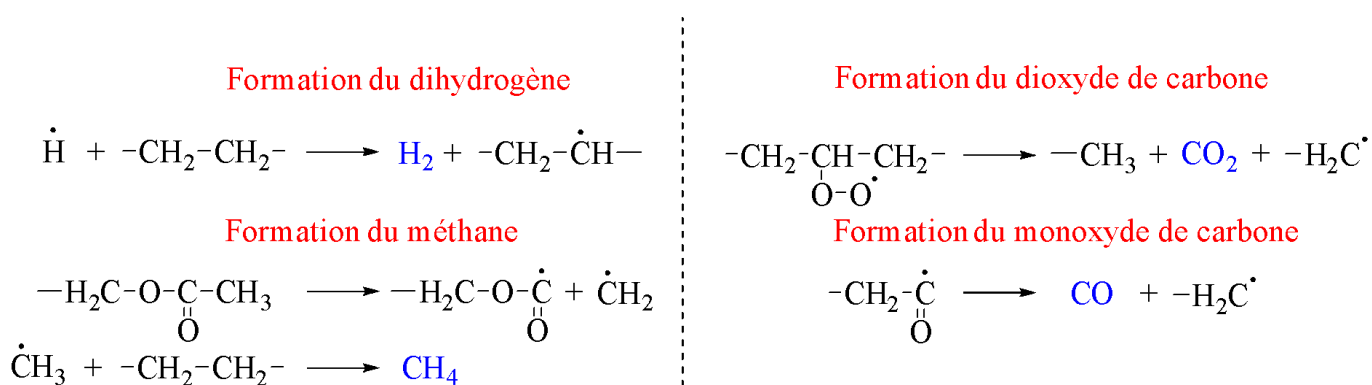


Figure 32 : Mécanisme de formation du H_2 , CH_4 , CO_2 et CO

L'effet des rayonnements ionisants est généralement évalué par le rendement radiolytique de formation de ces différents gaz. Les rendements radiolytiques en H_2 obtenus par différents auteurs sont résumés dans le tableau 18. Le débit de dose et la gamme de dose y sont également précisés.

Tableau 18 : Production d'H₂ par le PE sous irradiation

	Gamme de dose	Débit de dose (kGy.min ⁻¹)	G(H ₂) (mol.J ⁻¹)	Références
PE	200 kGy	0,17	3,1 10 ⁻⁷	Arakawa et al., 1986
			3,3 10 ⁻⁷	
			3,8 10 ⁻⁷	
			3,6 10 ⁻⁷	
			3,4 10 ⁻⁷	
	600 kGy	279	3,1 10 ⁻⁷	Chang et al., 1999
	-	263	3,3 10 ⁻⁷	Chang et al., 2000

I.4 Conclusion

Ce chapitre montre que les polymères réagissent fortement à la dégradation par irradiation, principalement à travers des mécanismes liés à la chimie radicalaire. Si plusieurs études ont permis de bien caractériser les émissions gazeuses et la migration des additifs contenus dans les plastiques, la libération de produits de dégradation solubles dans l'eau reste encore peu explorée, notamment dans des situations où l'irradiation est suivie d'une phase d'hydrolyse.

La plupart des recherches menées jusqu'à présent se sont surtout intéressées à la photolyse, à la dispersion des microplastiques, ou encore à la migration de certains additifs comme les phtalates ou le bisphénol-A. Dans le domaine du stockage des déchets nucléaires, quelques travaux ont mis en évidence la formation de produits de dégradation hydrosolubles (PDH) et leurs interactions possibles avec des radionucléides. Toutefois, les données disponibles restent partielles, en particulier pour des polymères comme le PVC rigide ou le PE.

Ce travail s'inscrit dans ce contexte et cherche à répondre aux questions suivantes :

1. Quels types de gaz et de molécules hydrosolubles sont libérés lors de la dégradation du PE et du PVC rigide, après une irradiation suivie d'une hydrolyse ?
2. Quelle est la structure chimique de ces produits, et sont-ils capables de se complexer avec des éléments métalliques ou radioactifs ?
3. Comment ces émissions varient-elles selon le type de polymère étudié et les conditions de dégradation (irradiation seule ou irradiation suivie d'hydrolyse) ?

Chapitre II : Caractérisation des matériaux, conditions expérimentales et méthodes

II.1 Les polymères étudiés

Deux types de plastiques ont été choisis pour mener cette étude : le PVC et le PE. Comme mentionné dans le chapitre précédent, le polymère PVC n'est jamais utilisé pur mais une quantité d'additifs est ajoutée au cours de la formulation. Par conséquent, en plus du PVC pur et du PE pur, deux types de PVC industriels de compositions distinctes (PVC sanitaire et PVC nucléaire) ont été sélectionnés afin de comprendre le rôle et l'impact de ces additifs sur les mécanismes de dégradation et pour connaître la nature des produits formés et potentiellement relâchés en solution.

II.1.1 Le PVC pur

Le PVC pur utilisé dans cette étude est obtenu auprès de la société Sigma-Aldrich (Réf : 81388). Il est dépourvu de tout additif. Il se présente sous la forme d'une poudre blanche ayant un poids moléculaire relativement bas ($\sim 48000 \text{ g.mol}^{-1}$) et une densité de 1,4 à 25°C. Il contient théoriquement 38,44 % de carbone et 4,84 % d'hydrogène en pourcentages massiques, soit un rapport atomique H/C égal à 1,51.

II.1.2 Le PVC industriel

La sélection des deux PVC industriels (tableau 19) a été réalisée sur les critères suivants :

- Le PVC sanitaire (PVCs) est un produit d'utilisation très courante en particulier dans le secteur du bâtiment.
- Le PVC nucléaire (PVC nuc) collecté à partir d'un filtre HEPA utilisé dans le nucléaire et la pharmacologie. Il sert à piéger les microparticules contaminantes ou toxiques afin de garantir la protection de l'opérateur et de l'environnement.

Tableau 19 : Dénominations et domaines d'utilisation des PVC

Nom	Aspect	Diamètre*	Fournisseur	Utilisation
PVC sanitaire		20 mm	Castorama Orléans	Tubes de canalisation
PVC nucléaire		30 mm	Camfil SAS	Filtre pour boîtes à gants

(*) Diamètre moyen des particules après découpage

II.1.3 Le PE

Le PE pur utilisé au cours de ce travail est distribué par la société Sigma-Aldrich (N°CAS : 9002-88-4). Il se présente sous forme d'une poudre blanche de faible poids moléculaire (4000 g.mol⁻¹) et de densité 0,92 à 25°C. Il appartient au groupe des polyéthylènes basse densité.

La formulation de ces polymères étant tenue confidentielle par les fabricants, leur composition a été étudiée en utilisant différentes techniques d'analyse, dont les résultats seront présentés dans la partie II.5.

II.2 Conditionnement des échantillons

Les PVC industriels ont été broyés à l'aide d'une lime et d'un broyeur mécanique afin d'obtenir une poudre similaire à celle du PVC pur et du PE. La poudre ainsi obtenue est passée au tamis 200µm.

II.2.1 Dégradation par hydrolyse à différentes températures

a. Polymères non irradiés

L'hydrolyse des plastiques ciblés (PVC pur, PVC sanitaire et PE) a été réalisée à différentes températures (25, 45 et 90°C) en présence d'air pendant 180 jours. 1,5 g de plastique en poudre ont été placés dans des bouteilles en verre de 60 ml fermées par des bouchons recouverts de PTFE (pour assurer l'étanchéité et éviter la contamination) avec 30 ml d'une solution d'eau MilliQ (pH = 8) pour les expériences en milieu neutre ou 30 ml d'une solution d'hydroxyde de sodium ([NaOH] = 4 g.L⁻¹ ; pH = 13) pour les expériences en milieu basique. Chaque expérience a été réalisée en duplica et les échantillons ont été placés dans une étuve. Les analyses ont été effectuées à différents temps : 5, 12, 30, 40 et 180 jours. À chaque pas de temps, des flacons ont été prélevés et sacrifiés pour les analyses.

La section suivante détaille le protocole de préparation des échantillons pour chaque méthode d'analyse. Ce processus a été systématiquement appliqué de la même manière à tous les échantillons.

- Protocole de préparation des échantillons pour les analyses préalables

Les gaz présents dans l'espace de tête ont été prélevés à l'aide de seringues étanches de 1 et 5 mL, puis analysés. Le pH de la solution est ensuite mesuré. Une séparation liquide/solide est réalisée, et les poudres obtenues ont été filtrées à 0,45 µm avec une membrane en PVDF puis congelées à -20°C pour des analyses ultérieures. Les plastiques hydrolysés ont été placés dans un four à 30°C pendant 48 heures afin de les sécher.

Après séchage, tous les plastiques seront extraits selon le protocole ci-dessous afin de préparer des échantillons d'extrait destinés à l'analyse par GC-MS.

▪ Protocole d'extraction et de préparation des échantillons pour l'analyse GC-MS

Afin d'analyser les échantillons solides (poudres + morceaux), un protocole d'extraction a été mis au point. Il est applicable à tous les types de plastiques étudiés (poudre et morceaux). Il consiste à mettre 200 mg de plastique en contact avec 5 ml de dichlorométhane, en répétant l'opération 3 fois. Les surnageants sont ensuite regroupés et filtrés. 100 µL de standard interne de concentration 100 mg.L⁻¹ sont ajoutés (Squalane, C₃₀H₆₂, N° CAS : 111-01-3). Ce standard présente une structure proche de la structure de la majorité des additifs trouvés dans les PVC. Il permet d'obtenir des résultats de concentration semi-quantitatifs puisqu'il présente une réponse à l'ionisation et à l'analyse des fragments de masses similaires à celles des produits d'extraction des plastiques. Ensuite, une fois le solvant évaporé, 300µL de pyridine et 100µL de BSTFA (N, O-bis(triméthylsilyl)trifluoroacétamide, C₈H₁₈F₃NOSi₂, CAS : 25561-30-2) sont ajoutés et l'échantillon est mis au four à 70°C pendant 45 min afin de favoriser la réaction de silylation. Finalement, la solution est complétée avec 600µL de pyridine.

b. Polymères ayant subies une irradiation

Les expériences d'hydrolyse des produits préalablement irradiés à 2 MGy (cf. partie II.2.2b) sont effectuées sur les différents plastiques. 1,5 g de plastiques irradiés en poudre ont été placés avec 30 ml d'une solution d'eau d'eau MilliQ (pH = 8), ou de solution de NaOH (4g.L⁻¹, pH = 13) dans des flacons en verre de 60 ml fermés par des bouchons recouverts de PTFE. Ces essais ont été réalisés dans une étuve à 45°C pendant une durée d'un mois. Cette température a été choisie en raison de sa représentation des conditions thermiques des centres de stockage des déchets radioactifs. L'objectif de cette expérimentation est d'essayer de simuler les conditions réelles auxquelles les plastiques sont exposés dans ces environnements de stockage.

Toutes les expériences d'hydrolyse sur PVC brut et PVC irradiés ont été effectuées dans l'obscurité pour éviter une altération par photolyse.

Conformément aux procédures des expériences d'hydrolyse, le même protocole de préparation des échantillons déjà présenté est utilisé.

II.2.2 Dégradation par radiolyse

Dans le cadre de cette étude, deux types d'irradiation ont été réalisés :

- Les irradiations à faibles doses ($< 50 \text{ kGy}$) ont été effectuées dans l'irradiateur γ d'ARRONAX situé à Nantes. Cet irradiateur dispose d'une source de ^{137}Cs avec une énergie égale à $0,66 \text{ MeV}$ et un débit de dose compris entre 1 et 10 Gy.min^{-1} . Il est installé dans une chambre d'irradiation dont la température est régulée en permanence à une valeur de 25°C . Des cellules en PEEK, matière connue par sa forte radiorésistance, ont été fabriquées au sein de l'atelier de l'ISTO afin de réaliser les expériences de radiolyse des PVC (figure 33). On note qu'au sein de l'irradiateur, 18 cellules peuvent être positionnées.

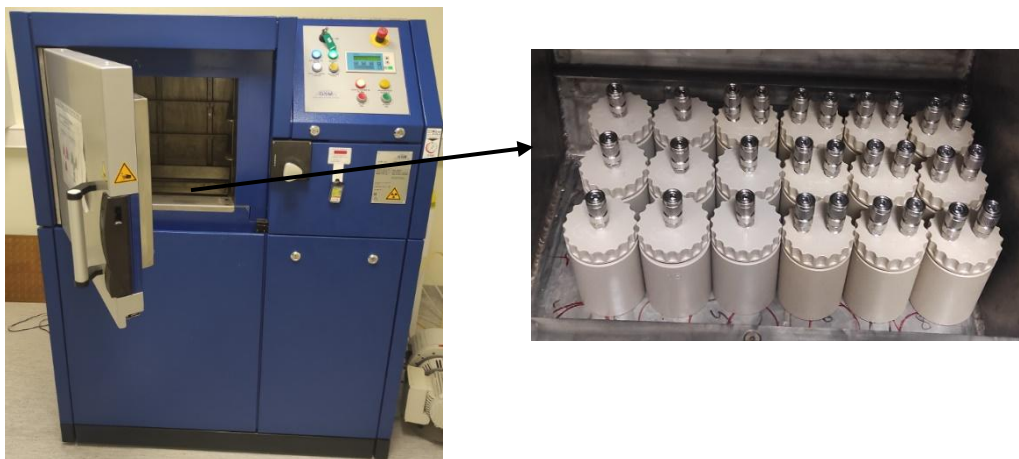


Figure 33 : Irradiateur ARRONAX et cellules en PEEK utilisées pour les expériences

- Les irradiations à fortes doses ($> 2500 \text{ kGy}$) ont été effectuées dans l'irradiateur γ d'IONISOS situé à Dagneux (01120). Cet irradiateur dispose d'une source de ^{60}Co qui autorise un débit de dose $0,55 \text{ kGy.min}^{-1}$. Un système de porte-échantillon a été mis au point afin d'assurer l'irradiation de nombreux flacons de la manière la plus homogène possible (figure 34).



Figure 34 : Porte échantillons utilisé pour la radiolyse

a. Irradiation ARRONAX

Les expériences de radiolyse à faibles doses ont été réalisées sur 4 polymères : PVC pur, PVC sanitaire (poudre et morceaux), PVC nucléaire (poudre et morceaux) et PE. 1g de chaque échantillon est immergé dans deux types de solution (solution neutre et alcaline) en présence d'oxygène (air) avec des pas de temps de 1, 5, 15, 23 et 90 heures.

Comme le montre la figure 33, un des inconvénients de l'irradiateur ARRONAX est que le débit de dose au sein de cet irradiateur n'est pas homogène et dépend de la position de l'échantillon par rapport à la source. Une méthode, nommée dosimétrie par super-Fricke, a ainsi été mise en place afin de mesurer précisément le débit de dose reçu pour chaque position.

Cette méthode consiste à irradier une solution aqueuse, appelée solution super Fricke, préparée à partir d'acide sulfurique ($0,4 \text{ mol.L}^{-1}$), de sel de Mohr ($\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ($10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) et de NaCl ($10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$). Une fois irradiée, les ions ferreux Fe^{2+} présents dans la solution, s'oxydent et produisent des ions ferriques Fe^{3+} . Le suivi de la concentration en ions Fe^{3+} permet ensuite de calculer le débit de dose. Pour plus d'information sur les mécanismes réactionnels ainsi que le calcul des débits de doses de chaque position, se référer aux annexes 1 et 2, respectivement. Il est important de noter que l'irradiation de la solution super-Fricke doit être réalisée dans les mêmes conditions opératoires que celles des échantillons.

Une cartographie (figure 35) définissant les divers débits de doses en Gy.min^{-1} de chaque position est définie.

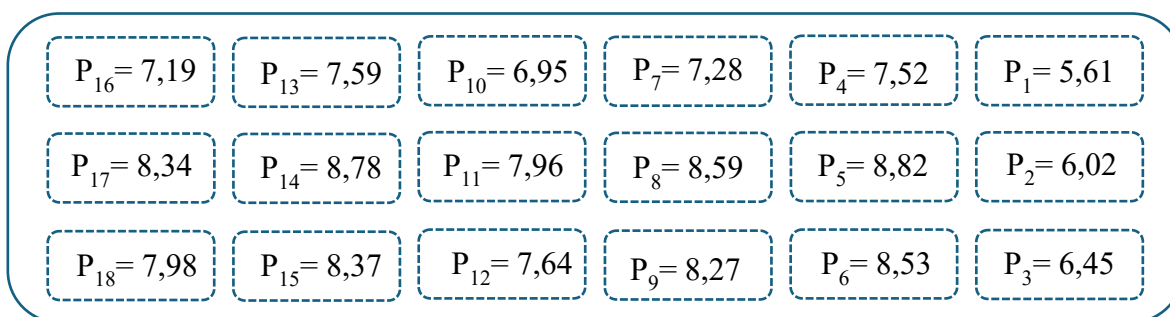


Figure 35 : Cartographie des débits de dose de chaque position dans l'irradiateur d'Arronax

Une fois irradiés, un prélèvement ainsi qu'une analyse des gaz sont d'abord réalisés. Les échantillons sont ensuite placés dans un four à 30°C pendant 48 heures afin de les sécher et les solutions aqueuses sont congelées à -20°C pour des analyses ultérieures après avoir mesuré le pH.

b. Irradiation IONISOS

L'étude de la radiolyse à fortes doses a été effectuée sur les plastiques à secs et sur des plastiques en solution à pH 8 et à pH 13. Les échantillons de PVC en poudre et en morceaux, destinés aux expériences de radiolyse à sec, sont placés 72 heures dans un dessiccateur en présence de sulfate de magnésium anhydre (MgSO_4). Ensuite, ces polymères sont placés dans des flacons en verre de 100 ml, remplis d'air. Les flacons sont fermés avec des capsules en aluminium contenant des joints en Viton* pour assurer l'étanchéité (figure 36). Des disques en titane sont également ajoutés pour empêcher la contamination des échantillons par les produits de dégradation des joints en Viton.

*Le Viton est une marque déposée pour un type de caoutchouc fluoré (fluoroélastomère) fabriqué Chemours, une entreprise issue de la scission du groupe DuPont. Ce matériau est particulièrement apprécié pour sa résistance exceptionnelle aux températures élevées, aux produits chimiques, aux huiles, et aux solvants.



Figure 36 : Flaconnage utilisé pour les expériences de radiolyse

Les expériences de radiolyse en solution sont effectuées sur des échantillons de PVC pur, PVCs, PVC nucléaire et PE immergés dans les deux solutions déjà présentées dans la partie précédente.

Les irradiations d'une première série d'échantillons ont duré 6 mois afin d'atteindre une dose totale proche de 2.5 MGy. Parmi ces échantillons, ceux du PVC sanitaire en solution neutre et alcaline ont été soumis à une seconde série d'irradiations, pendant encore 6 mois. Ainsi, pour ces échantillons spécifiques, la durée totale d'irradiation est d'un an, permettant d'atteindre une dose totale proche de 5 MGy.

Pour ces deux séries d'expérience, la source d'irradiation est placée en face du porte échantillon (figure 34) dans lequel les flacons sont disposés d'une façon alignée sur 8 étagères permettant d'accueillir 148 flacons. Quelques dosimètres sont installés à côté de certains flacons afin de cartographier la dose reçue. L'inconvénient de cette technique est le fait que les échantillons ne reçoivent pas exactement la même dose d'irradiation. Afin de limiter au

maximum les différences de doses totales reçues, on a procédé à des changements de position au cours de la période d'irradiation et en fonction des valeurs enregistrées par les dosimètres. Les doses totales reçues par chaque échantillon sont fournies dans le tableau 20 avec une précision de 4%.

Tableau 20 : Débits de dose et les doses finales des expériences de radiolyse à IONISOS : P : poudre ; d1 : duplica N°1 ; d2 : duplica N°2

Expérience	Echantillon	Débit de dose (kGy.h ⁻¹)	Dose finale (kGy)
Radiolyse du polymère à sec (sous air)	PVC Pur (d ₁ -d ₂)	0,67	2808
	PVC sanitaire P (d ₁ -d ₂)	0,62	2586
	PVC Nucléaire P (d ₁ -d ₂)	0,60	2511
	PE Pur (d ₁ -d ₂)	0,66	2743
	Contrôle	0,54	2251
Radiolyse du polymère dans une solution neutre pH = 8 (O ₂)	PVC pur (d ₁ -d ₂)	0,60	2482
	PVC sanitaire P (d ₁ -d ₂)	0,62	2408
	PVC sanitaire P (d ₁)	0,53	4986
	PVC sanitaire P (d ₂)	0,53	4990
	PVC Nucléaire P (d ₁ -d ₂)	0,60	2510
	PE Pur (d ₁ -d ₂)	0,62	2572
	Contrôle	0,62	2572
Radiolyse du polymère dans une solution alcaline pH = 13 (O ₂)	PVC pur (d ₁ -d ₂)	0,60	2482
	PVC sanitaire P (d ₁ -d ₂)	0,62	2408
	PVC sanitaire P (d ₁ -d ₂)	0,53	4988
	PVC Nucléaire P (d ₁ -d ₂)	0,62	2586
	PE Pur (d ₁ -d ₂)	0,66	2743
	Contrôle	0,62	2572

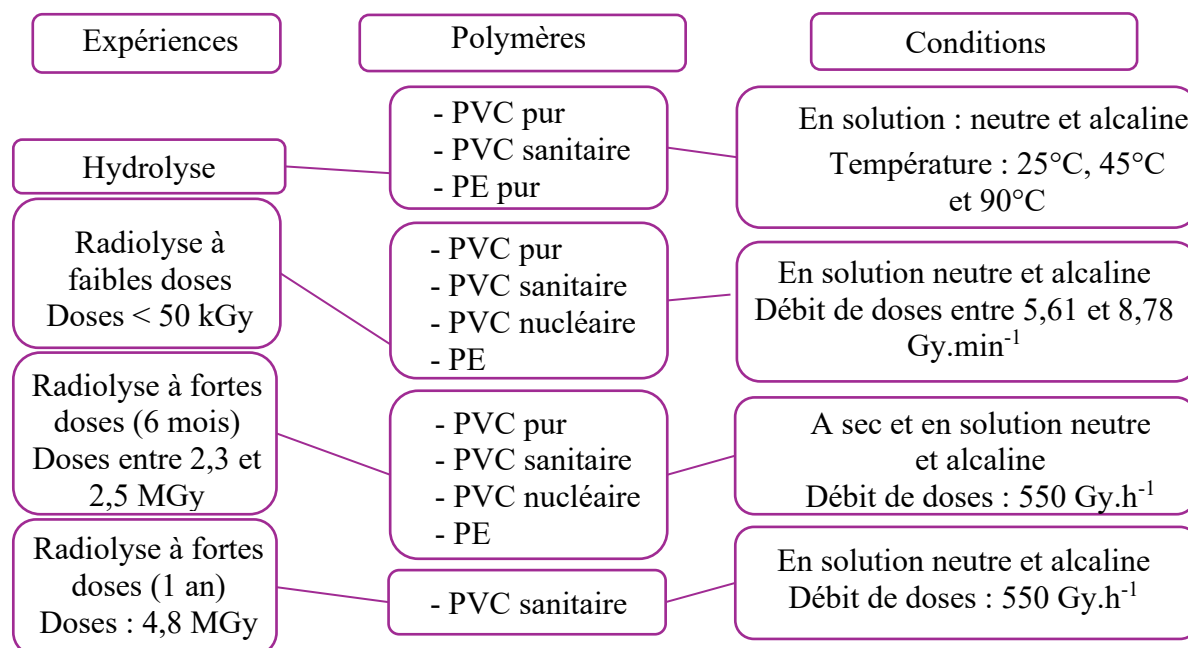


Figure 37 : Plan d'expérience général

La figure 37 résume le plan général des expériences pour l'ensemble de la thèse ; elle se compose de trois sections distinctes. La partie centrale de la figure 37 présente les polymères utilisés pour chaque expérience. À droite, sont détaillées les conditions expérimentales pour chaque expérience.

II.3 Stratégie analytique

Une stratégie analytique a été mise en œuvre afin d'étudier le processus de dégradation des différents plastiques choisis. Le schéma ci-dessous (figure 38) expose la stratégie générale et chaque méthode analytique sera développée par la suite. Dans un premier temps, les méthodes de caractérisation de l'échantillon solide sont mises en œuvre afin de déterminer avec précision la composition initiale de chaque plastique étudié, ainsi que les éventuelles modifications de cette composition après dégradation. Les méthodes appliquées aux échantillons liquides visent ensuite à caractériser la composition chimique de la solution de dégradation après immersion du plastique. Les techniques de chromatographie en phase gazeuse sont utilisées pour identifier les différents gaz libérés à la suite de la dégradation.

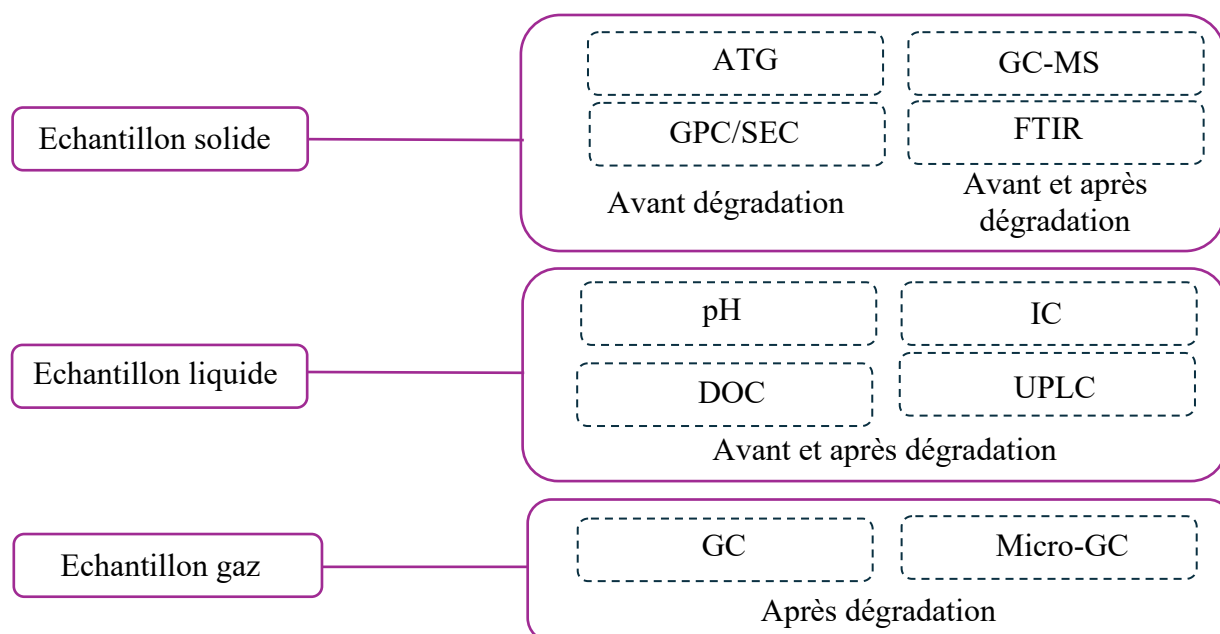


Figure 38 : Stratégie analytique utilisée pour suivre l'évolution des différents échantillons

II.3.1 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge repose sur l'interaction entre une source polychromatique et le composé étudié. Elle mesure l'absorption dans l'infrarouge d'un échantillon. Ceci permet d'identifier la nature des fonctions chimiques présentes via la détection des différents modes

de vibrations caractéristiques des liaisons chimiques présentes dans la molécule en se basant sur l'intensité, la forme des bandes de vibrations et le nombre d'onde associé. Pour les échantillons contenant des composés organiques, le domaine d'intérêt est l'infrarouge moyen de 4000 à 500 cm^{-1} . Dans le cadre de cette thèse, les spectres infrarouges (IR) ont été acquis à l'aide d'un spectromètre THERMO Nicolet couplé à un dispositif μ -ATR. Toutes ces analyses FTIR ont été réalisées sur environ 20 mg d'échantillon en poudre ou sur un morceau de masse égale ou supérieure et répétées cinq fois.

II.3.2 Chromatographie gazeuse couplée à la spectroscopie de masse (GC-MS)

La chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse est une technique analytique combinant les performances de deux méthodes différentes : la chromatographie en phase gazeuse qui sert à la séparation des composés d'un échantillon et la spectrométrie de masse qui permet la détection et l'identification des composés. Dans le cadre de cette étude, nous avons utilisé un chromatographe en phase gazeuse TRACE 1310 (Thermo électron) couplé à un spectromètre de masse à quadripôle simple ISQ 7000 de Thermo Fisher Scientific. Le GC est équipé d'une colonne DB5-MS (60m x 0,25mm i.d., 0,25 μm d'épaisseur de film). Les conditions de fonctionnement du GC utilisées pour ce travail sont les suivantes : 40°C (1 min) à 120°C à 30°C.min⁻¹, puis à 310°C (maintenu 40 min) à 3°C.min⁻¹. Les échantillons sont injectés à 280°C en mode splitless. Le gaz vecteur utilisé est l'hélium à un débit constant de 1ml.min⁻¹. Le spectromètre de masse a été utilisé en mode d'ionisation électronique à 70 eV et a effectué un balayage du rapport m/z compris entre 50 à 650, avec un temps de balayage de 0,40 s.scan⁻¹.

II.3.3 Analyse thermogravimétrique (ATG)

Dans le cadre de cette étude, cette méthode est utilisée afin de calculer la teneur en charge inorganique dans les différents matériaux avant toute dégradation en calculant la perte de masse d'un échantillon en fonction de la température.

II.3.4 Chromatographie d'exclusion stérique (GPC/SEC)

Les analyses sont effectuées sur les différents PVC après dissolution dans du tétrahydrofurane (THF) et filtration à 0,45 μm .

II.4 Méthodes de caractérisation des gaz et des solutions après irradiation

II.4.1 Chromatographie gazeuse

La chromatographie gazeuse permet l'identification et la quantification des différents gaz produits au cours de la dégradation des polymères. Les analyses ont été réalisées grâce à un appareil GC CLARUS 580 de PerkinElmer. Nous avons utilisé l'azote comme phase mobile, il représente le gaz vecteur inerte et la phase stationnaire utilisée est une colonne Carboxen 1010 PLOT (Supelco - Longueur = 30m - Diamètre = 530 μ m) de Sigma Aldrich. La pression du gaz vecteur était constante avec un débit égal à 7 ml.min⁻¹. Le détecteur employé est un détecteur à conductivité thermique (TCD) et le programme de température du four est de 30°C pendant 60 minutes. Cet appareil a été utilisé pour l'analyse de gaz de tous les échantillons des expériences d'hydrolyse et de radiolyse à des fortes doses d'irradiation. Les expériences de radiolyse à faibles doses ont été analysées directement avec la GC du laboratoire ARRONAX.

II.4.2 Mesure du carbone organique dissous (COD)

L'analyseur de carbone organique dissous est fabriqué par la société Shimadzu. Il permet de quantifier le carbone organique dissous dans la solution contenant les échantillons. Dans un premier temps, de l'acide est ajouté aux solutions pour abaisser le pH à moins de 2. Cette acidification permet de convertir le carbone inorganique dissous (TIC) en CO₂, lequel est ensuite éliminé, garantissant ainsi que la mesure du carbone organique dissous (COD) reflète uniquement la fraction organique véritable, sans interférence du TIC. Les échantillons sont dilués 2 à 20 fois avant injection d'un volume de 50 μ L dans un four à 720°C contenant un catalyseur (Pt) qui permet l'oxydation et la libération du carbone sous forme de CO₂. Le dioxyde de carbone ainsi formé est analysé par un détecteur infrarouge non dispersif NDIR (Non-Dispersive InfraRed).

L'étalonnage s'effectue à l'aide d'hydrogénophthalate de potassium pour le carbone organique. Les écart-types obtenus sont calculés sur des triplicatas d'injection et la dispersion des valeurs est comprise entre 2 et 5 %.

II.4.3 Chromatographie Ionique

Cette technique permet d'analyser les différents ions majeurs présents dans les solutions. Les analyses des anions sont effectuées sur un appareil Thermo Scientific ICS6000 équipé d'un passeur automatique, d'un générateur d'éluant (KOH), d'une boucle d'injection de 5 μ L, d'une

précolonne AS11HC (2 x 50mm), d'une colonne AS11HC (2 x 250 mm) et d'un suppresseur ADRS 600 pour la voie anion. L'échantillon analysé passe à travers une colonne chromatographique où l'éluant de concentration 30Mm circule en permanence avec un débit de 0,38 mL.min⁻¹. En fonction de leur taille et de leur charge, les ions sont progressivement détectés par conductimétrie à la sortie de la colonne.

Les analyses cationiques sont effectuées sur la voie cation de l'appareil ICS6000 : cette voie est équipée d'une pré-colonne CG12A (4 x 50mm), d'une colonne CS12A (4 x 250 mm), d'une boucle de 25µL et d'un suppresseur de type CDRS 600. L'éluant utilisé pour l'élution des cations est l'acide methanesulfonique (MSA) à une concentration de 20mM

II.4.4 Chromatographie liquide ultra performante (UPLC) couplée à la spectrométrie de masse

La séparation des acides a été réalisée sur une chaîne UPLC Ultimate 3000 RSLC composée d'une colonne Luna omega PS C18 (100 mm x 2.1 mm x 1.6 µm) et d'une pré-colonne thermostatée à 35°C. Le solvant utilisé pour la phase mobile est un mélange composé d'eau et d'acétonitrile avec 0.1% d'acide formique. Une pompe primaire assure un débit de la phase mobile de 0.5 mL.min⁻¹. Le gradient d'élution est le suivant : l'acétonitrile augmente de 5 à 50 % en 5 min, puis à 100 % en 1 min. Il reste à 100 % pendant 3 min pour revenir aux conditions d'équilibre. Les standards et les échantillons sont injectés avec un volume de 3 µL. Le système chromatographique est couplé à un spectromètre de masse triple quadripôle (TSQ Endura de Thermo Fisher-Scientific) équipé d'une source électrospray en mode d'ionisation négatif. Les paramètres de sources sont les suivants : une tension électrospray à 2700 V, une température de vaporisation à 500°C et une température du tube de transfert à 380°C, un gaz de nébulisation à 50 Arb, un gaz auxiliaire à 20 Arb et un SWEEP gaz à 5 Arb. Le logiciel pour analyser et retraiter les résultats est Xcalibur version 3.0.63. Les analyses qualitatives ont été réalisées en balayant une gamme de masse comprise entre 50 et 250 Da. Les analyses quantitatives ont été effectuées en travaillant en mode MRM (Multiple Reaction Monitoring) avec des paramètres de transition donnés en annexe 3.

II.5 Composition initiale des plastiques

II.5.1 Spectrométrie Infrarouge

Nous avons eu recours à la spectrométrie IR pour caractériser les groupes fonctionnels au sein des plastiques étudiés. L'analyse IR est répétée au moins 5 fois pour chaque plastique. Les

spectres obtenus sont reproductibles. Pour la suite, un seul spectre est présenté pour chaque matériau.

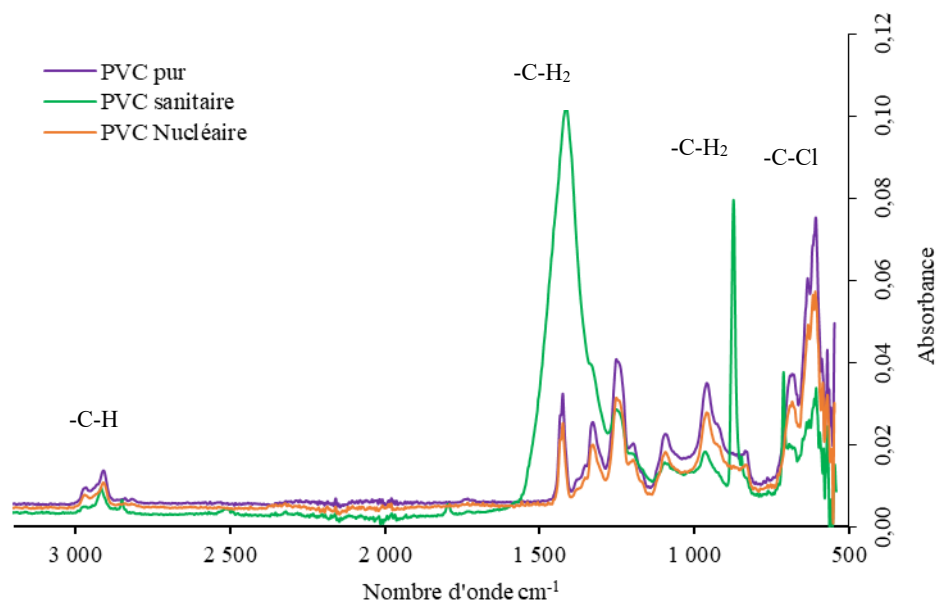


Figure 39 : Spectres FTIR des PVC avant dégradation : PVC pur : violet ; PVC sanitaire : vert ; PVC nucléaire : orange

Les bandes d'absorption obtenues dans la région 600-700 cm^{-1} (611, 628 et 680 cm^{-1}) pour les 3 types de PVC sont caractéristiques de la molécule de PVC et représentent les trois vibrations d'élongation de la liaison C-Cl (Figure 39). Le tableau 21 dévoile les positions et les attributions des autres bandes d'absorption déjà identifiées par d'autres auteurs (Colombani, 2007 ; Tabb et Koenig, 1975) et également caractéristiques de la molécule de PVC.

Tableau 21: Principales bandes d'absorption IR du PVC pur non irradié et leurs attributions

Nombre d'onde (cm^{-1})	Attribution de bande
611 - 628 - 680	Elongation CCl
873	Déformation rocking CH_2
950 - 1423	Déformation CH_2
1236 - 1322	Déformation CH de CHCl
1423	Déformation CH_2 de la partie cristalline du polymère
2914	Elongation CH_2
2989	Elongation CH de CHCl

Le spectre IR du PVC nucléaire est quasiment identique au spectre du PVC pur et aucune différence visuelle n'a été détectée. On retrouve les mêmes bandes caractéristiques du PVC pur. Ce résultat est cohérent puisque ce PVC est caractérisé par une faible quantité d'additifs organiques.

Cependant, des différences significatives sont observées entre le spectre du PVC sanitaire et celui du PVC pur. Les intensités des pics à 873 cm^{-1} et à 1423 cm^{-1} sont nettement plus marquées dans le PVC sanitaire. Cette différence pourrait indiquer une proportion plus élevée de phase cristalline par rapport à la phase amorphe dans le PVC sanitaire. Le pic à 873 cm^{-1} est attribué aux déformations dans le plan (in-plane bending) du groupe carbonate, tandis que les pics dans la plage de 1420 cm^{-1} à 1470 cm^{-1} sont associés aux étirements asymétriques du groupe carbonate (Yue et al., 2001). La présence prononcée de ces pics pourrait suggérer une incorporation de calcite dans le PVC sanitaire (Wang et al, 2012 ; Chakarabarty et al., 1999).

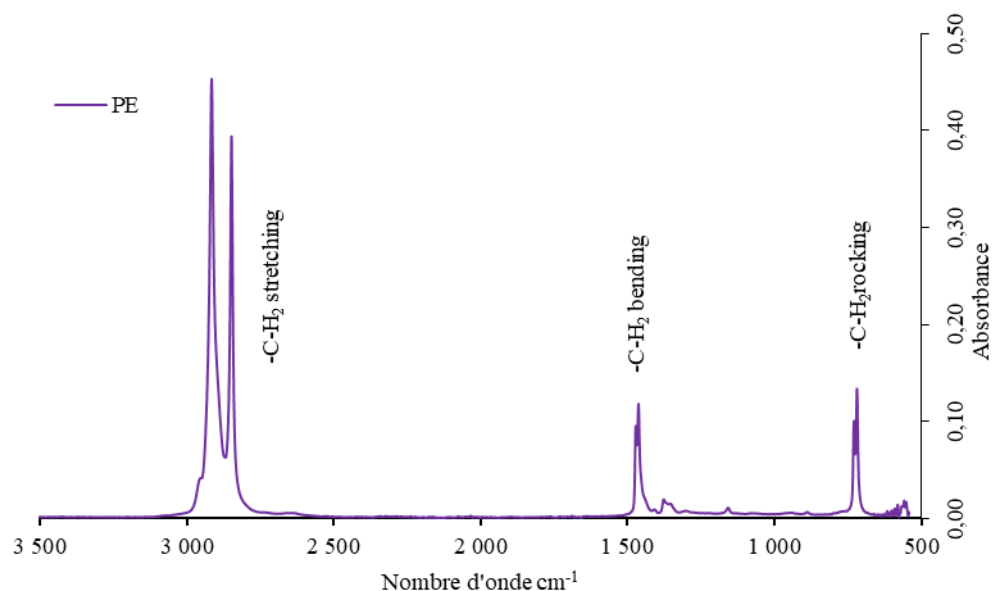


Figure 40 : Spectres FTIR du PE avant dégradation

L'analyse Infrarouge du PE montre des bandes d'absorption aux longueurs d'onde 2915 cm^{-1} et 2848 cm^{-1} . Ces bandes sont attribuées à l'étirement asymétrique et symétrique des unités répétitives de CH_2 qui composent le PE (figure 40). Des pics supplémentaires, observés à 1472 cm^{-1} , à 1462 cm^{-1} et à 718 cm^{-1} , correspondent respectivement à la déformation en flexion, la déformation symétrique du CH_3 et à la déformation en basculement. Ces pics sont caractéristiques du polyéthylène comme reporté par Gulmine et al. (2002) et George et al. (1995).

Les spectres des divers plastiques confirment bien les caractéristiques du PVC et du PE. Cependant cette méthode ne fournit pas d'information précise sur les compositions en

additifs. D'autres méthodes sont donc nécessaires afin d'identifier la nature et les quantités des différents additifs ajoutés lors de la formulation de ces polymères.

II.5.2 Chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS)

Pour aller plus loin dans la caractérisation des matériaux, des analyses par chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse ont été réalisées selon le protocole présenté dans la partie II.3.2. Les chromatogrammes des solutions extraites des 2 PVC industriels et du PE sont présentés respectivement dans les figures 41, 42 et 43. Il faut noter que la même analyse est effectuée sur le PVC pur et aucun produit n'est observé sur le chromatogramme. Ceci confirme l'absence d'additifs organiques dans le PVC pur étudié.

Dans le chromatogramme du PVC sanitaire, les n-alcanes représentent la famille chimique la plus représentée. Ils s'étendent de l'homologue à 18 atomes nC_{18} à l'homologue à 34 atomes nC_{34} avec l'homologue nC_{26} majoritaire. Des phtalates sont également identifiés (Phtalate de dioctyle, DEHP ; Tetraphtalate de dioctyle, DEHT et phtalate de di-isononyle, DINP) grâce à des groupements caractéristiques comme l'anhydride phtalique ($m/z = 149$) et l'acide phtalique ($m/z = 167$). Afin de nous assurer que l'identification de ces phtalates est correcte, un mélange de phtalates potentiellement présents a été injecté et les temps de rétention identiques ont été obtenus. On note également la forte prédominance de l'adipate de bis(2-éthylhexyle) (DEHA) et la présence du bisphénol-A et l'octadécanol.

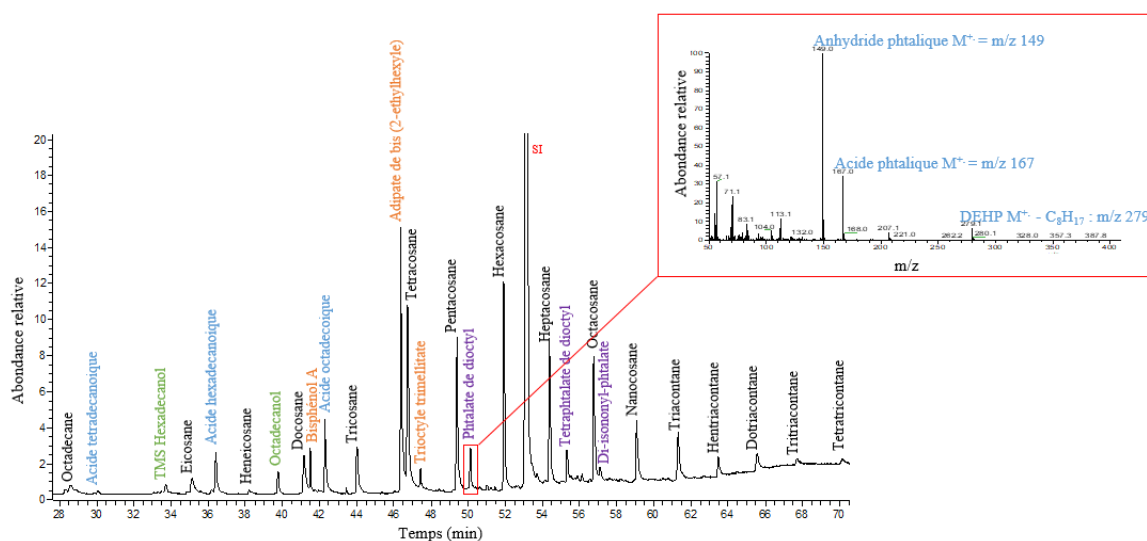


Figure 41 : Chromatogramme de la fraction extractible du PVC sanitaire

Les molécules ont été identifiées par l'analyse de leur spectre de masse, confirmée par la librairie NIST et par l'injection de standards. Les semi-quantifications des concentrations des différents produits extraits sont résumées dans le tableau 22.

Tableau 22 : Concentrations des différents produits extraits du PVC sanitaire initial (NI* :Non identifié)

	Molécules extraites	Formule brute	Concentration $\mu\text{g/g}$ de PVC
Alcanes	Octadecane	$\text{C}_{18}\text{H}_{38}$	1,7
	Eicosane	$\text{C}_{20}\text{H}_{42}$	4,5
	Docosane	$\text{C}_{22}\text{H}_{46}$	8,4
	Tricosane	$\text{C}_{23}\text{H}_{48}$	5,9
	Tetracosane	$\text{C}_{24}\text{H}_{50}$	18,7
	Pentacosane	$\text{C}_{25}\text{H}_{52}$	13,3
	Hexacosane	$\text{C}_{26}\text{H}_{54}$	16,2
	Heptacosane	$\text{C}_{27}\text{H}_{56}$	11,8
	Octacosane	$\text{C}_{28}\text{H}_{58}$	13,5
	Nonacosane	$\text{C}_{29}\text{H}_{60}$	8,6
	triacontane	$\text{C}_{30}\text{H}_{62}$	9,2
	Hentriacontane	$\text{C}_{31}\text{H}_{64}$	4,8
	Dotriacontane	$\text{C}_{32}\text{H}_{66}$	5,9
	Tritriacontane	$\text{C}_{33}\text{H}_{68}$	2,9
	Tetratriacontane	$\text{C}_{34}\text{H}_{70}$	4,4
	Pentatriacontane	$\text{C}_{35}\text{H}_{72}$	3,2
	Hexatriacontane	$\text{C}_{36}\text{H}_{74}$	4,8
	Heptatriacontane	$\text{C}_{37}\text{H}_{76}$	2,9
	Octatriacontane	$\text{C}_{38}\text{H}_{78}$	3,9
	Nonatriacontane	$\text{C}_{39}\text{H}_{80}$	2,6
	Tétracontane	$\text{C}_{40}\text{H}_{82}$	2,3
	Somme des alcanes		150
Esters	Adipate de bis (2-ethylhexyle) (DEHA)	$\text{C}_{22}\text{H}_{42}\text{O}_4$	32,9
	Phtalates de dioctyle (DEHP)	$\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{O}_4$	3,0
	Terephthalate de dioctyle	$\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{O}_4$	8,5
	DINP	$\text{C}_{26}\text{H}_{42}\text{O}_4$	2,4
	Trioctyle trimellitate	$\text{C}_{33}\text{H}_{54}\text{O}_6$	1,5
	Somme des esters		48
Alcools	Bisphenol A	$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_2$	5,9
	Octadecanol	$\text{C}_{18}\text{H}_{38}\text{O}$	3,8
	Somme des alcools		10
	NI* 1	-	14,64
	Total des molécules extraites	-	223

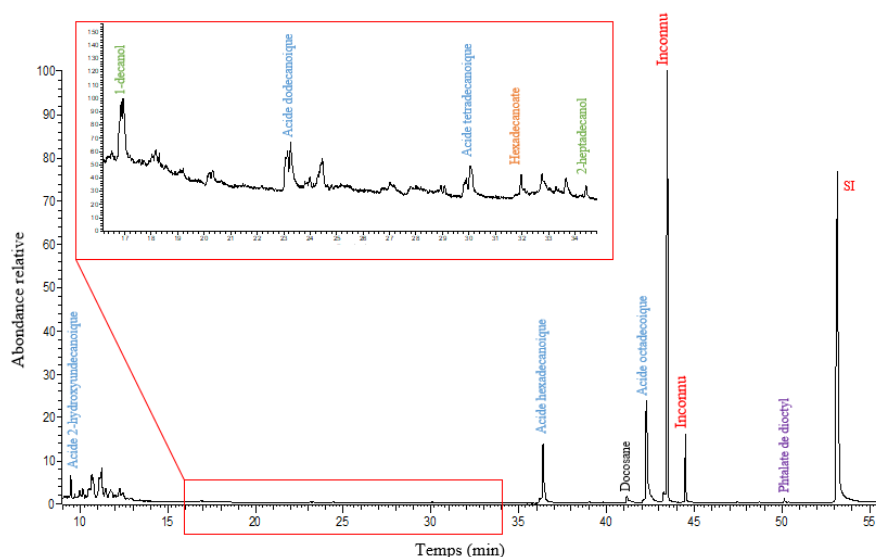


Figure 42 : Chromatogramme de la fraction extractible du PVC nucléaire

L'étude du chromatogramme de l'extrait du PVC nucléaire révèle la présence d'un seul alcane : le docosane ($C_{22}H_{46}$) et un seul phtalate : le DEHP. Des acides, des esters et des alcools ont été également détectés (tableau 23). Ces composés sont différents de ceux identifiés dans le PVC sanitaire (tableau 22).

Tableau 23 : Concentrations des différents produits extraits du PVC nucléaire initial (NI* :Non identifié)

Molécules extraites		Formule brute	Concentration µg/g de PVC
Alcanes	Docosane	C ₂₂ H ₄₆	0,4
Esters	DEHP	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	0,2
	Hexadecanoate de méthyle	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	0,02
	Somme des esters		0,22
Alcools	1-décanol	C ₁₀ H ₂₂ O	0,06
	2-heptadecanol	C ₁₇ H ₃₆ O	0,01
	Somme des alcools		0,07
Acides	Acide 2-hydroxyundecanoïque	C ₁₁ H ₂₂ O ₃	0,3
	Acide dodecanoïque	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	0,06
	Acide tétradecanoïque	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	0,06
	Acide hexadecanoïque	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	2,7
	Acide heptadecanoïque	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	0,07
	Acide octadecanoïque	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	0,5
	Somme des acides		4
	NI* 2 (T _r = 43,46)	-	11
	NI* 3 (T _r = 44,50)	-	1,8
	Somme des non identifiés		12,8
Total des molécules extraites			17

A la différence du PVC pur et aux indications du fournisseur, le PE n'était pas pur. Diverses molécules organiques ont été détectées dans son extrait, dont des alcanes et des cétones qui sont les produits les plus abondants (figure 43). Des n-alcanes allant de nC_{15} à nC_{33} avec un maximum à nC_{23} ont été identifiés. 11 cétones représentant une quantité totale égale à 4,52 mg/g de polyéthylène sont identifiées avec une majorité d'eicosan-2-one. Des alcools sont également retrouvés mais en quantité beaucoup plus faible. Ces molécules ne sont pas des additifs mais plutôt des résidus de synthèse qui représentent 0,5 % de la masse totale (tableau 24).

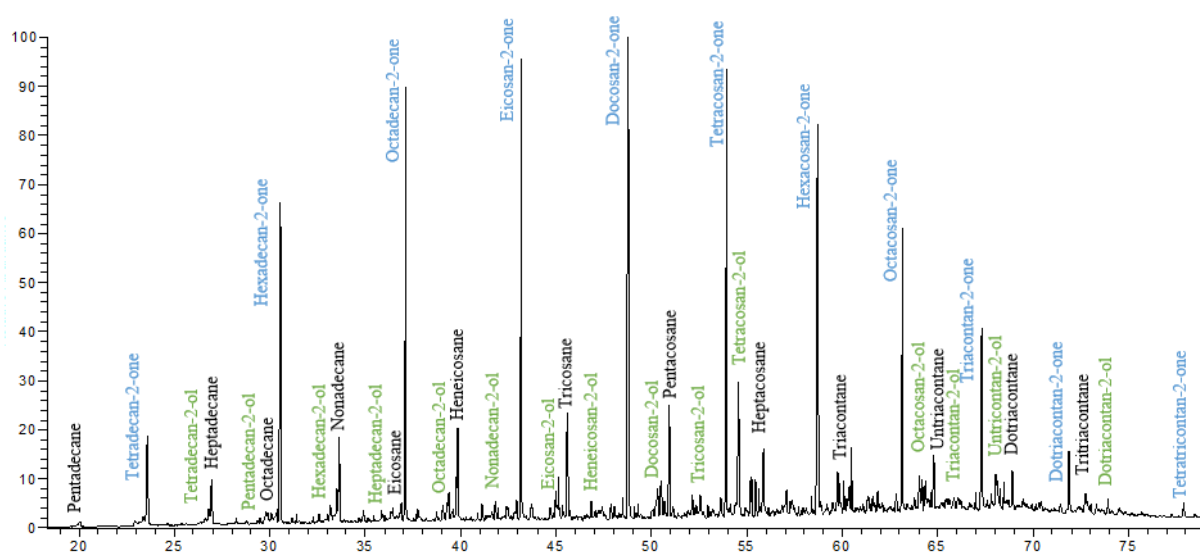


Figure 43 : Chromatogramme de la fraction extractible du PE

Tableau 24 : Concentrations des différents produits extraits du PE initial

	Molécules extraites	Formule brute	Concentration µg/g de PVC
Alcanes	Pentadecane	C ₁₅ H ₃₂	21
	Heptadecane	C ₁₇ H ₃₆	110
	Octadecane	C ₁₈ H ₃₈	334
	Nonadecane	C ₁₉ H ₄₀	159
	Eicosane	C ₂₀ H ₄₂	27
	Heneicosane	C ₂₁ H ₄₄	164
	Tricosane	C ₂₃ H ₄₈	185
	Pentacosane	C ₂₅ H ₅₀	70
	Heptacosane	C ₂₇ H ₅₆	32
	Triacontane	C ₃₀ H ₅₂	28
	Untriacontane	C ₃₁ H ₆₄	26
	Dotriacontane	C ₃₂ H ₆₆	20
	Tritriacontane	C ₂₉ H ₆₀	16
	Somme des alcanes		1192
Cétones	Tetradecan-2-one	C ₁₄ H ₂₈ O	137
	Hexadecan-2-one	C ₁₆ H ₃₂ O	494
	Octadecan-2-one	C ₁₈ H ₃₆ O	676
	Eicosan-2-one	C ₂₀ H ₄₀ O	736
	Docosan-2-one	C ₂₂ H ₄₄ O	717
	Tetracosan-2-one	C ₂₄ H ₄₈ O	634
	Hexacosan-2-one	C ₂₆ H ₅₂ O	495
	Octacosan-2-one	C ₂₈ H ₅₆ O	338
	Triacontan-2-one	C ₃₀ H ₆₀ O	193
	Dotriacontan-2-one	C ₃₂ H ₆₄ O	82
	Tetratriacontan-2-one	C ₃₄ H ₆₈ O	23
	Somme des cétones		4525
Alcools	Tetradecan-2-ol	C ₁₄ H ₃₀ O	-
	Pentadecan-2-ol	C ₁₅ H ₃₂ O	0,2
	Hexadecan-2-ol	C ₁₆ H ₃₄ O	1,3
	Heptadecan-2-ol	C ₁₇ H ₃₆ O	1,2
	Octadecan-2-ol	C ₁₈ H ₃₈ O	2,8
	Nonadecan-2-ol	C ₁₉ H ₄₀ O	2,5
	Eicosan-2-ol	C ₂₀ H ₄₂ O	2,9
	Heneicosan-2-ol	C ₂₁ H ₄₄ O	2,7
	Docosan-2-ol	C ₂₂ H ₄₆ O	3,1
	Tricosan-2-ol	C ₂₃ H ₄₈ O	2,4
	Tetracosan-2-ol	C ₂₄ H ₅₀ O	3,4
	Octacosan-2-ol	C ₂₈ H ₅₈ O	3,2
	Triacontan-2-ol	C ₃₀ H ₆₂ O	2,7
	Untricotan-2-ol	C ₃₁ H ₆₄ O	1,1
	Dotriacontan-2-ol	C ₃₂ H ₆₆ O	0,7
	Somme des alcools		31
Total des molécules extraites			5748

Les différences notables entre les 3 chromatogrammes soulignent la diversité de la composition de chaque polymère étudié.

Un histogramme comparatif des composés identifiés dans les différents polymères étudiés est présenté en annexe 4.

II.5.3 Analyse thermogravimétrique (ATG)

La figure 44 montre les courbes de la variation de masse et la dérivée de cette variation en fonction de la température pour le PVC pur et les 2 PVC industriels (sanitaire et nucléaire), respectivement. L'analyse ATG n'a pas été réalisée sur le PE pur en raison de sa structure linéaire simple et homogène, qui ne comporte pas les additifs ou modifications structurales présents dans le PVC industriel. En revanche, l'analyse du PVC pur se justifie par la présence potentielle de résidus de stabilisants, influençant sa composition finale.

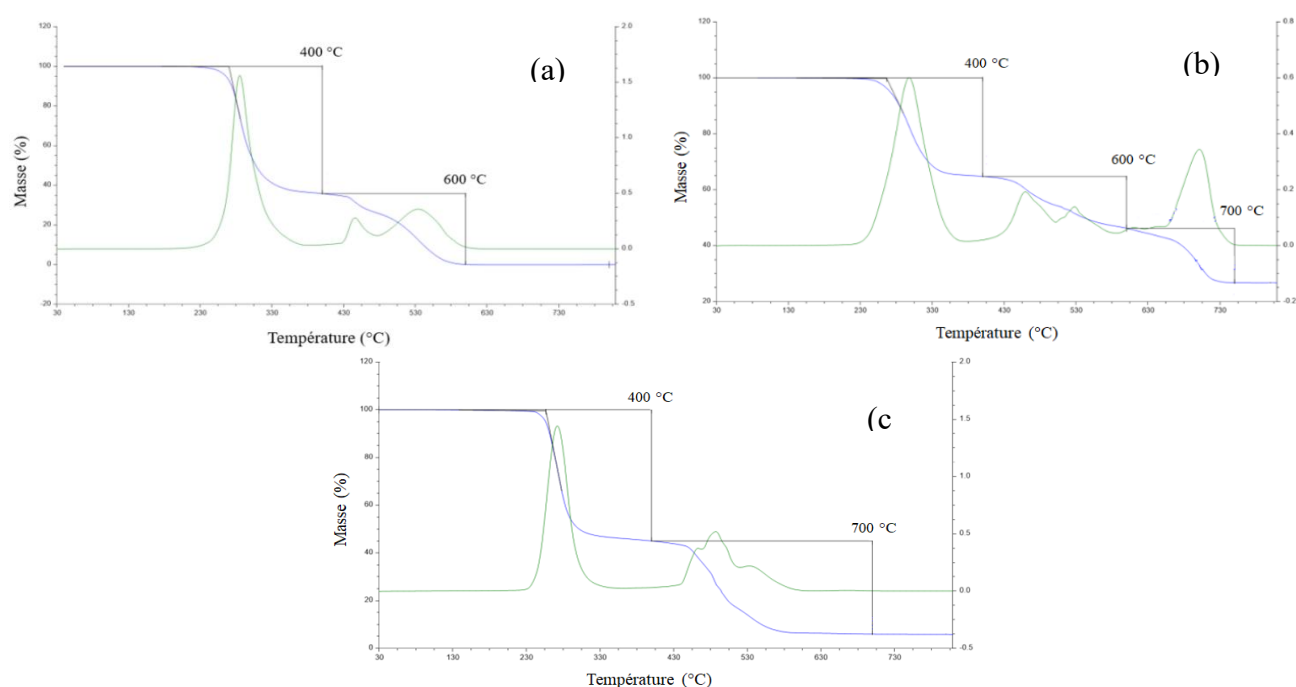


Figure 44 : Thermogrammes (courbe bleue) du a) PVC pur, b) PVC sanitaire, c) PVC Nucléaire

Les thermogrammes des 3 PVC sont relativement similaires en termes de perte de masse, notamment dans la zone comprise entre 200 et 400°C, qui est associée à la dégradation du PVC par le dégagement de HCl (Marongiu et al., 2003). La deuxième phase de perte de masse intervient entre 400 et 700°C et correspond à la suite du mécanisme de la dégradation du polymère impliquant des réactions de déalkylation et de déshydrogénation. Au-delà de cette température, le résidu varie entre 0 et 27% de la masse totale et il correspond à la teneur en charge inorganique présente dans chaque échantillon. Le tableau 25 récapitule les principaux résultats issus de cette analyse.

Tableau 25 : Les teneurs en charges organique et inorganique des différents PVC

Echantillon	Teneur de la fraction polymérique	Teneur en charge organique	Teneur en charge inorganique
PVC Pur	100%	/	/
PVC sanitaire	53%	20%	27%
PVC Nucléaire	94%	/	6%
PE Pur	100%	/	/

II.5.4 Chromatographie d'exclusion stérique (GPC/SEC)

La figure 45 montre les réponses des différents détecteurs en fonction du temps de rétention. Au départ, comme l'étude était centrée uniquement sur le PVC rigide, les analyses GPC/SEC ont été réalisées sur différents types de PVC. Par la suite, lorsque le choix des polymères a été élargi au polyéthylène (PE), la machine n'était plus disponible, ce qui n'a pas permis d'étendre ces analyses au PE.

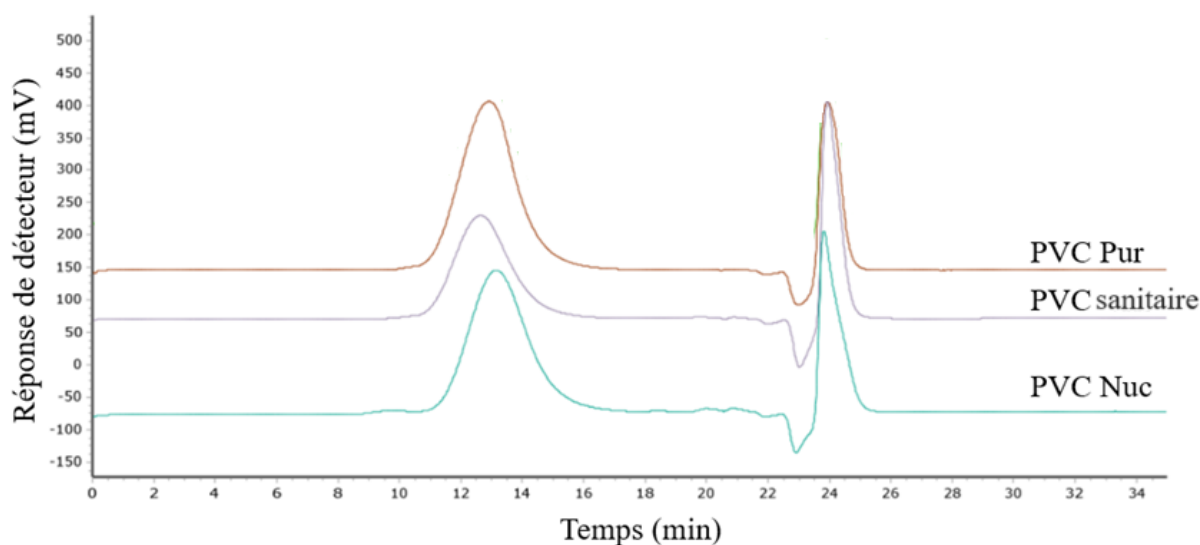


Figure 45 : Les chromatogrammes issus l'analyse des PVC par GPC

Les différents chromatogrammes présentent deux pics : un correspond au PVC et l'autre pour déterminer la masse molaire. Les masses molaires moyennes en poids, en nombre et en masse obtenues par ces chromatogrammes sont données dans le tableau 26.

Tableau 26 : Les valeurs des masses moléculaires moyennes relatives en poids (Mw), en nombre (Mn), la masse au pic (Mp) et l'indice de dispersité

Matériaux	Mp (g.mol ⁻¹)	Mn (g.mol ⁻¹)	Mw (g.mol ⁻¹)	Ip
PVC Pur	87 479	57 920	126 034	2,2
PVC sanitaire	111 217	67 854	146 139	2,2
PVC Nucléaire	66 479	38 696	83 963	2,2

$$Ip = Mw/Mn$$

Chapitre III : Comportement des plastiques durant l'hydrolyse à différentes températures

Dans ce chapitre, nous avons entrepris une série d'expériences visant à étudier les effets de l'hydrolyse sur 3 polymères plastiques (le PVC pur, le PVC sanitaire et le PE) sous forme de poudre et à des températures de 25°C, 45°C et 90°C. Ces expériences ont été conduites en solution alcaline et à pH neutre.

III.1 Caractérisation des plastiques hydrolysés

L'aspect visuel permet de constater des changements remarquables sur la couleur des plastiques après leur hydrolyse. Chaque polymère se caractérise par un changement particulier. Le type de la solution (neutre ou alcaline) ainsi que la durée de l'hydrolyse ont également un effet direct sur les différentes colorations.

Ainsi, pour le PVC pur mis en contact pendant 6 mois avec la solution à pH neutre, sa couleur est devenue rose alors qu'en solution alcaline, cette coloration s'accroît et tend vers le rouge pourpre (figure 46). Aucune coloration n'a été constatée dans le cas du PVC sanitaire et on observe plutôt une perte de sa couleur grise au cours du temps quel que soit le pH. Quant au PE, un léger jaunissement est observé essentiellement à pH alcalin (figure 46).

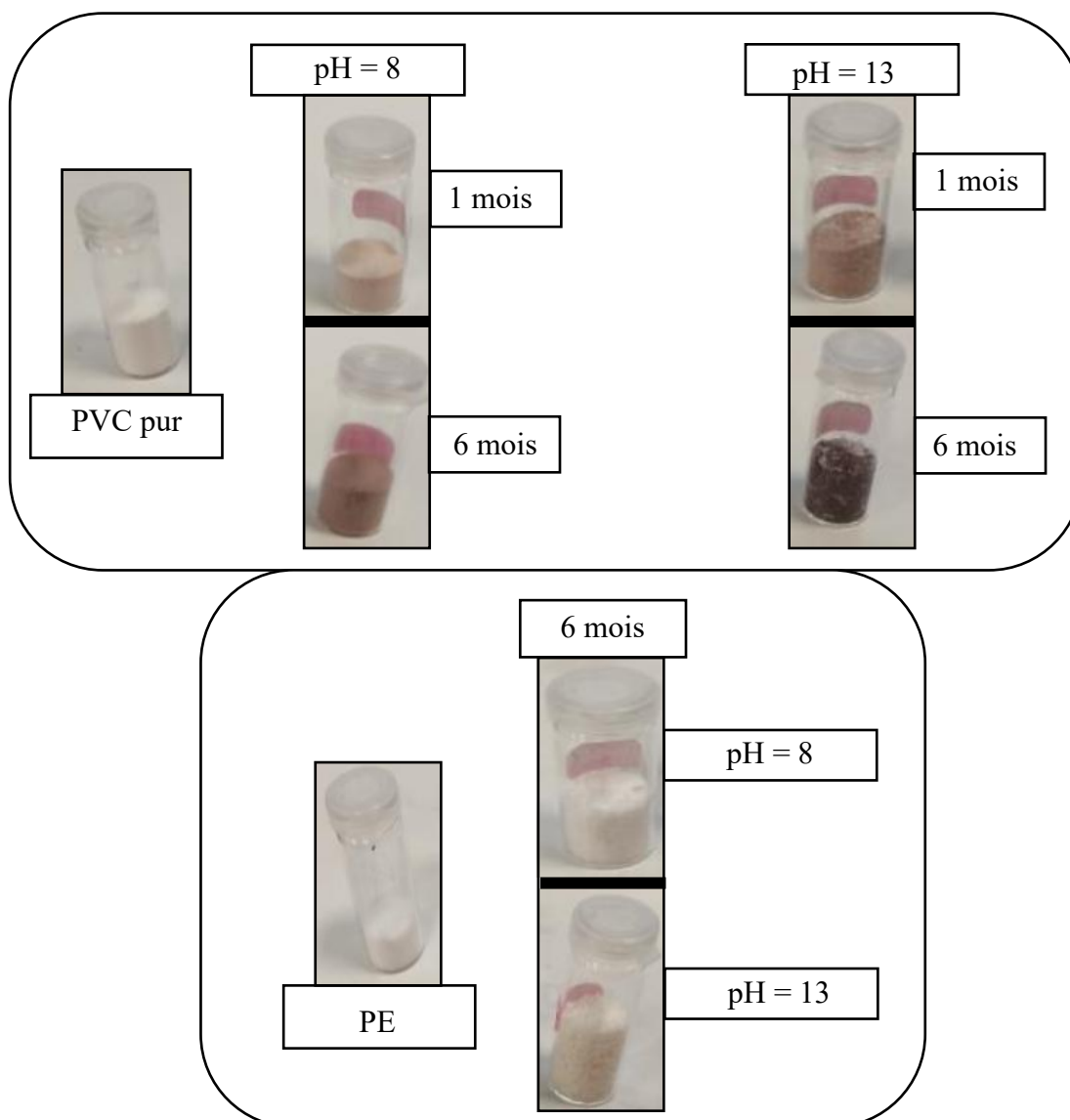


Figure 46 : A : Echantillons de (a) PVC pur et hydrolysés à 90°C pendant 6mois à (b) pH = 8 et (c) pH = 13 - B : Echantillons du (a) PE pur et des PE hydrolysés (b) à pH = 8 et (c) à pH =13 à 90°C pendant 6 mois

Au-delà des variations observées au niveau de la coloration, un gonflement significatif de ces plastiques a également été détecté. Les plastiques ont, d'apparence, augmenté leur volume de manière notable. Ce phénomène est probablement dû à l'absorption de l'eau au sein du polymère. Chantreux (2021) a d'ailleurs observé un phénomène similaire, corroborant ainsi cette hypothèse. Cela nous permet de dire que l'hydrolyse n'est pas que superficielle mais peut s'opérer en profondeur.

III.1.1 Évolution des groupements fonctionnels sur la chaîne polymérique

Nos analyses montrent que l'hydrolyse en solution neutre ou en solution alcaline des différents types du PVC pur, PVC sanitaire et PE en présence d'oxygène entraîne des changements d'allures des spectres infrarouges respectifs. En effet les figures 47, 48 et 49 représentent les diverses régions spectrales concernées par ces changements pour ces 3 polymères. Les spectres des composés après hydrolyse sont comparés aux spectres des produits avant hydrolyse (partie II.5.1).

Seuls les spectres infrarouges des plastiques hydrolysés en solution neutre sont présentés étant donné qu'aucune différence n'a été observée avec ceux en solution alcaline.

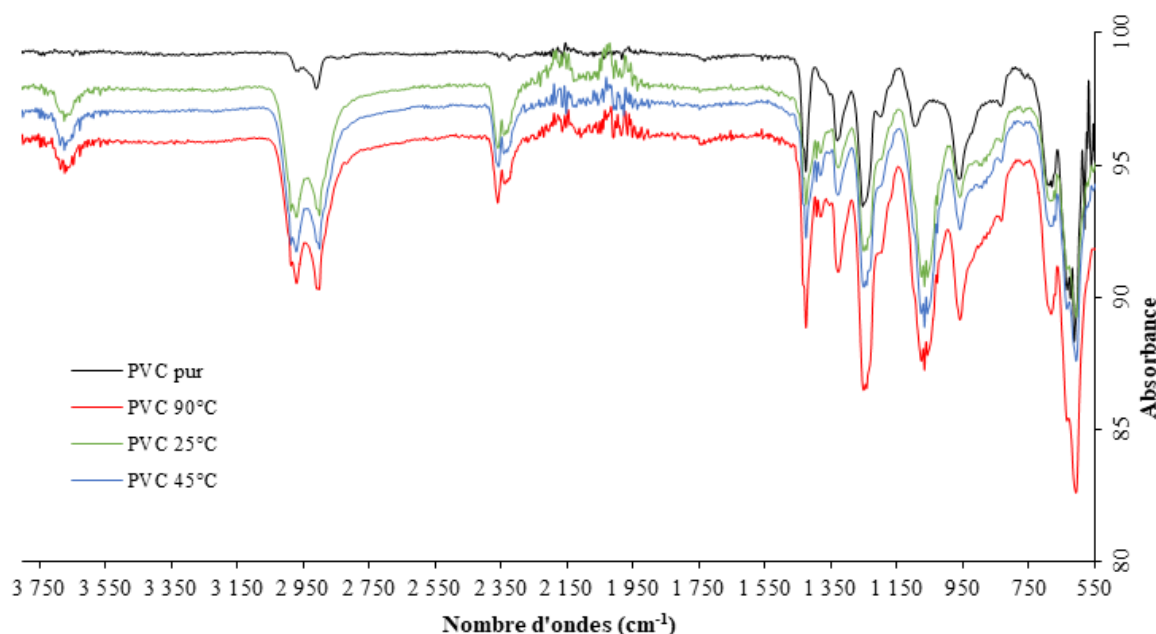


Figure 47 : Spectres FTIR du PVC pur non hydrolysé et des PVC pur après 6 mois d'hydrolyse à pH neutre à 25°C, 45°C et 90°C

Après une période de 6 mois d'hydrolyse, le spectre IR du PVC pur montre l'apparition d'un doublet dans la région des 2300 à 2400 cm^{-1} , accompagné d'un nouveau pic situé à 3600 cm^{-1} (figure 47). Pour les PVC sanitaires hydrolysés, on observe des changements spectraux similaires mais avec une intensité du doublet de pics entre 2300 et 2400 cm^{-1} réduite par rapport à celle du PVC pur. De plus, les deux bandes caractéristiques de ce PVC (autour de 1400 cm^{-1} et près de 800 cm^{-1}) montrent une légère augmentation à 25°C, puis diminuent progressivement à des températures plus élevées.

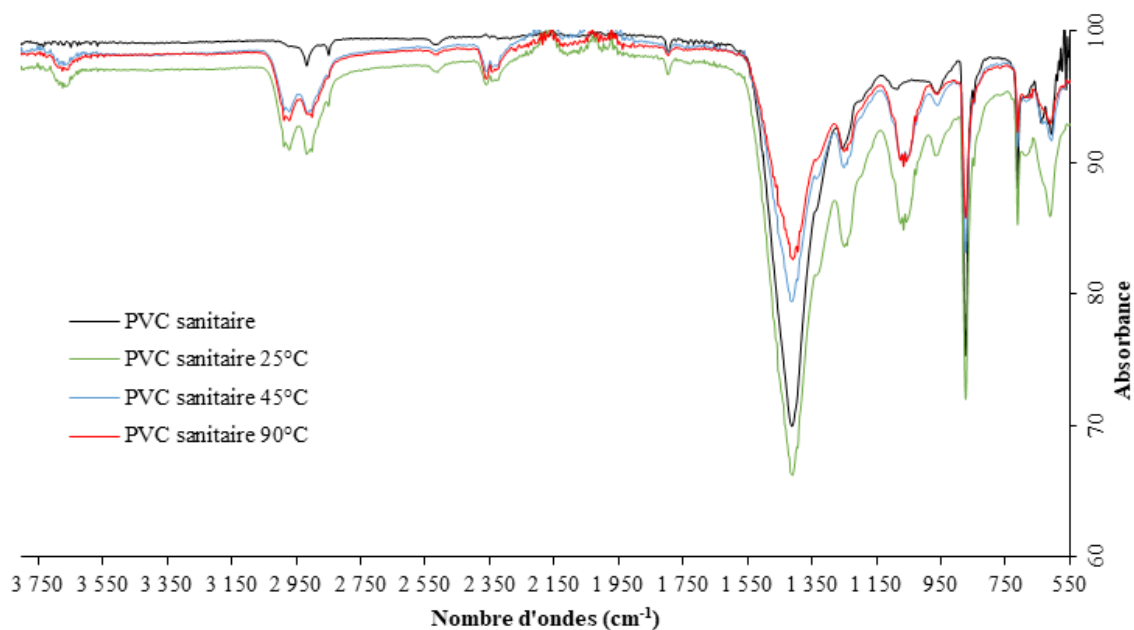


Figure 48 : Spectres FTIR du PVC sanitaire non hydrolysé et des PVC sanitaires après 6 mois d'hydrolyse à pH neutre à 25°C, 45°C et 90°C

L'hydrolyse du polyéthylène a entraîné également des modifications significatives dans son spectre infrarouge (figure 49). À des températures de 45 et 90°C, une nouvelle bande apparaît aux alentours de 1700 cm⁻¹ qui correspond à l'élongation de la liaison double carbone-oxygène (C=O). En parallèle, les bandes associées aux liaisons C-H, situées dans la région de 2800-3000 cm⁻¹, ont montré un léger déplacement.

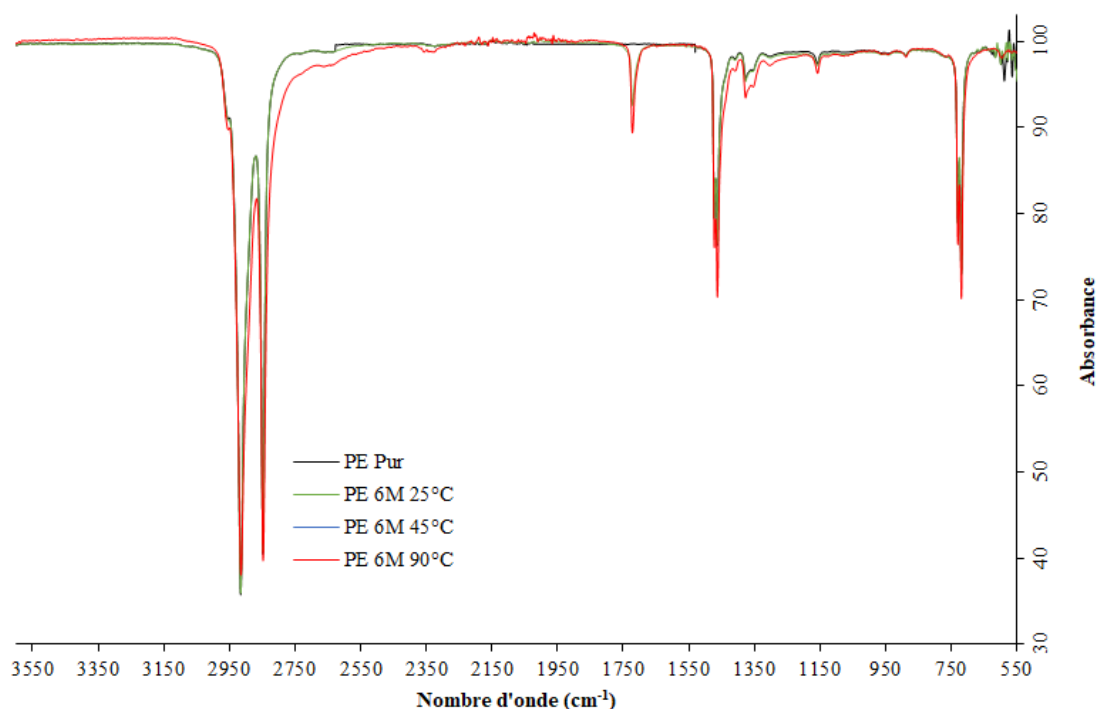


Figure 49 : Spectres FTIR du (a) PE pur non hydrolysé et des PE après 6 mois d'hydrolyse

III.1.2 Analyses des additifs post-hydrolyse (GC-MS)

L'extrait organique du PVC pur initial ne contenait aucune molécule confirmant l'absence totale d'additifs: il en est de même dans l'extrait du produit après hydrolyse, quel que soit le pH.

Le tableau 28 montre l'évolution de la composition moléculaire des extraits du PVC sanitaire avant et après 6 mois d'hydrolyse à différentes températures, en fonction du pH. Ces analyses ont été réalisées en triplica.

Tableau 28 : Molécules extraites (en µg/g) du PVC sanitaire après 6 mois d'hydrolyse en solution neutre et alcaline

	Molécules extraites	Formule brute	PVCs µg/g	PVCs après 6 mois en solution neutre µg/g			PVCs après 6 mois en solution alcaline µg/g		
			PI	25°C	45°C	90°C	25°C	45°C	90°C
<u>Alcanes</u>	Octadecane	C ₁₈ H ₃₈	1,7	2,6	1,9	-	2,9	3,2	3,6
	Eicosane	C ₂₀ H ₄₂	4,5	4,7	17,1	4,4	4,6	18,2	18,6
	Docosane	C ₂₂ H ₄₆	8,4	7,7	8,3	8,3	8,9	10,2	13,3
	Tricosane	C ₂₃ H ₄₈	5,9	8,4	7,3	7,6	10,6	13,6	17,2
	Tetracosane	C ₂₄ H ₅₀	18,7	24,1	24,8	25,2	28,2	29,0	30,3
	Pentacosane	C ₂₅ H ₅₂	13,3	19,3	22,1	24,2	24,6	27,0	30,5
	Hexacosane	C ₂₆ H ₅₄	16,2	22,9	25,4	24,2	24,5	27,4	31,3
	Heptacosane	C ₂₇ H ₅₆	11,8	15,5	16,1	19,0	17,3	19,9	22,3
	Octacosane	C ₂₈ H ₅₈	13,5	17,4	18,3	22,3	18,9	20,1	24,1
	Nonacosane	C ₂₉ H ₆₀	8,6	9,9	10,9	14,3	11,9	13,3	16,4
	triacontane	C ₃₀ H ₆₂	9,2	11,1	16,9	18,7	12,3	18,7	21,0
	Hentriacontane	C ₃₁ H ₆₄	4,8	4,9	4,0	9,9	6,3	7,7	11,9
	Dotriacontane	C ₃₂ H ₆₆	5,9	6,3	5,1	13,8	7,6	6,3	16,7
	Trtriacontane	C ₃₃ H ₆₈	2,9	3,0	4,6	7,3	4,0	5,2	9,3
	Tetratriacontane	C ₃₄ H ₇₀	4,4	4,5	4,9	12,3	5,6	7,1	15,9
	Pentatriacontane	C ₃₅ H ₇₂	3,2	3,5	4,0	7,5	4,4	6,3	9,2
	Hexatriacontane	C ₃₆ H ₇₄	4,8	4,9	5,1	9,8	6,3	7,3	13,0
	Heptatriacontane	C ₃₇ H ₇₆	2,9	2,9	3,3	5,3	4,3	6,7	9,3
	Octatriacontane	C ₃₈ H ₇₈	3,9	4,8	5,8	6,7	4,8	6,4	9,8
	Nonatriacontane	C ₃₉ H ₈₀	2,6	2,8	3,9	4,5	3,7	5,9	7,5
	Tétracontane	C ₄₀ H ₈₂	2,3	2,9	3,5	4,4	3,9	5,9	9,6
Somme des alcanes			150	184	213	250	216	265	341
<u>Esters</u>	DEHA	C ₂₂ H ₄₂ O ₄	32,9	28,7	23,2	20,8	25,3	18,5	15,7
	DEHP	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	3,0	2,7	2,6	2,2	2,1	1,3	0,6
	DEHT	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	8,5	6,0	4,6	4,3	4,9	3,0	1,1
	DINP	C ₂₆ H ₄₂ O ₄	2,4	2,2	2,1	2,0	1,8	1,0	0,2
	TOTM	C ₃₃ H ₅₄ O ₆	1,5	1,1	1,1	1,0	1,1	0,8	0,5
	Somme des esters		48	41	34	30	35	25	18
<u>Alcools</u>	Bisphenol A	C ₁₅ H ₁₆ O ₂	5,9	5,5	3,9	1,5	4,3	3,5	0,3
	Octadecanol	C ₁₈ H ₃₈ O	3,8	3,5	4,3	9,4	5,7	6,8	12,6
	Somme des alcools		10	9	8	10	10	10	13
<u>Acides</u>	Acide tertadécanoïque	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	-	2,3	2,4	2,4	5,3	5,9	8,9
	Acide hexadécanoïque	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	-	6,1	7,9	15,3	7,3	9,7	19,7
	Acide octadécanoïque	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	-	-	1,6	3,8	-	1,8	3,5
	Somme des acides		-	8	12	22	13	17	32
	NI 1	-	14,6	19,0	45,0	48,6	20,3	48,3	57,1
Total des molécules extraites			223	261	312	359	294	365	461

L'hydrolyse du PVC sanitaire révèle une augmentation de la quantité de molécules et d'additifs extraits, qui croît avec la température. Après six mois d'hydrolyse à 25°C, cette augmentation est de +38 µg/g dans l'eau pure (18%) et de +71 µg/g (33%) dans la solution alcaline (tableau 28). Elle est beaucoup plus importante à 90°C : +136 µg/g dans l'eau pure (56%) et +240 µg/g (106%) dans la solution alcaline.

Dans l'eau pure à pH neutre, cette augmentation est observée pour la plupart des n-alcanes et alcools présents dans l'extrait initial. Des acides carboxyliques apparaissent après l'hydrolyse : l'acide hexadécanoïque, l'acide dodécanoïque et l'acide octadécanoïque ont été détectés en quantités égales à 2,4, 15,3 et 3,8 µg/g de PVC, respectivement, après six mois d'hydrolyse à 90°C. Il est également à noter qu'un produit dont la structure n'a pas été identifiée augmente fortement à 45°C et 90°C.

Les concentrations des phtalates DEHP, DINP et DEHT dans le PVC après hydrolyse à 90°C pendant six mois varient significativement. Notamment, le DEHT subit une réduction plus importante en solution neutre, atteignant 50%, contre 17% pour le DINP et 27% pour le DEHP. Ces différences se reflètent également dans les résultats obtenus avec des solutions alcalines, où la diminution du DEHP atteint 80%, presque trois fois plus qu'en solution neutre. Ce comportement n'est pas limité aux phtalates, le bisphénol-A suivant une dynamique similaire avec une baisse marquée de sa concentration lorsque le PVC sanitaire est immergé dans la solution alcaline.

Simultanément, l'évolution de la concentration des alcanes montre une augmentation progressive en fonction de la température. À 90°C, la concentration des alcanes passe de 150 µg/g de PVC à 250 µg/g de PVC en solution neutre, et de 150 µg/g de PVC à 341 µg/g de PVC en solution alcaline, illustrant une influence marquée du milieu sur sa dégradation.

Par ailleurs, l'apparition de trois acides (l'acide tétradécanoïque, l'acide hexadécanoïque et l'acide octadécanoïque) à chaînes carbonées paires, absents initialement, a été observée après hydrolyse. Bien que leurs quantités restent faibles, ces acides se forment en plus grande proportion en solution alcaline (32 µg/g de PVC) qu'en solution neutre (22 µg/g de PVC).

La distribution des familles chimiques identifiées dans l'extrait du PVC sanitaire est illustrée par un histogramme présenté en Annexe 5.

Dans le cas du polyéthylène, il a été constaté que les concentrations d'alcanes en solution varient en fonction de la température et du pH, avec des différences marquées entre le milieu neutre et alcalin. À 25°C, une diminution des concentrations d'alcanes est observée. Cependant, lorsque la température augmente, notamment à 45°C et 90°C, les concentrations d'alcanes augmentent de façon significative, et plus particulièrement en milieu alcalin.

L'analyse du polyéthylène après hydrolyse révèle également l'apparition d'acides carboxyliques (tableau 29). Ces acides de C₈ (C₈H₁₆O₂) à C₂₀ (C₂₀H₄₀O₂) voient leur concentration augmenter avec la température d'hydrolyse, atteignant les niveaux les plus élevés en milieu alcalin. Indépendamment des conditions expérimentales, les trois principaux acides gras présents dans les solutions sont l'acide hexadécanoïque, l'acide octadécanoïque et

l'acide eicosanoïque.

Tableau 28 : Quantités de molécules extraites en µg/g du PE après 6 mois d'hydrolyse en solution neutre

Molécules extraites		Formule brute	PE	PE après 6 mois en solution neutre			PE après 6 mois en solution neutre		
			µg/g	µg/g			µg/g		
			PI	25°C	45°C	90°C	25°C	45°C	90°C
Acides	Acide Octanoïque	C ₈ H ₁₆ O ₂	-	-	-	Trs	-	-	0,2
	Acide Nonanoïque	C ₉ H ₁₈ O ₂	-	-	-	Trs	-	-	0,1
	Acide Decanoïque	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	-	-	Trs	Trs	-	0,1	0,3
	Acide Undecanoïque	C ₁₁ H ₂₂ O ₂	-	-	-	0,1	-	-	0,3
	Acide Dodecanoïque	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	-	-	Trs	0,5	-	0,1	0,7
	Acide Octanedioïque	C ₈ H ₁₄ O ₄	-	Trs	Trs	Trs	Trs	Trs	0,1
	Acide Tridecanoïque	C ₁₃ H ₂₆ O ₂	-	-	0,2	0,9	0,2	0,4	1,1
	Acide Tetradecanoïque	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	-	-	2,2	4,4	-	3,1	5,9
	Acide Decanedioïque	C ₁₀ H ₁₈ O ₄	-	0,2	0,6	0,6	0,4	0,9	1,2
	Acide Pentadécanoïque	C ₁₅ H ₃₀ O ₂	-	Trs	0,7	2,8	0,1	1,2	3,5
	Acide Hexadécanoïque	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	-	0,5	4,2	8,9	0,7	5,9	11,2
	Acide Heptadécanoïque	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	-	-	0,5	3,0	0,1	0,7	3,9
	Acide Octadécanoïque	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	-	-	4,7	10,5	-	6,1	12,8
	Acide Nonadécanoïque	C ₁₉ H ₃₈ O ₂	-	-	-	2,3	-	-	3,9
	Acide Eicosanoïque	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	-	-	2,3	8,2	-	2,9	10,7
	Acide Hexadécanedioïque	C ₁₆ H ₃₀ O ₄	-	1,1	3,2	3,4	2,0	5,1	6,4
	Acide Heneicosanoïque	C ₂₁ H ₄₂ O ₂	-	-	-	2,1	-	0,2	2,9
	Acide Docosanoïque	C ₂₂ H ₄₄ O ₂	-	-	1,5	5,7	-	2,3	8,2
	Acide Tricosanoïque	C ₂₃ H ₄₆ O ₂	-	1,4	3,6	4,6	1,7	4,8	7,1
	Acide Tetracosanoïque	C ₂₄ H ₄₈ O ₂	-	-	0,5	3,4	0,1	0,7	5,2
	Acide Pentacosanoïque	C ₂₅ H ₅₀ O ₂	-	1,2	2,8	4,5	1,5	3,2	6,3
	Acide Hexacosanoïque	C ₂₆ H ₅₂ O ₂	-	1,0	1,8	2,6	1,2	2,1	3,2
	Acide Octacosanoïque	C ₂₈ H ₅₆ O ₂	-	0,6	1,2	1,8	0,7	1,5	2,1
Somme des acides			-	6	31	72	9	42	99
Alcanes	Pentadecane	C ₁₅ H ₃₂	21	-	11	7	-	10	10
	Heptadecane	C ₁₇ H ₃₆	110	25	41	91	32	67	120
	Octadecane	C ₁₈ H ₃₈	334	8	12	31	8	13	33
	Nonadecane	C ₁₉ H ₄₀	159	67	157	186	82	163	192
	Eicosane	C ₂₀ H ₄₂	27	6	9	24	8	12	26
	Heneicosane	C ₂₁ H ₄₄	164	67	223	260	93	240	276
	Docosane	C ₂₂ H ₄₆	-	4	14	24	6	18	27
	Tricosane	C ₂₃ H ₄₈	185	102	277	344	115	299	367
	Tetracosane	C ₂₄ H ₅₀	-	4	14	27	5	16	29
	Pentacosane	C ₂₅ H ₅₂	70	84	242	337	92	266	350
	Hexacosane	C ₂₆ H ₅₄	-	3	8	19	6	10	22
	Heptacosane	C ₂₇ H ₅₆	32	37	111	200	41	124	223
	Nonacosane	C ₂₉ H ₆₀	-	24	69	99	32	79	125
	Triacontane	C ₃₀ H ₆₂	28	31	30	39	32	34	42
	Untriacontane	C ₃₁ H ₆₄	26	29	28	27	30	31	35
	Dotriacontane	C ₃₂ H ₆₆	20	22	26	25	24	26	27
	Tritriacontane	C ₃₃ H ₆₈	16	13	14	16	14	16	18
Somme des alcanes			1192	526	1286	1756	620	1424	1922
Cétons	Tetradecan-2-one	C ₁₄ H ₂₈ O	137	-	11	79	-	19	92
	Hexadecan-2-one	C ₁₆ H ₃₂ O	494	144	315	373	165	324	400
	Octadecan-2-one	C ₁₈ H ₃₆ O	676	305	729	810	352	780	833

	Eicosan-2-one	C ₂₀ H ₄₀ O	736	362	922	909	403	986	999
	Docosan-2-one	C ₂₂ H ₄₄ O	717	358	927	-	410	990	1003
	Tetracosan-2-one	C ₂₄ H ₄₈ O	634	-	966	1098	-	981	1002
	Hexacosan-2-one	C ₂₆ H ₅₂ O	495	262	788	1047	303	896	1200
	Octacosan-2-one	C ₂₈ H ₅₆ O	338	200	632	910	214	683	958
	Triacontan-2-one	C ₃₀ H ₆₀ O	193	126	446	601	145	489	649
	Dotriacontan-2-one	C ₃₂ H ₆₄ O	82	55	202	241	63	240	274
	Tetratricontan-2-one	C ₃₄ H ₆₈ O	23	13	48	48	14	53	57
	Somme des cétones		4525	1825	5986	6116	2069	6441	7467
Alcool	Tridecan-2-ol	C ₁₃ H ₂₈ O	-	-	-	0,1	-	0,1	0,3
	Tetradecan-2-ol	C ₁₄ H ₃₀ O	0,2	trs	trs	0,2	Trs	0,1	0,4
	Pentadecan-2-ol	C ₁₅ H ₃₂ O	1,3	0,2	0,5	0,9	0,3	0,6	1,1
	Hexadecan-2-ol	C ₁₆ H ₃₄ O	1,2	0,3	0,6	0,8	0,4	0,7	0,9
	Heptadecan-2-ol	C ₁₇ H ₃₆ O	2,8	0,9	2,0	2,0	1,0	2,4	2,9
	Octadecan-2-ol	C ₁₈ H ₃₈ O	2,5	0,5	2,0	1,6	0,6	2,2	1,9
	Nonadecan-2-ol	C ₁₉ H ₄₀ O	2,9	1,2	3,0	2,8	1,3	3,2	3,1
	Eicosan-2-ol	C ₂₀ H ₄₂ O	2,7	0,8	2,8	2,5	0,9	3,1	2,9
	Heneicosan-2-ol	C ₂₁ H ₄₄ O	3,1	1,4	3,2	3,7	1,5	3,5	4,0
	Docosan-2-ol	C ₂₂ H ₄₆ O	2,4	1,1	2,6	2,7	1,2	2,8	2,9
	Tricosan-2-ol	C ₂₃ H ₄₈ O	3,4	1,5	3,9	4,3	1,6	4,0	4,8
	Tetracosan-2-ol	C ₂₄ H ₅₀ O	3,2	1,3	4,0	4,5	1,4	4,2	4,9
	Octacosan-2-ol	C ₂₈ H ₅₈ O	2,7	0,8	-	3,9	0,9	2,1	4,2
	Triacontan-2-ol	C ₃₀ H ₆₂ O	1,1	0,6	-	2,2	0,8	0,9	2,8
	Untricontan-2-ol	C ₃₁ H ₆₄ O	0,7	0,2	-	1,6	0,3	0,4	1,7
	Dotriacontan-2-ol	C ₃₂ H ₆₆ O	0,6	0,2	-	0,5	0,3	0,5	0,9
	Somme des alcools		31	11	24	35	12	31	40
Total molécules extraites			5748	2368	7327	7979	2710	7938	9528

Le comportement des alcools détectés dans le produit de départ est similaire à celui des alcanes. À 25°C, les concentrations diminuent pour tous les alcools, puis augmentent de nouveau à 45°C, et continuent de croître à 90°C, à l'exception de quelques-uns, notamment le tridecan-2-ol et le tetradecan-2-ol qui réapparaissent lorsque la température augmente. La distribution des familles chimiques identifiées dans l'extrait du PE est illustrée par un histogramme présenté en Annexe 6.

III.2 Caractérisation de la solution de dégradation des plastiques étudiés

III.2.1 Suivi du pH des solutions

Le pH de la phase aqueuse évolue au cours des expériences en fonction des matériaux (figures 50 et 51) et de la nature de solution de dégradation. Pour les polymères purs (PE et PVC) mis en contact avec une solution neutre, une diminution remarquable influencée par la température a été observée au cours du temps. En effet, après 6 mois d'hydrolyse, le pH initialement compris entre 8 et 8,5, chute à 5,0 et 5,3 à 45°C et 4,5 et 2,8 à 90°C (pour les PE et PVC pur, respectivement), alors qu'il n'évolue que très peu à 25°C (pH = 8,2 et 8,3 à 25°C pour le PE et le PVC pur, respectivement). En solution alcaline, ces diminutions sont moins

importantes et ne dépassent pas deux unités de pH même à 90°C.

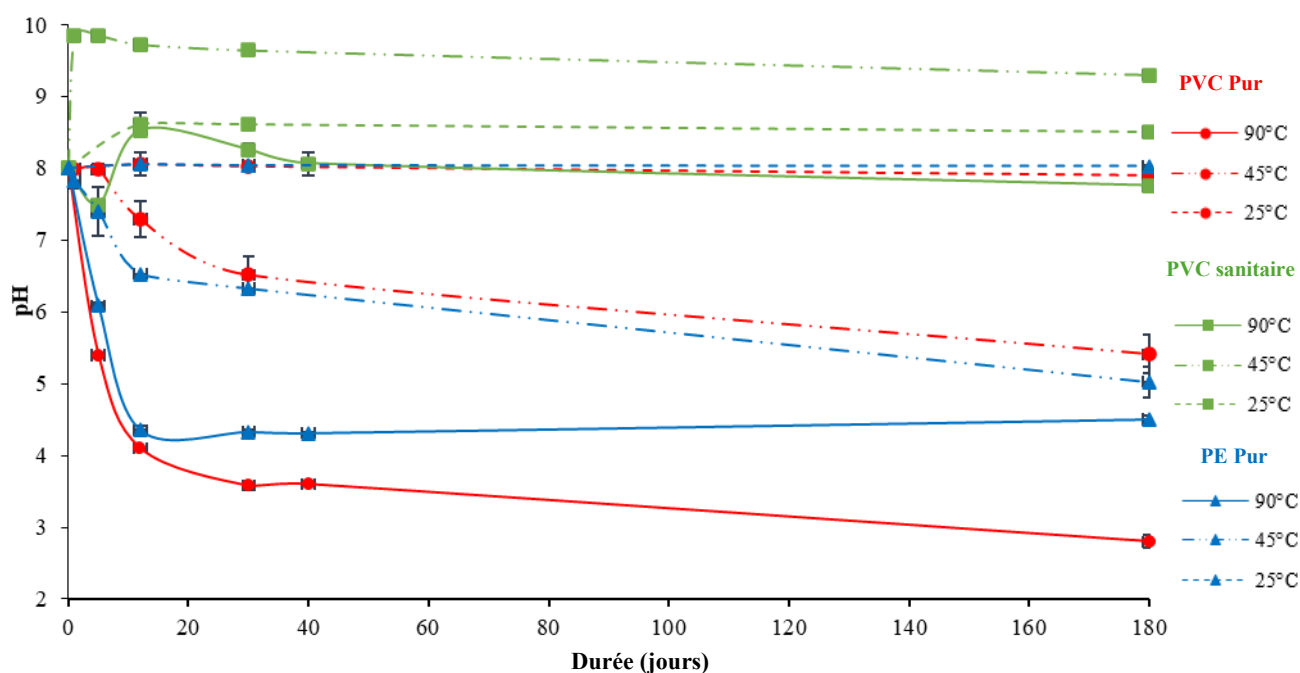


Figure 50 : Evolution du pH des solutions de dégradation des trois polymères hydrolysés en solution neutre à 25°, 45° et 90°C

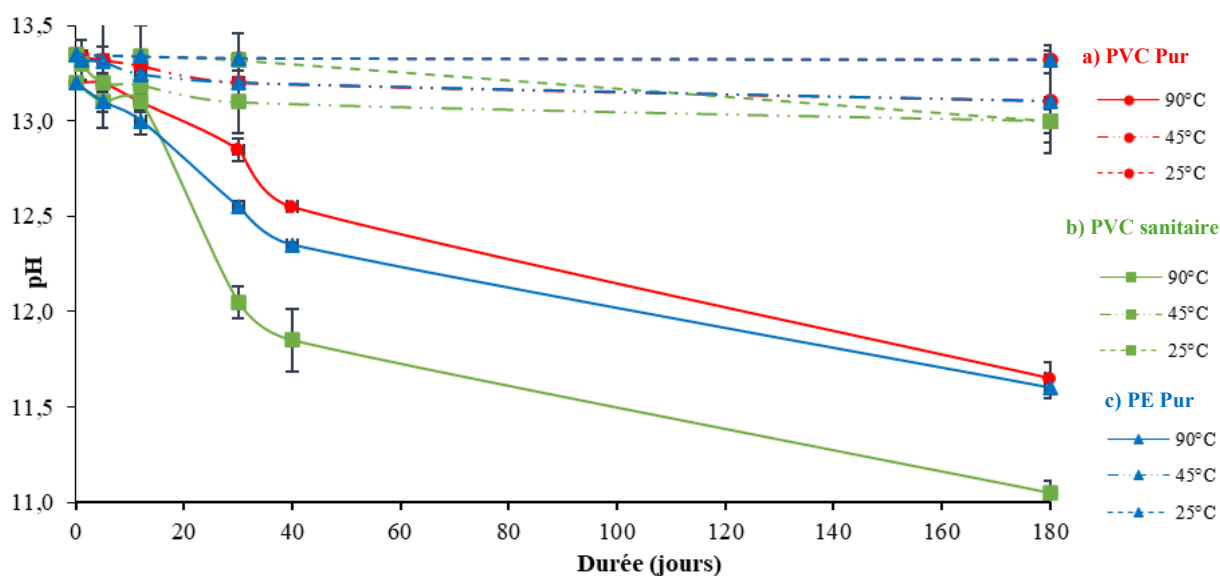


Figure 51 : Evolution du pH des solutions d'hydrolyse en solution alcaline du (a) PVC pur, (b) PVC sanitaire et (c) du PE pur à 25°, 45° et 90°C

Pour le PVC sanitaire, le pH de la solution neutre augmente d'une unité au début de l'expérience, puis se stabilise entre pH 7,8 et 8,5, sans variation, même après six mois de

contact avec le plastique. En revanche, en solution alcaline, le comportement est nettement différent : le pH diminue de deux unités, ce qui est supérieur à la diminution d'une unité observée pour les deux autres plastiques.

La stabilité du pH observée dans les échantillons de PVC sanitaire au cours des expériences a éveillé notre intérêt quant aux raisons potentielles de ce comportement. Nous avons alors émis l'hypothèse que la présence de calcite, utilisée comme additif dans le PVC sanitaire, pourrait jouer un rôle déterminant dans cette stabilité.

Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons réalisé des analyses complémentaires. Tout d'abord, nous avons suivi l'évolution de la concentration en cation Ca^{2+} , probablement libéré par la calcite, pour observer si sa quantité variait au fil du temps.

De plus, nous avons comparé la libération des ions chlorure (Cl^-) entre le PVC pur et le PVC sanitaire. Cette comparaison est essentielle pour identifier d'éventuelles différences dans les mécanismes de dégradation entre ces deux types de plastique, notamment en ce qui concerne la dissociation des ions chlorures.

L'analyse des espèces ioniques révèle une augmentation de la concentration en ions chlorure, après 6 mois, par un facteur de 10 (de 5 mg.L^{-1} à 51 mg.L^{-1}) lorsque la température augmente de 25°C à 90°C pour le PVC sanitaire (figure 52). Le PVC pur libère des quantités d'ions chlorure similaires au PVC sanitaire après 6 mois, quelle que soit la température. À 90°C , par exemple, le PVC pur relargue 57 mg/L , tandis que le PVC sanitaire en libère 51 mg/L . De plus, l'évolution de cette libération suit une trajectoire quasiment parallèle pour les deux matériaux.

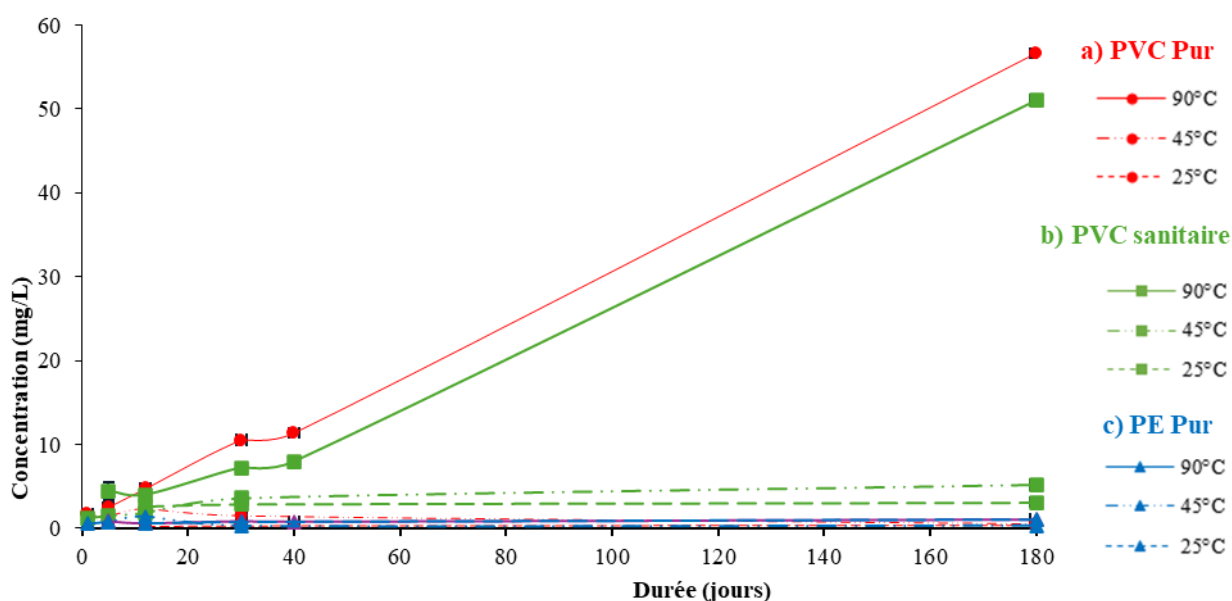


Figure 52 : Evolution de la libération des ions chlorure des 3 polymères au cours du temps en solution neutre à trois températures

Dans le cas du PVC pur, aucune trace de Ca^{2+} n'a été détectée, indépendamment de la solution ou de la température, les valeurs étant toujours nulles. Pour le PVC sanitaire, aucune détection de calcium n'a été observée à 25°C et 45°C. En revanche, à 90°C, une concentration de 2,5 mg/L a été mesurée après 40 jours, augmentant progressivement pour atteindre 34 mg/L après 180 jours.

III.2.2 Mesure du carbone organique dissous

a. Hydrolyse neutre

Après 6 mois d'hydrolyse, la concentration de carbone organique dissous (COD) évolue peu ou pratiquement pas pour les 3 plastiques à 25°C et 45°C en solution neutre (figure 53). Le PVC sanitaire présente toutefois des teneurs en COD plus élevées. En revanche, les concentrations en COD ont augmenté de manière remarquable pour les trois matériaux à 90°C. Au cours des 30 premiers jours de dégradation à 90°C, ces concentrations augmentent très rapidement, puis beaucoup plus lentement pour atteindre des concentrations égales à 33 et 80 mg.L^{-1} pour le PE et le PVC sanitaire, respectivement, après 6 mois d'hydrolyse.

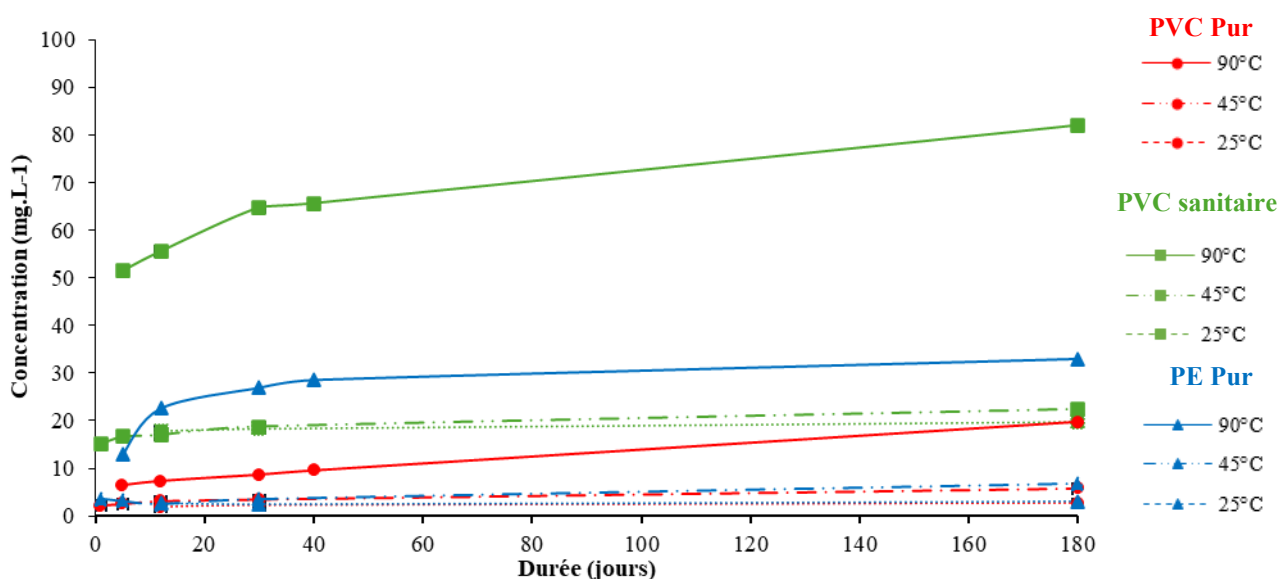


Figure 53 : Evolution de la quantité de carbone organique dissous au cours de l'hydrolyse de (a) PVC pur, (b) PVC sanitaire et (c) PE pur en solution neutre à 25°C, 45°C et 90°C

En revanche, la concentration en COD dans le PVC pur à 90°C augmente de manière régulière tout au long de l'hydrolyse pour atteindre une concentration de 20 mg.L^{-1} en fin d'expérience.

b. Hydrolyse basique

En solution alcaline, l'évolution des teneurs en COD issu de l'hydrolyse du PE est pratiquement identique à ce qui a été observé lors de l'hydrolyse en milieu neutre, et ceci quelle que soit la température de l'expérience : à 25°C et 45°C, les concentrations en COD restent constantes ($\Sigma 7 \text{ mg.L}^{-1}$) et à 90°C, la concentration augmente légèrement pour atteindre une concentration de 28 mg.L^{-1} (figure 54).

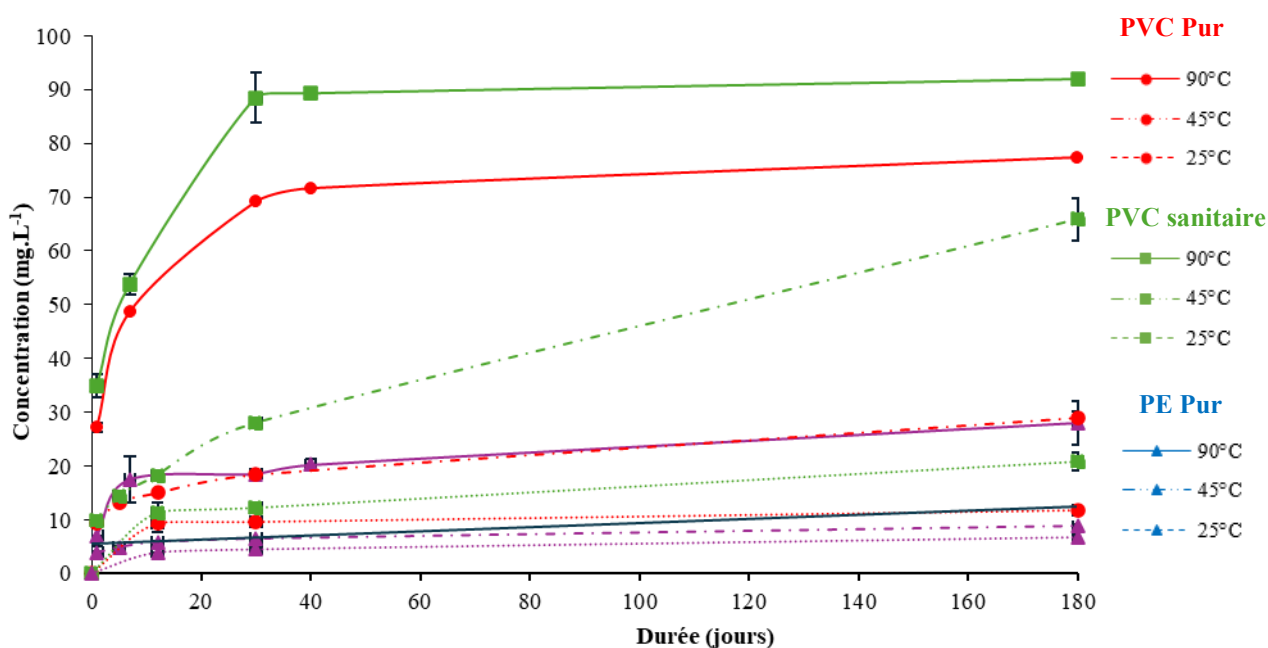


Figure 54 : Evolution de la quantité de carbone organique dissous au cours de l'hydrolyse de (a) PVC pur, (b) PVC sanitaire et (c) PE pur en solution alcaline à 25°C, 45°C et 90°C

En revanche, les expériences utilisant les PVC pur et sanitaire présentent, quant à elles, des différences notables par rapport à celles menées en milieu neutre. La concentration en COD issu de l'hydrolyse du PVC pur n'évolue pratiquement pas à 25°C, mais présente une légère augmentation pour atteindre 20 mg.L^{-1} après 180 jours lorsque les expériences sont menées à 45°C. L'hydrolyse à 90°C sur le PVC pur présente une augmentation très rapide du COD au cours des 30 premiers jours (passage de 0 à 69 mg.L^{-1}), puis le PVC pur ne relargue presque plus de carbone en solution. Pour les expériences mettant en jeu le PVC sanitaire, tout comme les deux autres polymères, l'évolution et la teneur en COD relargué par le PVC à 25°C sont identiques à ce qui a été observé en milieu neutre, mais sont beaucoup plus marquée à 45°C et à 90°C. Cette augmentation de la teneur en COD est régulière tout au long des 180 jours d'hydrolyse à 45°C (pour atteindre 65 mg.L^{-1}). Néanmoins, à 90°C, la variation du COD présente un comportement similaire à celui du PVC pur, bien que plus marqué : la concentration augmente rapidement durant les 30 premiers jours, puis se stabilise, avec une

évolution faible ou quasi nulle jusqu'à 180 jours.

III.2.3 Identification et quantification des molécules organiques relarguées en solution

Dans le cadre de cette méthodologie, les solutions issues de la dégradation des matériaux polymères ont été analysées par chromatographie liquide à ultra-haute performance (UHPLC). Cette approche permet l'identification et le suivi des composés relargués lors de la dégradation des différents polymères étudiés. Dans l'analyse de la dégradation du PVC et du PE, une sélection rigoureuse des acides est entreprise, cherchant à refléter fidèlement la diversité des produits de dégradation et sept acides distincts ont été choisis.

Les acides sélectionnés pour l'étude sont les acides phthaliques, dichloroacétique, malonique, succinique, glutarique, adipique et pimélique. Ces acides ont été sélectionnés car ils sont mentionnés dans plusieurs références (Chantreux, 2021 ; CEA, 2014 et Colombani, 2007) et ont été recherchés dans d'autres études.

Cependant, il est important de souligner que les acides acétique et formique susceptibles de se former au cours de l'expérience d'hydrolyse n'ont pas été détectés dans la majorité des expériences. L'acide acétique, a été identifié dans une de nos expériences, ce qui suggère que son absence n'est probablement pas due à une défaillance de détection, mais plutôt à une absence de formation dans nos conditions expérimentales. En ce qui concerne l'acide formique, son absence de détection pourrait être attribuée à plusieurs facteurs. Notamment, une portion initiale de l'échantillon est éliminée par la machine en raison des concentrations élevées en chlorure dans nos échantillons, cette procédure étant nécessaire pour éviter l'encrassement rapide de l'appareil.

Après 6 mois de contact avec les différents polymères, ces sept acides ont été identifiés avec confiance dans les solutions analysées dans les deux types de solution (tableaux 30 et 31). Les résultats présentés dans cette partie concernent exclusivement des expériences d'une durée de six mois car des essais préliminaires ont démontré que, pour les échantillons de courte durée, les données obtenues étaient insignifiantes et que les concentrations mesurées se situaient en dessous de la limite de détection de l'instrument.

Tableau 29 : Quantités d'acides en $\mu\text{g/L}$ libérés par les trois polymères étudiés dans la solution après 6 mois d'hydrolyse en solution neutre ($T_1 : 25^\circ\text{C}$; $T_2 : 45^\circ\text{C}$; $T_3 : 90^\circ\text{C}$)

	A. Phtalique $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$			A. Dichloroacétique $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2\text{O}_2$			A. Malonique $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4$			A. Succinique $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$			A. Glutarique $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4$			A. Adipique $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$			A. Pimélique $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_4$		
	T_1	T_2	T_3	T_1	T_2	T_3	T_1	T_2	T_3	T_1	T_2	T_3	T_1	T_2	T_3	T_1	T_2	T_3	T_1	T_2	T_3
PVC	-	-	-	-	-	-	-	-	2.9	-	-	45.2	-	-	2.1)	-	-	-	-	-	-
PVCs	-	21.2	39	-	-	6.7	-	-	6.5	-	35.2	76.5	-	-	4.9	-	45.9	115.9	-	-	0.8
PE	-	-	-	-	-	-	-	-	3.1	-	-	68.5	-	-	24.4	-	-	11.9	-	-	2.3

À 25°C , quelle que soit la solution en contact avec les plastiques, les différents acides présentent des quantités en dessous de la limite de détection de l'appareil. Cependant, en augmentant la température, les concentrations d'acides détectés augmentent, atteignant un maximum lors de l'hydrolyse à 90°C .

A 90°C , les quantités d'acide succinique produites sont les plus élevées pour les trois polymères. Dans le PVC sanitaire, l'acide adipique est de loin le produit le plus abondant, avec une quantité égale à $115 \mu\text{g.L}^{-1}$ à pH neutre (tableau 29) et à $134 \mu\text{g.L}^{-1}$ à pH =13 (tableau 30). Seules de faibles quantités d'acide glutarique $2,1 \mu\text{g.L}^{-1}$, d'acide malonique $2,9 \mu\text{g.L}^{-1}$ et d'acide succinique $45,2 \mu\text{g.L}^{-1}$ ont été observées après la dégradation du PVC pur en solution neutre. Cependant, en solution alcaline, ces concentrations sont plus importantes et sont égales à $4,8 \mu\text{g.L}^{-1}$, $4,3 \mu\text{g.L}^{-1}$ et $60,2 \mu\text{g.L}^{-1}$ respectivement et la formation de l'acide adipique est également observée (tableau 30). La dégradation du PE produit les mêmes acides (malonique, glutarique et succinique) mais dans des proportions différentes, avec la présence supplémentaire des acides adipique et pimélique.

De l'acide phtalique a aussi été détecté, mais uniquement dans les solutions de dégradation du PVC sanitaire, avec des quantités légèrement plus élevées lorsque l'expérience se déroulait dans une solution alcaline. De plus, dans la solution alcaline, il est détecté dès 25°C .

Tableau 30 : Quantités d'acides en µg/L libérés par les trois polymères étudiés dans la solution après 6 mois d'hydrolyse en solution alcaline (T₁ : 25°C ; T₂ : 45°C ; T₃ : 90°C)

	A. Phtalique			A. Dichloroacétique			A. Malonique			A. Succinique			A. Glutarique			A. Adipique			A. Pimelique		
	T ₁	T ₂	T ₃	T ₁	T ₂	T ₃	T ₁	T ₂	T ₃	T ₁	T ₂	T ₃	T ₁	T ₂	T ₃	T ₁	T ₂	T ₃	T ₁	T ₂	T ₃
PVC	-	-	-	-	-	-	-	-	4,3	-	5,7	60,2	-	1,3	4,8	-	-	1,1	-	-	-
PVCs	6,8	28,7	48,2	-	2,9	9,4	-	-	8,6	6	39,5	90,7	-	1,3	6,2	3,8	60,8	134	-	-	2,5
PE	-	-	-	-	-	-	-	-	6,7	-	-	87,5	-	3,2	28,7	-	-	20,4	-	-	3,8

Une comparaison des quantités d'acides libérés dans les solutions neutre et alcaline par les différents polymères étudiés est présentée en Annexe 7.

III.3 Gaz produits suite à l'hydrolyse des plastiques

L'analyse de l'espace de tête de chaque flacon a été effectuée afin de surveiller l'évolution des concentrations en gaz, tels que l'O₂, H₂, CO₂ et CH₄, au cours des expériences d'hydrolyse réalisées à 25°C, 45°C et 90°C, dans des milieux neutre et basique.

III.3.1 Oxygène consommé

La quantification de l'oxygène dans l'espace de tête des flacons montre des variations au fil du temps, principalement liées à la température et à la composition de la solution de dégradation (figures 55 et 56). En solution neutre, à 25°C, les concentrations en oxygène restent relativement constantes, avec des diminutions mineures observées pour les trois plastiques étudiés. À 45°C, les diminutions sont plus marquées, avec une perte de près de 10% de la quantité initiale. À 90°C, les diminutions deviennent encore plus significatives, les concentrations finales en oxygène étant quasiment nulles, notamment dans le cas du PE où l'oxygène est complètement consommé après 12 jours.

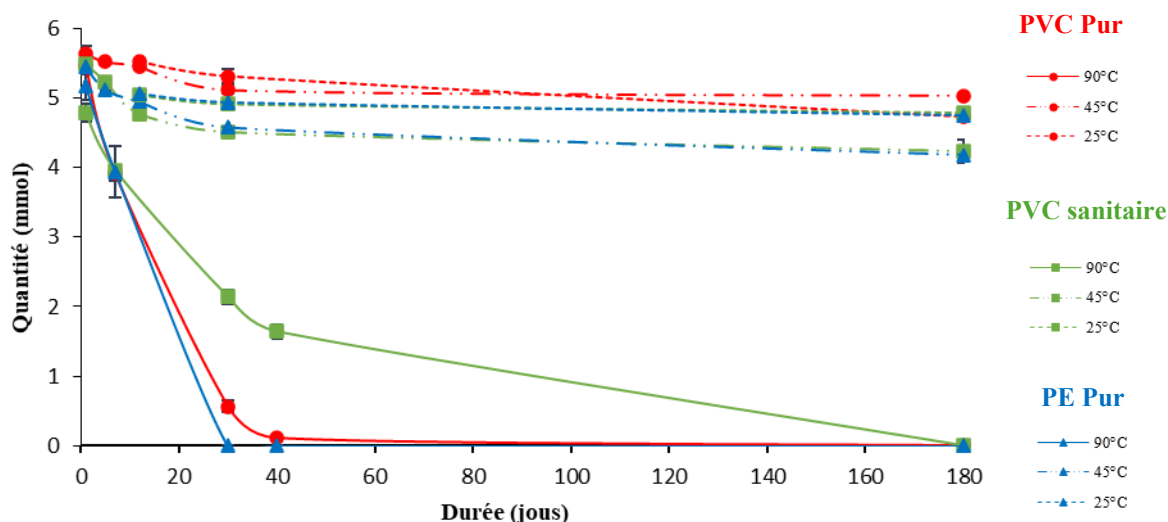


Figure 55 : Evolution de la quantité d'oxygène présente dans la bouteille de dégradation des polymères en solution neutre

En solution alcaline, un profil similaire de diminution dépendante de la température est observé, surtout à 25°C et 45°C. À 90°C, cependant, une différence notable apparaît avec une diminution plus rapide de l'oxygène dans le cas du PVC pur et sanitaire. Comparativement, le PVC pur consomme l'oxygène plus rapidement, atteignant presque des valeurs nulles en concentration d'oxygène après 40 jours, tandis que le PVC sanitaire présente une consommation d'oxygène plus lente avec une meilleure stabilité au cours du temps, notamment en solution alcaline par rapport aux solutions neutres.

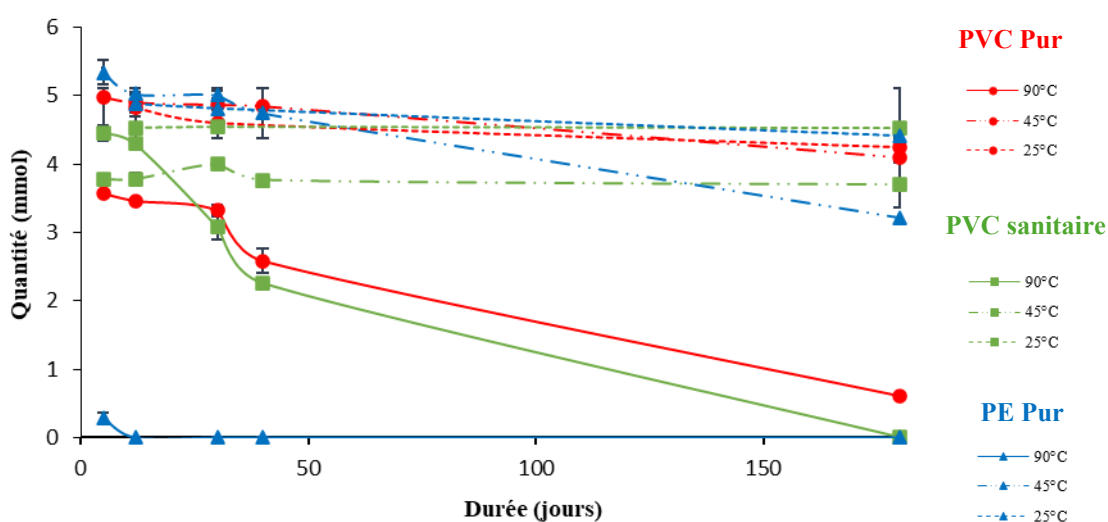


Figure 56 : Evolution de la quantité d'oxygène présente dans la bouteille de dégradation des polymères en solution alcaline

III.3.2 Production des gaz

Les deux types de PVC (pur et sanitaire) ne montrent aucune variation de la quantité de dihydrogène initialement présente, quelle que soit la solution utilisée. La même quantité de H_2 est détectée par rapport à l'état initial (T_0). Cela indique qu'il n'y a pas de génération supplémentaire de dihydrogène sous ces conditions.

En revanche, pour le PE, une formation notable de dihydrogène en fonction de la température a été observée dans les deux types de solutions (figures 57 et 58). En solution neutre, à 25°C, aucune production n'est détectée. À 45°C, une légère augmentation de H_2 est observée après 40 jours, atteignant environ 1 mmol après 180 jours. Le résultat le plus significatif est observé à 90°C, où une formation très importante de H_2 se produit, initialement rapide, puis ralentissant après 30 à 40 jours.

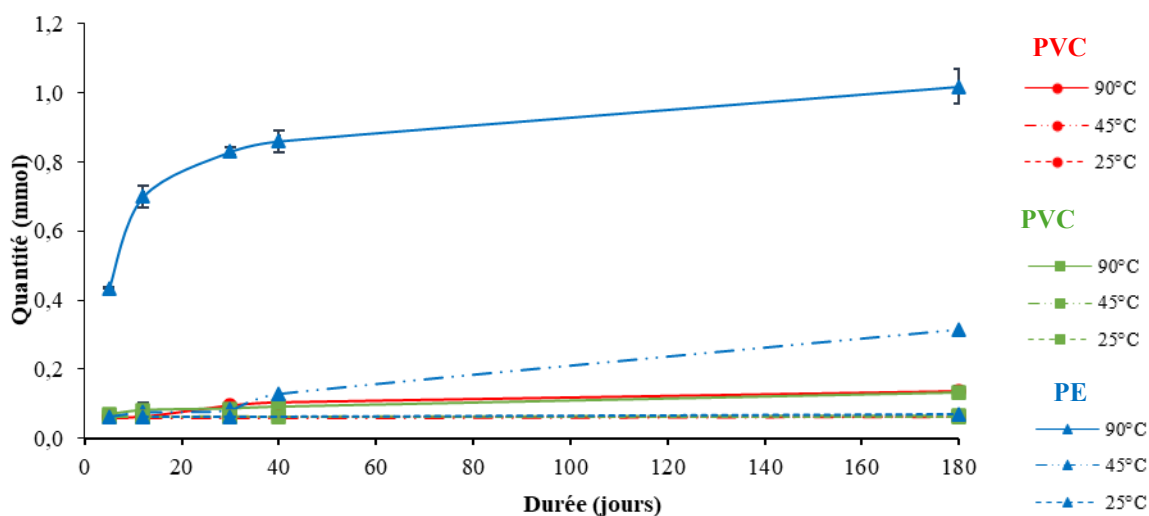


Figure 57 : Evolution de la quantité de dihydrogène présente dans la bouteille de dégradation des polymères en solution neutre

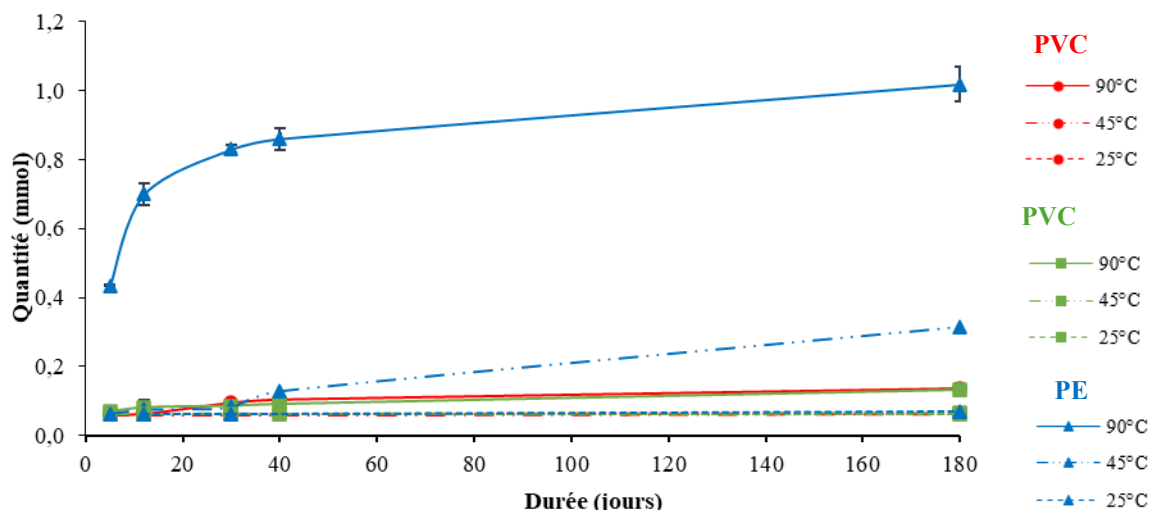


Figure 58 : Evolution de la quantité de dihydrogène présente dans la bouteille de dégradation des polymères en solution alcaline

Le dioxyde de carbone (CO_2) a fait l'objet d'un suivi tout au long de l'expérimentation. Pour les trois matériaux étudiés, aucun changement significatif de concentration n'a été constaté : les niveaux de CO_2 sont restés constants, équivalents à ceux observés au début de l'expérience. Cela suggère qu'aucune production notable de ce gaz n'a eu lieu au cours du processus d'hydrolyse.

Concernant le méthane (CH_4), les quantités éventuellement produites sont extrêmement faibles et restent incertaines. Aucune formation significative de CH_4 ne peut donc être retenue dans les conditions expérimentales de cette étude.

III.4 Discussion générale

Ce chapitre explore la dégradation des plastiques par hydrolyse dans des conditions de température variant de 25 à 90°C, en solutions neutres et alcalines. L'hydrolyse, en tant que mécanisme clé de dégradation des polymères, est influencée par divers facteurs, tels que la température et le pH du milieu. À travers cette étude, nous examinerons les modifications chimiques et structurales induites par ces conditions, en mettant l'accent sur les mécanismes d'altération des chaînes polymériques, les changements spectroscopiques observables, ainsi que l'impact des environnements neutres et alcalins sur le taux de dégradation.

Les modifications observées dans les spectres infrarouges des deux PVC pur et sanitaire suggèrent quelques changements dans la structure du polymère. Le pic à 3600 cm^{-1} correspond à une bande d'absorption typiquement associée aux vibrations d'étirement des

liaisons chimiques O-H (Stuart, 2004) indiquant ainsi la présence potentielle de groupements fonctionnels alcools dans la structure chimique du matériau. Ceci confirme la formation de groupes alcool sur la chaîne polymérique, résultat probablement de réactions d'hydrolyse oxydante. L'attribution des pics entre 2300 et 2400 cm^{-1} reste incertaine en raison du manque d'études approfondies sur l'évolution des spectres FTIR après l'hydrolyse du PVC. Le double pic dans cette région pourrait être lié au CO_2 (Stuart, 2004) adsorbé sur la molécule polymérique ou aux vibrations des liaisons $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$, suggérant la formation de doubles liaisons conjuguées sur la chaîne polymère.

Pour le PE, la bande autour de 1700 cm^{-1} , correspondant aux groupes carbonyles ($\text{C}=\text{O}$), indique la formation de composés oxygénés comme des cétones ou des acides carboxyliques. Ces bandes ont été largement détectées dans d'autres études portant sur la radiolyse du PE ainsi que du PVC (Chantreux, 2021 ; Mkacher, 2013). Cependant, dans ce cas, on ne les observe qu'avec le PE, et simplement après son hydrolyse. Il est donc intéressant de souligner, dès cette analyse, que les deux polymères réagissent de manière différente : l'hydrolyse du PVC conduit à la formation d'alcools, tandis que l'hydrolyse du PE produit principalement à la formation de groupements carbonyles.

Bien que ces données soient intéressantes, l'analyse infrarouge ne permet pas de préciser les mécanismes de formation de ces composés ni des informations précises sur les molécules générées sur la chaîne polymérique. C'est pour cette raison que l'analyse par GC-MS s'avère particulièrement utile pour approfondir cette étude.

L'analyse par GC-MS de l'extrait du PVC sanitaire hydrolysé révèle une augmentation significative de la quantité de molécules polymériques comme les alcanes et d'additifs extraits comme les esters, une tendance qui s'intensifie avec la température. En effet, à mesure que la température d'hydrolyse expérimentale augmente, le processus d'hydrolyse devient plus efficace, entraînant une libération accrue de composants organiques. Dans un environnement d'eau pure à pH neutre, cette augmentation est observée pour la plupart des n-alcanes et des alcools présents dans l'extrait initial. Cela suggère que les conditions neutres favorisent la formation et/ou la libération de ces composés. Par ailleurs, l'hydrolyse du PVC a permis de détecter certains composés, notamment des acides carboxyliques. On aurait pu penser qu'ils se forment à partir de l'oxydation d'alcools, eux-mêmes issus de la dégradation des chaînes polymères ou d'additifs. Cependant, seuls trois acides ont été détectés de façon systématique, ce qui rend cette hypothèse peu probable. Il est donc plus logique de penser que ces acides étaient déjà présents sous forme d'additifs ou de résidus d'additifs, piégés dans la matrice du polymère, et que la dégradation du plastique a simplement permis leur libération.

De plus, dans l'extrait du PVC sanitaire une diminution assez remarquable des concentrations des esters de l'acide phtalique, tels que le DEHP, le DINP et le DEHT. La réduction des concentrations de ces phtalates varie considérablement. C'est le DEHT qui montre la plus importante diminution des concentrations. Cette différence soulève des questions quant à la stabilité relative du polymère qui relargue assez facilement ses additifs dans des conditions d'hydrolyse prolongée et avec une augmentation de la température. Nous entamerons donc la comparaison entre les molécules DEHT et DEHP, qui sont respectivement des esters de l'acide téréphtalique et de l'acide phtalique, comportant des groupes éthylhexyle estérifiés. Leur distinction réside dans la position des groupes ester sur le noyau aromatique : en position ortho pour le DEHP et en position para pour le DEHT. Si on considère la stabilité chimique de l'association polymère-adjuvant comme explication de cette diminution afin de comprendre cette disparité, il serait normalement attendu que le DEHT reste davantage associé à la chaîne polymérique. En effet, la position ortho des groupes carbonyles dans le DEHP rend les liaisons esters plus susceptibles à l'attaque nucléophile par l'eau en raison de l'encombrement stérique autour du cycle benzénique. Toutefois cet encombrement stérique limite également l'accès au carboxyle par les molécules d'eau. À l'inverse, la position para des groupes carboxylates dans le DEHT crée une structure plus linéaire et moins encombrée autour des liaisons esters, augmentant ainsi leur réactivité à l'hydrolyse.

Une autre explication doit donc être envisagée. Un processus tel que la migration des phtalates vers l'eau pourrait expliquer ceci. Les phtalates ne sont pas chimiquement liés au polymère, mais sont plutôt dispersés physiquement dans la matrice polymérique (Li et al., 2016). Bien qu'ils ne soient pas fortement associés au polymère, ils peuvent interagir par le biais de forces faibles, telles que les liaisons hydrogène ou d'autres interactions de type van der Waals. Ces liaisons, étant relativement fragiles, peuvent facilement se dissocier, ce qui permet la migration des phtalates, notamment lors des processus d'hydrolyse. Le DEHP pourrait être plus fortement lié dans la matrice polymérique du PVC, rendant sa migration par hydrolyse moins efficace. En revanche, le DEHT, bien que son architecture moléculaire paraisse plus résistante pourrait être moins bien liée à la matrice du PVC, et donc plus facilement extractible par l'eau.

Le DiNCH quant à lui montre une diminution moins importante des concentrations comparée à celle du DEHP lors de l'hydrolyse principalement en raison de sa structure chimique distincte. Avec ses chaînes alkyles plus longues et plus ramifiées par rapport au DEHP, le DINP est moins vulnérable à l'hydrolyse dans le PVC. De plus, cette structure lui confère une

meilleure compatibilité avec le PVC, assurant ainsi une stabilité accrue au sein de la matrice polymère lors du processus d'hydrolyse. Grâce à ses chaînes alkyles plus longues et plus ramifiées que celles du DEHP, le DINP établit des interactions apolaires spécifiques avec le PVC, ce qui diminue sa vulnérabilité à l'hydrolyse (Lu et al., 2019). Sa structure confère une meilleure compatibilité, probablement permettant des interactions plus stables dans la matrice polymère, notamment en limitant les forces de Van der Waals entre les chaînes polymères du PVC et en optimisant le volume libre entre les chaînes (Marturano et al., 2017). Cette compatibilité contribue ainsi à une stabilité accrue de l'ensemble lors des processus d'hydrolyse.

Ces différences sont également observées lorsqu'on compare les quantités observées dans les deux solutions neutre et alcaline. Cela suggère que le comportement des phtalates au cours de l'hydrolyse dépend fortement du pH de la solution. La concentration plus élevée en ions hydroxydes, qui sont plus réactifs que les molécules d'eau, favorise la rupture des liaisons ester du DEHP, conduisant à la formation de phtalate et de l'alcool correspondant, qui sont tous les deux plus solubles en solution aqueuse.

Le bisphénol-A, quant à lui, voit sa concentration baisser remarquablement quand il est en contact avec une solution alcaline. Ce résultat est cohérent avec la littérature étant donné que ce composé est connu par sa solubilité dans l'eau (entre 120 et 300 mg.L⁻¹) (Torres- García et al., 2022) et dans les solutions alcalines. En effet, en milieu alcalin, il forme un phénolate, une espèce qui est certainement plus soluble que son homologue neutre.

L'augmentation des quantités d'alcanes après une hydrolyse prolongée du PVC à 90°C était inattendue. Une diminution de leur concentration était plutôt envisagée en raison de leur dégradation progressive sous l'effet des conditions expérimentales, notamment la température élevée, la présence d'eau, et la forte concentration d'ions hydroxyle en solution alcaline. Une explication logique de ce phénomène est qu'au départ, le PVC extrait se trouvait dans un état stable, avec une partie des alcanes solidement incorporée dans la matrice polymérique, les rendant ainsi moins accessibles à l'extraction. Après la dégradation, les alcanes sont plus accessibles aux solvants et donc plus présents dans les extraits.

Les produits formés dans l'extrait du PVC dégradé, spécifiquement sur les acides carboxyliques détectés, sont absents à l'état initial du matériau (tableau 27). Trois acides, et plus particulièrement, les acides en C₁₄, C₁₆ et C₁₈, ont été identifiés, alors qu'ils étaient absents lors de l'analyse du matériau initial. Leur absence dans les extraits de PVC pur après hydrolyse nous confirme que ces acides ne sont pas formés à partir de la dégradation de la

chaîne polymérique mais seraient issus d'additifs qui n'auraient pas été extraits sur le PVC sanitaire avant hydrolyse, soit parce que ces composés étaient retenus au sein de la chaîne polymérique (comme pour les alcanes), soit ces acides étaient liés à d'autres espèces chimiques (par liaison ester ou par liaison ionique) et ils ont été libérés suite à l'hydrolyse. Par exemple, le stéarate de calcium est souvent utilisé comme additif dans les PVC, non seulement pour stabiliser le PVC mais également pour lubrifier le plastique lors du démoulage. Le solvant utilisé lors de l'extraction du produit initial n'était pas suffisamment polaire pour l'extraire, mais l'hydrolyse a probablement permis de dissocier le stéarate de calcium, rendant visible ce composé. Il en serait de même pour les acides en C14 et C16, ce qui reste une hypothèse.

Dans le cas du PE, l'augmentation des concentrations d'alcanes en solution, qu'elle soit neutre ou alcaline, peut être expliqué de manière analogue à celui observé pour le PVC. En tant qu'additifs, ces alcanes sont bien incorporés dans la matrice polymérique lorsque le polymère est non dégradé. Après dégradation du polymère, ces alcanes deviennent plus facilement extractibles, ce qui conduit à une augmentation de leurs concentrations en solution.

En ce qui concerne la présence des acides, ceci peut être expliquée par deux hypothèses possibles, qui peuvent se produire indépendamment ou coexister. Premièrement, ces acides pourraient être des additifs qui deviennent extractibles uniquement après la dégradation, car ils étaient initialement bien intégrés dans la chaîne polymérique. Deuxièmement, étant donné que ce PE a été exposé à des températures de 90°C en solution pendant une période de six mois, il est plausible que certains processus de dégradation, même très lents, puissent entraîner la formation de produits acides. En effet, l'oxydation par l'oxygène dissous dans l'eau peut conduire à la formation de groupes peroxydes, qui peuvent ensuite se décomposer en acides carboxyliques.

Bien que cette réaction soit chimiquement difficile en raison de la stabilité du PE, constitué uniquement de liaisons C-C et C-H et ne contenant aucun groupe fonctionnel susceptible de se transformer en acides par hydrolyse, il est important de prendre en compte la longue durée de l'expérience et la possible présence de résidus de catalyseur issus de la polymérisation. Dans ces conditions, la formation d'acides par hydrolyse du PE demeure une hypothèse à prendre en compte.

Pour expliquer la diminution des concentrations des alcools observée à 25°C, deux hypothèses peuvent être envisagées. La première suppose que les alcools à chaîne longue soient progressivement oxydés en cétones, un processus potentiellement catalysé par la présence

d'oxygène dissous. Une autre possibilité est que les cétones à chaîne carbonée impaire soient présentes en quantités trop faibles pour être détectées, étant donné la faible quantité initiale des alcools. En revanche, les cétones à chaîne carbonée paire pourraient être détectées en raison de leur présence en quantités significatives dans le produit de départ.

Cependant, l'augmentation des concentrations observée à 45 °C et 90 °C indique que cette baisse ne peut pas être attribuée à un phénomène de dégradation, car si tel était le cas, on s'attendrait à ce que des températures plus élevées accélèrent la dégradation et entraînent une diminution des concentrations. Il est donc probable que l'augmentation des concentrations à ces températures résulte d'une dégradation plus importante du polymère, facilitant ainsi l'extraction des alcools, et de ce fait, l'augmentation observée de leurs quantités.

En effet, dans le cas du PVC pur, les diminutions de pH observées peuvent être attribuées au phénomène de déshydrochloruration, l'un des principaux mécanismes de dégradation thermique du PVC. En effet, à des températures élevées, les liaisons entre les atomes de carbone et de chlore dans les chaînes de PVC deviennent plus susceptibles de se rompre sous l'effet de l'énergie thermique, entraînant la libération d'un atome de chlore et d'un atome d'hydrogène sous forme d'acide chlorhydrique (figure 3) qui se dissout rapidement dans l'eau, provoquant ainsi la diminution du pH.

Ce phénomène de la déshydrochloruration est bien documenté depuis de nombreuses années (Benes et al., 2004 ; Braun, 1981). Cependant, les études antérieures se sont principalement concentrées sur l'analyse de ce processus à des températures très élevées, souvent supérieures à 200°C, et souvent hors de l'eau. Toutefois, on suppose que ce mécanisme de déshydrochloruration (figure 59) n'est pas exclusivement limité à des conditions de températures très élevées. En effet, même à des températures modérées, et sur des périodes prolongées, ce processus pourrait également se produire. Les températures modérées, bien qu'elles ne fournissent pas l'énergie thermique suffisante pour provoquer une dégradation rapide comme la rupture de liaison C-C, peuvent néanmoins induire des réactions de déshydrochloruration à un rythme plus lent mais continu. Il est également envisageable de supposer que ce processus se manifeste à des températures modérées, grâce à l'accumulation progressive d'énergie thermique dans les liaisons chimiques du PVC, conduisant éventuellement à leur rupture. En conséquence, on peut affirmer que même à une température ambiante ou légèrement supérieure, comme dans notre cas, une dégradation thermique à long terme du PVC est possible.

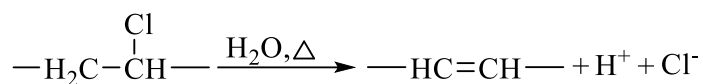


Figure 59 : Mécanisme de déshydrochloruration du PVC

Cependant, lors de nos analyses par spectroscopie infrarouge, nous n'avons pas détecté les bandes caractéristiques des doubles liaisons qui se forment via ce mécanisme, qui apparaissent habituellement entre 3000 et 3200 cm^{-1} . Cette absence de signal n'affaiblit cependant pas notre hypothèse. En effet, il est probable que les doubles liaisons soient présentes en concentration trop faible pour être détectées. La sensibilité de la spectroscopie IR est effectivement liée à la concentration des groupes fonctionnels, et des quantités insuffisantes peuvent ne pas générer de bandes suffisamment intenses pour être observées.

Dans le cas du PE, une autre hypothèse peut être avancée pour comprendre ces diminutions de pH. En effet, sous l'influence de la chaleur, ce polymère peut subir des réactions de décomposition entraînant la formation de radicaux libres sur les chaînes polymériques. Ces radicaux ainsi formés peuvent réagir avec l'oxygène de l'air pour générer des peroxydes, lesquels peuvent se décomposer en divers produits d'oxydation, incluant des acides carboxyliques, des aldéhydes et des cétones. La présence accrue d'acides carboxyliques en solution pourra augmenter la concentration en ions H^+ . Cette observation peut être corroborée par l'analyse spectroscopique infrarouge, qui détecte la formation de groupes carbonyles sur la chaîne polymérique. Cependant, cette hypothèse repose sur l'existence d'un mécanisme radicalaire, ce qui peut sembler improbable étant donné les liaisons fortes C-H présentes dans la chaîne du PE. Néanmoins, en analysant les résultats des études sur les gaz, et en particulier ceux relatifs à la production de H_2 , il apparaît que la génération de H_2 lors de l'hydrolyse du PE ne pourrait être expliquée que par un mécanisme radicalaire. Bien que cela puisse sembler contre-intuitif à première vue, étant donné que le polyéthylène est un polymère majoritairement constitué de chaînes d'atomes de carbone et d'hydrogène car en conditions normales, cette structure est stable et ne réagit pas facilement avec l'eau (H_2O). Toutefois, à des températures élevées, la chaleur peut induire la rupture aléatoire des liaisons carbone-hydrogène (C-H) dans la chaîne du polyéthylène, entraînant la formation de radicaux libres aux sites de rupture. Ces espèces réactives peuvent ensuite interagir avec l'eau pour produire de l'hydrogène, des alcools sur le polymère et/ou des radicaux hydroxyles ($\text{OH}^\bullet$), particulièrement instables. Ces derniers sont susceptibles de s'attaquer à d'autres segments de polyéthylène, contribuant ainsi à la propagation du phénomène. Au cours de ce processus de

dégradation, des composés gazeux, dont le H₂, peuvent également être libérés comme sous-produits.

Le PVC sanitaire présente une évolution distincte, caractérisée par un pH stable même après 180 jours à 90°C, bien que des signes de dégradation soient clairement visibles, notamment le relargage de chlorures. Cette stabilité du pH est principalement due à la présence importante de calcite comme additif. En effet, la dissolution de la calcite joue un rôle tampon, stabilisant le pH via le mécanisme présenté dans la figure 60 (Costagliola et al., 2017). Les concentrations de calcium détectées provenant de la calcite confirment ce mécanisme. Cette dissolution représente environ 1,7 mg de calcite par gramme de PVC sanitaire dégradé après six mois d'hydrolyse, soit environ 0,5 % de la masse initiale de calcite.

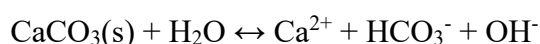


Figure 60 : Mécanisme de dissolution de la calcite (Costagliola et al., 2017)

Au-delà de l'analyse des variations de pH, une autre étape cruciale consiste à évaluer les quantités de carbone organique dissous, afin de mieux comprendre les processus de dégradation. Cette approche globale offre une compréhension plus précise des processus en jeu dans les solutions, permet de quantifier le carbone libéré lors de la dégradation des plastiques, tout en comparant le comportement des différents types de plastiques.

En effet, malgré un comportement tout à fait différent entre polymères la tendance d'augmentation des teneurs en COD des expérimentations en milieu neutre entre les deux PVC pur et sanitaire à 90°C semble identique sur ce point précis (figure 53). Elle montre ainsi qu'au cours des 30 premiers jours d'hydrolyse du PVC sanitaire cette augmentation du carbone dans la solution proviendrait principalement du passage en solution, des additifs et des produits néoformés et dans une moindre mesure de molécules émises par la dégradation de la chaîne polymérique du PVC.

Après cette phase initiale, la source prédominante responsable de l'augmentation du COD semble être la libération de molécules issues de la dégradation de la chaîne polymérique du PVC lui-même. Ce processus de dégradation polymérique est plus lent et conduit à une augmentation plus progressive du COD. Cette seconde phase indique que, passé le stade initial où les additifs et les produits néoformés dominent la composition des substances dissoutes, c'est la structure même du PVC qui subit une décomposition, libérant des fragments de polymères et d'autres produits de dégradation dans la solution.

En effet, les additifs comme les esters (phtalates, adipates, ...) sont sensibles à l'hydrolyse, conduisant à la formation d'acides carboxyliques et d'alcools qui sont plus solubles que les esters. Une étude récente corrobore ces observations en démontrant que la proportion de la fraction solubilisée dépend principalement de la composition chimique du polymère (Chantreux, 2021). De plus, elle souligne que les disparités dans les quantités de carbone organique peuvent être attribuées à divers phénomènes tels que la migration et/ou l'hydrolyse des additifs non dégradés ainsi que des substances accidentellement incorporées lors du processus de mise en forme du polymère. Par ailleurs, il est essentiel de considérer l'incidence notable de la potentialité de migration des monomères non réticulés, issus de la phase de polymérisation et n'ayant pas été totalement intégrés à la structure polymérique, sur l'augmentation des niveaux de carbone organique.

La comparaison de l'évolution de la dégradation des deux polymères purs montre qu'il existe de notables différences entre les polymères en termes de stabilité à l'hydrolyse et aux différents types de solution de dégradation. En effet, en solution alcaline, le PVC pur libère plus du double de carbone organique par rapport au PE, quelle que soit la température (figure 52). Ces dissemblances s'expliquent par les particularités de leurs structures polymériques respectives. Le chlore présent dans le PVC est non seulement un excellent groupe partant (nucléofuge), mais également un atome hautement électronégatif. Cette électro-négativité induit un effet inductif attracteur qui affaiblit notablement la structure du polymère. Par conséquent, la présence de chlore dans le PVC rend ce dernier particulièrement vulnérable aux molécules d'eau et/ou aux ions hydroxyles. En revanche, le polyéthylène est un hydrocarbure saturé qui, dépourvu de groupes polaires ou d'atomes électro-négatifs comme le chlore, présente une grande résistance. La structure entièrement hydrocarbonée du PE confère à ce polymère une stabilité accrue face aux interactions avec les molécules d'eau et les ions hydroxyles, ce qui explique sa résistance supérieure en comparaison avec le PVC. Toutefois, en milieu neutre, cette dynamique est inversée, car on remarque une libération quasi-identique de carbone organique par le polyéthylène (PE), alors que le PVC pur libère moins de carbone organique. Cette constatation suggère que la réduction de la libération de carbone organique par le PVC est attribuable à sa moindre réactivité face à ce type de milieu et à ce pH.

En plus de la composition du polymère, divers autres paramètres peuvent altérer également la diffusion de l'eau au sein de la matrice polymérique. La souplesse des chaînes des polymères, en particulier, revêt une importance capitale dans le contexte de l'instabilité hydrolytique, en favorisant l'ouverture de la structure macromoléculaire et en facilitant ainsi l'action de l'eau. L'hydrolyse se produit principalement dans les régions amorphes, qui sont plus accessibles

aux molécules d'eau (El Mazry et al., 2012). Ces régions amorphes se caractérisent par des chaînes polymères disposées de manière désordonnée et indépendantes les unes des autres, rendant ces zones plus solubles. Le polychlorure de vinyle (PVC), étant un polymère atactique (Chantreux, 2021), est principalement composé de ces régions amorphes, ce qui accroît sa vulnérabilité à l'hydrolyse. Ainsi, la structure désordonnée du PVC favorise l'interaction avec l'eau, entraînant une dégradation plus rapide du matériau.

Les quantités de carbone organique dissous (COD) issues de la dégradation du PVC sanitaire et du polyéthylène (PE) sont presque identiques, qu'elles soient mesurées en solution neutre ou en solution alcaline. Cependant, le PVC pur libère quatre fois plus de carbone organique en solution alcaline qu'en solution neutre (20 mg/L en solution neutre contre 78 mg/L en solution alcaline). Ces observations suggèrent que la chaîne polymérique du PVC, en raison de la présence de groupes chlorure, excellents nucléofuges, est plus réactive en milieu alcalin qu'en conditions neutres.

La sensibilité accrue du PVC en milieu alcalin peut être principalement attribuée à la forte concentration d'ions OH^- , lesquels favorisent les réactions de déshydrochloration et de rupture de chaîne du PVC. Cette interaction se manifeste par deux mécanismes distincts : un effet basique et un effet nucléophile.

Effet Basique : En tant que base forte, l'ion hydroxyde favorise une élimination de type E2 en arrachant un proton sur le carbone adjacent à celui portant le chlore dans la chaîne du PVC.

Cette déprotonation entraîne la formation de doubles liaisons dans la chaîne du PVC, qui peuvent ensuite se conjuguer. Ces zones conjuguées sont assez stables, mais elles modifient la structure du polymère et affaiblissent certaines liaisons, notamment entre le carbone et le chlore. Cela peut rendre le matériau plus vulnérable à la dégradation avec le temps (Wypych, 1985)

Effet Nucléophile : L'ion OH^- , en raison de sa charge négative et de sa petite taille, agit également comme un nucléophile puissant. Il peut attaquer l'atome de chlore du PVC, entraînant sa substitution par un groupe hydroxyle. Cette substitution conduit à la formation d'un alcool, qui peut ensuite se convertir en cétone par oxydation avec l'oxygène dissous, accélérant ainsi la dégradation du PVC.

La déshydrochloration ne requiert pas une attaque directe sur le carbone électrophile, mais plutôt l'abstraction d'un proton sur le carbone en α . De plus, l'encombrement stérique autour des carbones secondaires du PVC limite l'efficacité de l'attaque nucléophile nécessaire pour une réaction de type SN_2 , qui exigerait un accès direct au carbone portant le groupe partant Cl. Il est possible que les deux mécanismes coexistent.

En conclusion, le PVC en milieu alcalin subit une dégradation accélérée et extensive par rapport à un milieu neutre, ce qui explique la libération accrue de COD observée expérimentalement.

Après avoir quantifié le carbone organique dissous (COD), l'analyse a été approfondie pour se concentrer sur les acides organiques détectés dans la solution.

Tout d'abord, il est important de souligner que les concentrations de carbone organique dissous (COD) mesurées sont nettement plus élevées que les concentrations en acides organiques détectés par UHPLC. Cette différence s'explique par le fait que les acides ciblés dans notre méthode ne représentent qu'une fraction minime du carbone organique total présent dans la solution. En effet, d'autres composés organiques issus de la dégradation du polymère ou de ses additifs tels que les nanoplastiques, ou encore d'autres sous-produits non ciblés peuvent également être générés. Ces composés contribuent significativement à la charge en carbone organique sans nécessairement être détectés par notre méthode analytique.

En outre, des additifs comme les esters de phtalates, qui présentent une faible solubilité dans l'eau, peuvent être présents dans la solution sans être hydrolysés. Ces additifs peuvent également contribuer à l'augmentation du carbone organique dissous.

En somme, les analyses réalisées avec l'UPLC n'ont pas permis de cibler l'ensemble des composés organiques présents dans la solution. Par conséquent, les quantités d'acides détectées ne reflètent pas l'intégralité des composés organiques dissous, ce qui explique l'écart observé entre les niveaux de carbone organique dissous et les concentrations d'acides mesurées.

L'acide phtalique détecté revêt une importance significative, soutenue par une littérature abondante confirmant sa fréquence parmi les produits de dégradation des adjuvants du PVC. Cette observation, étayée par des études (Bernard et al., 2018, 2017 ; Bourdeaux et al., 2016 ; Kim, Jung-Hwan et al., 2003 ; Loff et al., 2002), renforce son intégration comme un marqueur essentiel dans l'étude de la dégradation du PVC.

L'acide phtalique est aussi détecté même à 25°C et sa formation se fait suite à une hydrolyse basique des additifs phtaliques (figure 61). L'absence d'esters phtaliques dans la formulation initiale des PVC et PE pur explique son inexistence dans leurs solutions de dégradation.

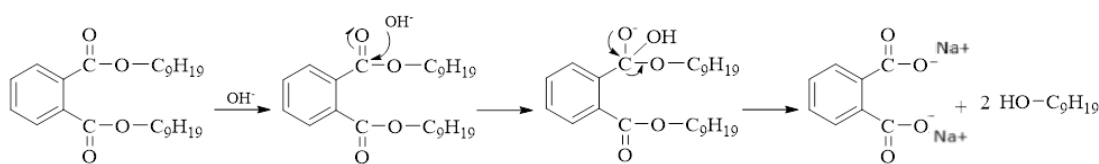


Figure 61 : Mécanisme de l'hydrolyse basique des fonctions esters des phtalates (d'après Chantreux et al., 2021)

Les fortes températures ainsi que les temps d'hydrolyse importants justifient sa présence même en solution neutre.

Pour le PVC sanitaire, l'additif bisphénol-A a été particulièrement suivi dans les solutions de dégradation et aucune trace de cette molécule n'a été détectée. Ce résultat se justifie par le fait qu'en présence des ions hydroxydes, les deux alcools ($pK_a = 9,8$; Regueiro et al., 2015) présents sur le bisphénol-A seront déprotonés et l'anion phénolate se forme. A pH basique, l'équilibre tend généralement vers la formation de l'anion.

Après avoir étudié les résultats des solutions de dégradation, il est tout aussi important de se pencher sur les analyses des gaz pour mieux comprendre les mécanismes de dégradation en cours.

L'évolution de la consommation d'oxygène pour le PVC sanitaire et le PVC pur montre qu'au cours des 30 premiers jours, le PVC pur consomme davantage d'oxygène que le PVC sanitaire. Cependant, après cette période, c'est le PVC sanitaire qui présente une consommation plus élevée. Cette observation peut s'expliquer par le fait que le PVC pur ne contient pas d'additifs protecteurs de sa chaîne polymérique, contrairement au PVC sanitaire. Avec le temps, ces additifs se dégradent, comme le montrent les résultats de la composition du PVC après hydrolyse (partie III.1.2), rendant la chaîne polymérique plus susceptible à l'attaque de l'oxygène. Ainsi, bien que l'air des tubes contenant le PVC sanitaire atteigne une teneur en oxygène nulle avant celui du PVC pur, cette différence est probablement due à la dégradation des additifs dans le PVC sanitaire, créant plus de sites vulnérables à l'action de l'oxygène.

Cette consommation rapide de l'oxygène par le PVC pur en milieu alcalin peut être attribuée à la forte présence des OH^- , qui induit une dégradation rapide et plus importante de la chaîne polymérique, augmentant ainsi le nombre de sites vulnérables à l'action de l'oxygène. La résistance relative du PVC sanitaire peut être expliquée par la présence d'additifs protecteurs

qui ralentissent l'oxydation de la chaîne polymérique.

Le dioxyde de carbone (CO_2) a également été suivi, mais aucune évolution n'a été observée pour les trois matériaux. Cette absence de variation soulève des interrogations, car dans un milieu oxydant tel que celui-ci, où les réactions se déroulent en présence d'air, une production de CO_2 serait attendue. Il est possible que le CO_2 soit resté en solution sous forme de carbonate ou d'hydrogénocarbonate, notamment lorsque le pH est basique. Une mesure du carbone inorganique dissous aurait permis de vérifier cette hypothèse. Ces observations complexifient l'interprétation des résultats et rendent indispensables des investigations complémentaires pour mieux comprendre les mécanismes de dégradation.

III.5 Conclusions

L'analyse approfondie de la dégradation du PVC et du PE met en lumière les mécanismes distincts et les réactions spécifiques à chaque polymère, ainsi que leur comportement en fonction des conditions de température et de pH.

Le PVC présente une sensibilité accrue en milieu alcalin, liée à sa structure spécifique contenant des atomes de chlore liés aux carbones. La dégradation principale du PVC s'effectue via un mécanisme de déshydrochloruration, par lequel des ions chlorure (Cl^-) et de l'acide chlorhydrique (HCl) sont libérés. Ce processus pourrait provoquer une acidification locale, confirmée par la chute du pH dans les premiers temps de réaction. En milieu alcalin, les ions hydroxyles (OH^-) pourraient catalyser la dégradation du PVC selon deux voies complémentaires : d'une part, la déprotonation des carbones adjacents au chlore pourrait faciliter la formation de doubles liaisons conjuguées, modifiant la structure du polymère et augmentant sa réactivité ; d'autre part, la substitution nucléophile des atomes de chlore par des groupes hydroxyles pourrait entraîner la formation de structures hydroxylées. Ces transformations seraient à l'origine d'une libération accrue de composés organiques solubles, comme le montrent les mesures de carbone organique dissous (COD), plus élevées en milieu basique que neutre.

La dégradation des additifs présents dans le PVC, notamment les plastifiants comme les phtalates, est également mise en évidence par la détection d'acide phtalique. Cette détection suggérerait de la vulnérabilité de ces composés aux réactions d'hydrolyse même à température ambiante, ce qui contribue à l'augmentation du COD dans les premiers stades de la dégradation. La non-détection de bisphénol-A suggère que ce composé, s'il est présent, pourrait être soit rapidement transformé en milieu alcalin, soit présent à des concentrations inférieures au seuil de détection, ou encore non extrait par la méthode analytique utilisée.

Par ailleurs, l'étude des gaz met en évidence la consommation d'oxygène concomitante à la formation d'espèces radicalaires, indispensables à l'initiation et la propagation des réactions d'oxydation. La détection d'hydrogène moléculaire indiquerait également la présence de réactions de réduction ou de recombinaison radicalaire au cours du processus de dégradation.

En revanche, le PE, polymère à structure simple constituée uniquement de chaînes carbonées saturées, pourrait subir à 90°C, une dégradation thermique conduisant principalement à la formation de radicaux libres via des réactions d'homolyse des liaisons C–C et C–H. Ces radicaux libres pourraient interagir avec l'oxygène dissous, conduisant à une oxydation partielle des chaînes polymériques. Cette oxydation serait à l'origine de la formation de groupes fonctionnels oxygénés, notamment des alcools et acides carboxyliques, ce qui expliquerait la diminution progressive du pH du milieu réactionnel. L'observation spectroscopique des alcools à longue chaîne corroborerait cette rupture partielle des chaînes polymériques et l'apparition de produits solubles. Le PE, malgré sa robustesse chimique, présenteraient donc une susceptibilité non négligeable à la dégradation oxydative et thermique dans des conditions favorables.

En synthèse, le PE et le PVC, bien que tous deux soumis aux mêmes conditions de dégradation, présentent des comportements très différents : le PE subirait une oxydation progressive et relativement lente, tandis que le PVC serait sujet à une dégradation plus rapide et complexe, fortement influencée par le pH du milieu. Ces différences structurales et chimiques expliqueraient leurs modes de dégradation distincts.

Chapitre IV : Comportement des plastiques durant une radiolyse en solution

IV.1 Caractérisation des plastiques dégradés

Ce chapitre traite deux séries d'expériences réalisées pour étudier la dégradation par radiolyse en solution du PVC pur, du PVC sanitaire, du PVC nucléaire et du PE sous forme de poudre. La première série d'expériences a impliqué l'irradiation des échantillons à l'aide de l'irradiateur d'ARRONAX, où les doses de radiolyse appliquées étaient faibles, ne dépassant pas 50 kGy. La seconde série d'expériences a été réalisée avec l'irradiateur d'IONISOS, exposant les échantillons à des doses de rayonnement élevées, variant entre 2,3 et 2,5 MGy. Ces expériences ont été menées dans une solution à pH neutre et une solution alcaline

IV.1.1 Evolution des groupements fonctionnels sur la chaîne polymérique (IR)

L'analyse de la radiolyse des polymères en solution, réalisée en présence d'oxygène, a révélé des altérations significatives des spectres infrarouges des échantillons étudiés. Les spectres infrarouges de trois types distincts de PVC ont été examinés, et les régions spectrales affectées sont présentées en figure 62. Les échantillons non irradiés ont d'abord été caractérisés par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), avec leurs spectres de référence documentés dans le Chapitre II.

Concernant le PVC pur, aucune modification des pics caractéristiques n'a été observée aux faibles doses d'irradiation (figure 62a). Cependant, à des doses élevées, de l'ordre de 2500 kGy, un nouveau pic infrarouge est apparu dans la plage de 1600 à 1800 cm^{-1} , avec un pic principal autour de 1710 cm^{-1} et un épaulement à 1620 cm^{-1} . Ce pic pourrait être associé à la formation de groupes carbonyles, tels que les cétones ou les acides carboxyliques.

Le PVC sanitaire montre également une modification spectrale dans cette même région, visible à partir de fortes doses (figure 62b). Toutefois, l'intensité du pic observé est moins prononcée que celle relevée pour le PVC pur. En outre, une diminution notable de l'intensité des bandes situées à 873 cm^{-1} et 1423 cm^{-1} a été observée, en corrélation avec l'augmentation de la dose de rayonnement. Cette atténuation des bandes est proportionnelle à la dose appliquée.

Pour le PVC nucléaire, les bandes caractéristiques du polymère montrent une augmentation d'intensité sous l'effet de faibles doses de radiation (figure 62c). Cependant, à des doses plus élevées, une réduction significative de l'intensité de toutes les bandes spectrales est observée. De plus, la bande infrarouge située entre 1600 et 1800 cm^{-1} , présente dans les deux autres types de PVC, est presque imperceptible dans les spectres du PVC nucléaire.

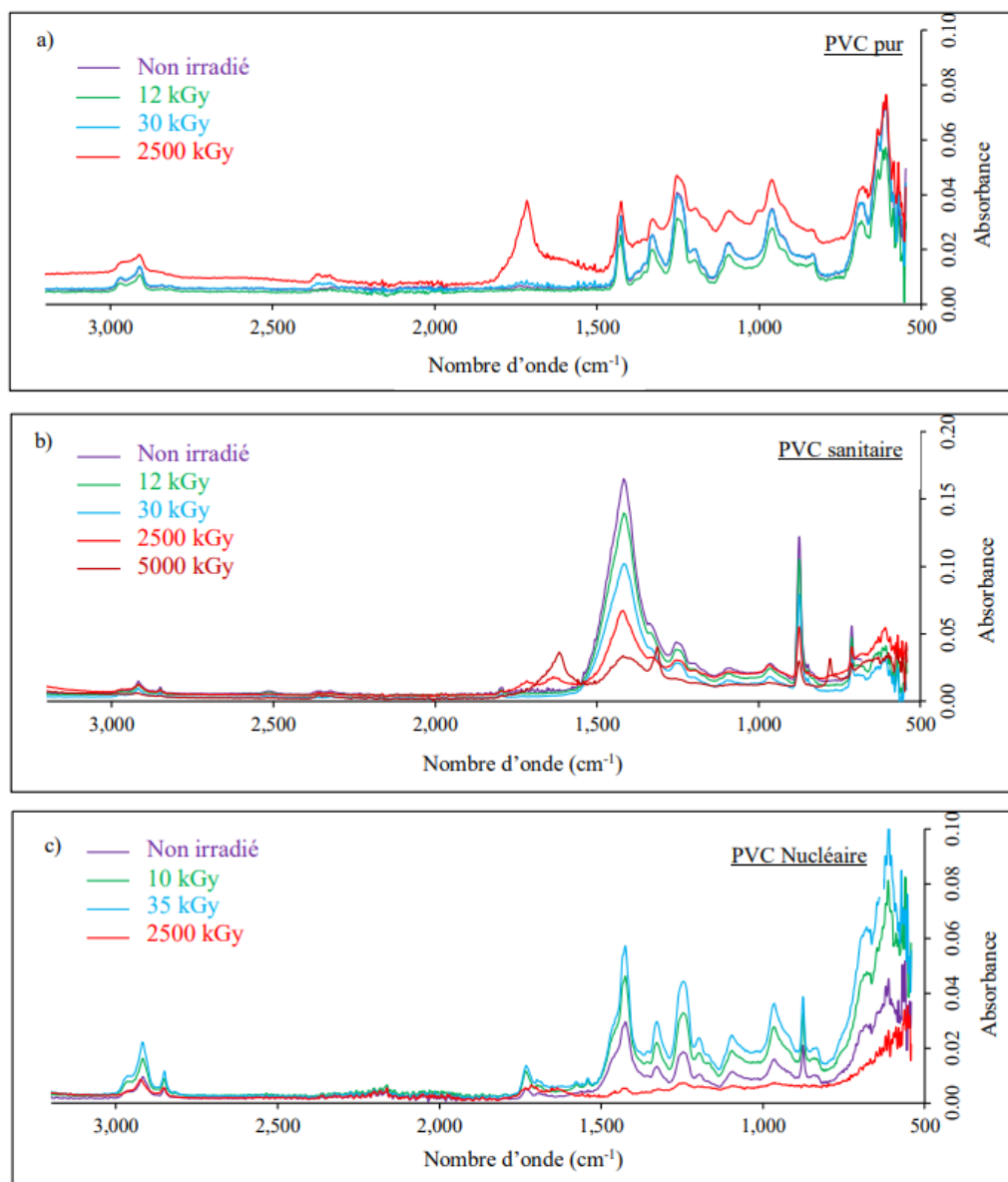


Figure 62 : Spectres infrarouge des échantillons de PVC non irradiés et irradiés de 10 à 5000 kGy : a) PVC pur ; b) PVC sanitaire ; c) PVC Nucléaire

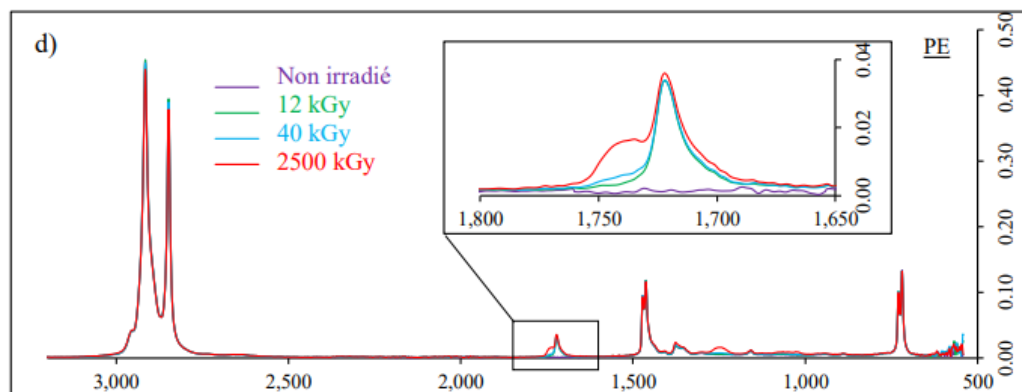


Figure 63 : Spectres infrarouge des échantillons de PE non irradiés et irradiés de 12 à 2500 kGy

La radiolyse du polyéthylène (PE) en présence d'oxygène induit des modifications distinctes de son spectre infrarouge (figure 63), avec notamment l'apparition d'une nouvelle bande située entre 1800 et 1600 cm^{-1} , une région également affectée dans le spectre du polychlorure de vinyle (PVC). Cette bande a été précédemment identifiée dans d'autres études (Billamboz et al., 2010). À faibles doses d'irradiation, le spectre est principalement caractérisé par un pic à 1720 cm^{-1} , dont l'intensité augmente légèrement avec la dose. Cependant, à des doses plus élevées, un épaulement supplémentaire émerge autour de 1740 cm^{-1} , indiquant une modification plus prononcée. En dehors de cette région spécifique, le reste du spectre infrarouge demeure globalement inchangé.

IV.1.2 Analyses des additifs post-radiolyse en solution (GC-MS)

L'analyse de l'extrait du produit irradié à faibles doses n'a mis en évidence aucune formation de nouvelles molécules. En revanche, à partir de doses élevées, notamment proches de 2482 kGy, de nouvelles espèces moléculaires apparaissent, incluant treize acides distincts (tableau 31). Il est important de souligner que l'extrait initial, avant toute dégradation, ne présentait aucune de ces molécules. Parmi celles-ci, plusieurs acides ont été identifiés, l'acide hexadécanoïque étant le plus abondant, quelle que soit la valeur du pH de la solution. En milieu neutre, la concentration totale des acides atteint 26 $\mu\text{g/g}$, tandis qu'en milieu alcalin, elle est réduite à 5 $\mu\text{g/g}$. En plus de ces acides, d'autres molécules telles que le 2,2,2-trichloréthanol et la benzophénone ont également été identifiées dans les échantillons.

Tableau 31 : Quantités de molécules extraites en µg/g du PVC pur après radiolyse en solution neutre et alcaline

Molécules extraites		Formule brute	PVC pur après radiolyse 2482 kGy (µg/g)	
			Solution neutre	Solution alcaline
Acides	NI 4		0,29	-
	NI 5		5,97	-
	Acide maléique	C ₄ H ₄ O ₄	0,5	0,2
	Acide tricarballic	C ₆ H ₈ O ₆	0,6	0,1
	Acide benzoïque	C ₇ H ₆ O ₂	0,9	-
	Acide dodécanoïque	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	1,0	0,3
	Acide dodécanedioïque	C ₁₂ H ₂₂ O ₄	0,8	0,3
	Acide tétradécanoïque	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	0,9	0,2
	Acide pentadécanoïque	C ₁₅ H ₃₀ O ₂	1,8	0,5
	Acide hexadécanoïque	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	10,9	3,0
	Acide heptadécanoïque	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	1,8	0,2
	Acide octadécanoïque	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	0,8	0,1
	Acide octadécatriénoïque	C ₁₈ H ₃₀ O ₂	0,2	0,1
	Total des acides		26	5
Autres	2,2,2-Trichloréthanol	C ₂ H ₃ Cl ₃ O	0,7	0,2
	2-éthylacétoacétate	C ₆ H ₁₀ O ₃	1,4	0,5
	Benzène-1,3-diol (résorcinol)	C ₆ H ₆ O ₂	0,4	0,2
	Benzophénone	C ₁₃ H ₆ O	0,7	-
Total des molécules extraites			30	6

Pour le PVC sanitaire, les alcanes prédominent, quelles que soient les conditions de radiolyse qu'il s'agisse de doses élevées ou faibles, ou de solutions alcalines ou neutres (tableau 32). À faibles doses, une diminution légère à modérée de la concentration totale des alcanes est observée dans les deux types de solutions : en solution neutre, elle passe de 150 à 124 µg/g, tandis qu'en solution alcaline, elle diminue de 150 à 99 µg/g. Une analyse plus fine révèle que les alcanes à chaînes comprises entre C₁₈ et C₂₆, tels que le tetracosane (C₂₄) et le pentacosane (C₂₅), voient leurs concentrations augmenter, tandis que les alcanes plus longs, de C₂₇ à C₄₀, montrent une diminution ou une disparition totale. Cette tendance est plus marquée en solution neutre, alors qu'en solution alcaline, elle concerne principalement les alcanes de C₁₈ à C₂₃.

Tableau 32 : Quantités de molécules extraites en µg/g du PVC sanitaire après radiolyse

Molécules extraites		Formule brute	PVCs µg/g	PVCs après radiolyse en solution neutre µg/g		PVCs après radiolyse en solution alcaline µg/g	
			PI	32 kGy	2408 kGy	46 kGy	2408 kGy
Alcanes	Octadecane	C ₁₈ H ₃₈	1,7	4,0	0,7	3,9	0,4
	Eicosane	C ₂₀ H ₄₂	4,5	6,0	1,1	5,7	1,0
	Docosane	C ₂₂ H ₄₆	8,4	10,1	1,7	9,1	1,3
	Tricosane	C ₂₃ H ₄₈	5,9	8,5	1,5	7,5	1,2
	Tetracosane	C ₂₄ H ₅₀	18,7	21,6	2,8	18,8	1,9
	Pentacosane	C ₂₅ H ₅₂	13,3	16,8	2,6	12,0	1,8
	Hexacosane	C ₂₆ H ₅₄	16,2	17,6	24,0	13,1	11,0
	Heptacosane	C ₂₇ H ₅₆	11,8	11,6	1,9	8,1	1,1
	Octacosane	C ₂₈ H ₅₈	13,5	10,6	2,0	7,6	1,3
	Nonacosane	C ₂₉ H ₆₀	8,6	5,6	1,0	3,8	0,4
	Triacontane	C ₃₀ H ₆₂	9,2	4,9	1,1	3,6	0,8
	Hentriacontane	C ₃₁ H ₆₄	4,8	2,0	0,5	1,4	0,2
	Dotriacontane	C ₃₂ H ₆₆	5,9	1,9	0,3	2,0	0,2
	Tritriacontane	C ₃₃ H ₆₈	2,9	0,7	0,2	0,9	0,1
	Tetratriacontane	C ₃₄ H ₇₀	4,4	1,0	0,2	1,1	0,1
	Pentatriacontane	C ₃₅ H ₇₂	3,2	0,5	-	0,7	-
	Hexatriacontane	C ₃₆ H ₇₄	4,8	0,2	-	-	-
	Heptatriacontane	C ₃₇ H ₇₆	2,9	0,1	-	-	-
	Octatriacontane	C ₃₈ H ₇₈	3,9	0,2	-	-	-
	Nonatriacontane	C ₃₉ H ₈₀	2,6	-	-	-	-
	Tétracontane	C ₄₀ H ₈₂	2,3	-	-	-	-
Total des alcanes			150	124	42	99	23
Esters	DEHA	C ₂₂ H ₄₂ O ₄	32,9	26,5	6,0	28,5	1,0
	DEHP	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	3,0	2,0	0,3	1,9	Trs
	DEHT	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	8,5	8,4	0,5	5,8	0,2
	DINP	C ₂₆ H ₄₂ O ₄	2,4	2,0	0,1	1,5	Trs
	TOTM	C ₃₃ H ₅₄ O ₆	1,5	1,0	-	0,7	-
	Total des esters		48	40	7	38	1
Acides	Acide benzoïque	C ₇ H ₆ O ₂	-	-	0,5	-	0,5
	Acide dodecanoïque	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	-	-	0,4	-	0,5
	Acide dodécanedioïque	C ₁₂ H ₂₂ O ₄	-	0,1	0,3	1,0	0,4
	Acide tétradécanoïque	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	-	-	0,9	-	0,7
	Acide pentadécanoïque	C ₁₅ H ₃₀ O ₂	-	-	0,4	-	0,6
	Acide hexadécanoïque	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	-	0,2	6,3	1,3	4,0
	Acide heptadécanoïque	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	-	-	0,7	-	0,9
	Acide octadécanoïque	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	-	-	0,6	-	0,8
Total des acides			-	0,3	10	2	8
Autres	NI 1	-	14,7	2,2	-	1,4	-
	Octadecanol	C ₁₈ H ₃₈ O	2,9	1,7	-	1,8	-
	Bisphénol-A	C ₁₅ H ₁₆ O ₂	5,9	5,1	3,2	5,2	2,8
Total des molécules extraites			216	168	59	142	32

À des doses plus élevées, la diminution des alcanes devient plus prononcée, avec des concentrations réduites à 42 $\mu\text{g/g}$ en solution neutre et à 23 $\mu\text{g/g}$ en solution alcaline, certains alcanes disparaissant complètement. De plus, une augmentation significative de la concentration de l'hexacosane ($n\text{C}_{26}$) est notée, surtout en solution neutre, dépassant celle observée dans l'extrait initial non dégradé.

Les esters présentent une diminution marquée sous l'effet des radiations : leur concentration passe de 48 à 7 $\mu\text{g/g}$ en solution neutre et de 48 à 1 $\mu\text{g/g}$ en solution alcaline après une dose de 2408 kGy, indiquant une quasi-disparition de ces esters particulièrement en solution alcaline. En outre, huit nouveaux acides, et plus particulièrement les acides en C_{12} , C_{14} , C_{15} , C_{16} , C_{17} , C_{18} ainsi qu'un diacide en C_{12} , sont identifiés, représentant 17 % des molécules extraites en solution neutre et 25 % en solution alcaline à 2408 kGy. À des concentrations élevées, l'acide hexadécanoïque (acide en C_{16}) prédomine, représentant plus de 50 % des acides extraits. De plus, la molécule non-identifiée et l'octadecanol diminuent également, suivant un comportement similaire à celui des esters, avec une disparition progressive au fil du temps.

En ce qui concerne le PVC nucléaire, il se distingue nettement du PVC sanitaire. En effet, avant toute dégradation, un seul alcane est initialement détecté. Même après dégradation par radiolyse, seulement deux nouveaux alcanes apparaissent (tableau 33). En solution neutre et sous des doses faibles, la quantité totale de ces alcanes double par rapport à celle observée quand les doses sont fortes. La quantité d'esters, initialement faible, diminue à des traces après radiolyse, quel que soit le pH.

Tableau 33 : Quantités de molécules extraites en µg/g du PVC nucléaire après radiolyse

Molécules extraites		Formule Brute	PVC nuc (µg/g)	PVC nuc après radiolyse en solution neutre (µg/g)		PVC nuc après radiolyse en solution alcaline (µg/g)	
			PI	35 kGy	2510 kGy	45 kGy	2586 kGy
Alcanes	Pentadecane	C ₁₅ H ₃₂	-	0,4	0,3	-	0,2
	Heptadecane	C ₂₂ H ₄₆	-	1,0	0,5	-	0,4
	Docosane	C ₂₂ H ₄₆	0,4	1,3	0,6	1,2	0,6
	Total des alcanes		0,4	2,7	1,4	1,2	1,2
esters	DEHP	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	0,2	0,1	-	Trs	-
	Hexadecanoate de méthyle	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	0,02	-	-	-	-
	Total des esters		0,2	0,1	-	-	-
Acides	Acide 2-hydroxyundecanoïque	C ₁₁ H ₂₂ O ₃	0,3	0,3	0,2	Trs	-
	Acide dodecanoïque	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	0,1	0,3	0,3	0,2	0,2
	Acide tétradecanoïque	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	0,1	0,3	0,3	0,2	0,2
	Acide pentadecanoïque	C ₁₅ H ₃₀ O ₂	-	0,8	0,6	0,4	0,4
	Acide hexadécanoïque	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	3,2	3,5	2,0	2,9	1,3
	Acide heptadécanoïque	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	0,1	0,1	0,1	0,1	-
	Acide octadécanoïque	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	0,5	0,9	0,6	0,7	0,3
	Total des acides		4	6	4	5	2
Alcools	1-décanol	C ₁₀ H ₂₂ O	0,06	0,03	-	Trs	-
	2-heptadécanol	C ₁₇ H ₃₆ O	0,01	-	-	-	-
	Total des alcools		0,07	0,03	-	-	-
	NI 2 (T _r = 43,46)	-	11,0	4,8	2,6	7,8	1,2
	NI 3 (T _r = 44,50)	-	1,8	0,3	-	-	-
Total des NI			13	5	3	8	1
Total des molécules extraites			18	14	8	14	4

Contrairement aux autres types de PVC, l'extrait du PVC nucléaire contient initialement six acides différents, avec une prédominance de l'acide hexadécanoïque. Après radiolyse à faible dose, la quantité de ces acides augmente légèrement plus en solution neutre qu'en solution alcaline. L'acide hexadécanoïque reste l'acide dominant, représentant également 50 % de la quantité totale des acides formés et sa quantité n'évolue pratiquement pas. En revanche, à fortes doses, sa quantité diminue fortement : en milieu neutre, elle diminue d'un tiers alors qu'en milieu basique, elle est pratiquement divisée par 2. Un nouvel acide, l'acide pentadecanoïque, apparaît après radiolyse. Les deux alcools détectés diminuent en quantité, voire disparaissent, et les deux molécules non identifiées voient également leur quantité diminuer.

L'analyse des résultats des molécules extraites du polyéthylène (PE) irradié met, quant à elle, en évidence de nombreuses modifications et variations dans la composition de l'extrait de ce dernier ainsi que dans les quantités de ses différentes molécules (tableau 34).

Pour les alcools, une diminution de leur quantité est observée à faibles doses d'irradiation, passant de 31 à 9 µg/g, indépendamment de la solution utilisée. Toutefois, sous des doses

élevées, une augmentation substantielle de la quantité des alcools est détectée, atteignant 478 µg/g en solution neutre et 751 µg/g en solution alcaline, ce qui correspond respectivement à une augmentation de presque 16 fois et 25 fois par rapport aux valeurs initiales. En solution neutre, l'alcool le plus abondant est le tricosan-2-ol, avec une concentration passant de 3,4 à 79,4 µg/g. En solution alcaline, c'est le heneicosan-2-ol qui prédomine, avec une concentration passant de 3,1 à 141,1 µg/g. De plus, une distribution inégale des quantités d'alcools est remarquée, certains alcools étant présents en grandes quantités tandis que d'autres le sont en quantités très faibles.

En ce qui concerne les alcanes, une diminution comparable à celle observée dans le PVC sanitaire est constatée à faibles concentrations, avec une réduction de leur concentration de 1192 à 255 µg/g dans les deux types de solutions étudiées. Les alcanes à nombre de carbones pair deviennent quant à eux indétectables en raison de leur très faible concentration. En revanche, dans le PE les quantités augmentent de nouveau, atteignant des quantités importantes égales à 339 µg/g en solution neutre et 439 µg/g en solution alcaline.

Pour les cétones, leur concentration diminue de manière notable et progressive en fonction de la dose d'irradiation, jusqu'à leur disparition, comme observé pour le tétradécan-2-one et l'hexadécan-2-one. Il est à noter que les concentrations de ces cétones sont plus élevées dans les extraits après radiolyse en milieu basique que dans ceux après radiolyse en solution neutre.

Tableau 34 : Quantités de molécules extraites en µg/g du PE après radiolyse

Molécules extraites		Formule brute	PE µg/g	PE après radiolyse en solution neutre (µg/g)		PE après radiolyse en solution alcaline (µg/g)	
			PI	41 kGy	2572 kGy	37 Gy	2743 kGy
Acides	Acide Octanoïque	C ₈ H ₁₆ O ₂	-	-	Trs	-	Trs
	Acide Nonanoïque	C ₉ H ₁₈ O ₂	-	Trs	Trs	Trs	Trs
	Acide Decanoïque	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	-	-	4,2	Trs	1,8
	Acide Undécanoïque	C ₁₁ H ₂₂ O ₂	-	0,1	0,4	Trs	1,4
	Acide Dodecanoïque	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	-	0,1	0,2	0,1	0,5
	Acide Octanedioïque	C ₈ H ₁₈ O ₄	-	Trs	0,1	0,1	0,4
	Acide Tridecanoïque	C ₁₃ H ₂₆ O ₂	-	Trs	2,0	0,1	5,3
	Acide Tétradécanoïque	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	-	0,1	0,4	0,3	0,6
	Acide Decanedioïque	C ₁₀ H ₁₈ O ₄	-	Trs	3,4	Trs	9,6
	Acide Pentadécanoïque	C ₁₅ H ₃₀ O ₂	-	Trs	0,2	0,2	0,8
	Acide Hexadécanoïque	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	-	0,1	1,4	0,1	0,2
	Acide Heptadécanoïque	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	-	0,1	4,3	0,1	10,4
	Acide Octadécanoïque	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	-	0,1	0,5	0,1	1,2
	Acide Nonadécanoïque	C ₁₉ H ₃₈ O ₂	-	0,2	0,1	0,5	0,3
	Acide Eicosanoïque	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	-	0,1	0,9	0,1	1,9
	Acide Hexadécanedioïque	C ₁₆ H ₃₀ O ₄	-	0,1	0,9	0,1	1,8
	Acide Heneicosanoïque	C ₂₁ H ₄₂ O ₂	-	0,1	0,6	0,1	1,2
	Acide Docosanoïque	C ₂₂ H ₄₄ O ₂	-	0,1	5,8	0,1	9,9

	Acide Tricosanoïque	C ₂₃ H ₄₆ O ₂	-	0,1	0,6	0,1	1,2
	Acide Tetracosanoïque	C ₂₄ H ₄₈ O ₂	-	0,3	5,3	0,5	8,4
	Acide Pentacosanoïque	C ₂₅ H ₅₀ O ₂	-	0,4	6,6	0,7	7,4
	Acide Hexacosanoïque	C ₂₆ H ₅₂ O ₂	-	0,3	6,0	0,4	5,7
	Acide Octacosanoïque	C ₂₈ H ₅₆ O ₂	-	0,2	3,9	0,3	3,5
	Acide triacontanoïque	C ₃₀ H ₆₀ O ₂	-	0,2	9,2	0,3	4,0
	Total des acides		-	3	57	3	78
<u>Alcanes</u>	Pentadecane	C ₁₅ H ₃₂	21	9,5	7,0	10,1	7,7
	Hexadecane	C ₁₆ H ₃₄	-	-	12,2	-	17,9
	Heptadecane	C ₁₇ H ₃₆	110	34,3	25,3	32,0	39,4
	Octadecane	C ₁₈ H ₃₈	334	-	22,1	-	40,0
	Nonadecane	C ₁₉ H ₄₀	159	44,6	38,9	46,9	60,4
	Eicosane	C ₂₀ H ₄₂	27	-	31,0	-	43,2
	Heneicosane	C ₂₁ H ₄₄	164	45,9	45,4	49,0	55,7
	Docosane	C ₂₂ H ₄₆	-	-	27,7	-	34,1
	Tricosane	C ₂₃ H ₄₈	185	43,8	44,3	54,5	44,3
	Tetracosane	C ₂₄ H ₅₀	-	-	23,1	-	22,1
	Pentacosane	C ₂₅ H ₅₂	70	29,1	35,8	41,8	28,6
	Hexacosane	C ₂₆ H ₅₄	-	-	18,5	-	12,0
	Heptacosane	C ₂₇ H ₅₆	32	5,3	23,9	-	15,2
	Octacosane	C ₂₈ H ₅₈	-	-	10,6	-	5,1
	Nonacosane	C ₂₉ H ₆₀	-	7,6	14,7	10,5	7,0
	Triacotane	C ₃₀ H ₆₂	28	-	5,3	-	2,2
	Untriacontane	C ₃₁ H ₆₄	26	5,0	9,5	10,2	4,3
	Dotriacontane	C ₃₂ H ₆₆	20	-	-	-	-
	Tritriacontane	C ₃₃ H ₆₈	16	-	-	-	-
	Total des alcanes		1192	225	339	255	439
<u>Cétones</u>	Tetradecan-2-one	C ₁₄ H ₂₈ O	137	63	-	30	-
	Hexadecan-2-one	C ₁₆ H ₃₂ O	494	116	-	60	-
	Octadecan-2-one	C ₁₈ H ₃₆ O	676	135	7	82	18,8
	Eicosan-2-one	C ₂₀ H ₄₀ O	736	132	20	90	41,0
	Docosan-2-one	C ₂₂ H ₄₄ O	717	111	30	88	52,2
	Tetracosan-2-one	C ₂₄ H ₄₈ O	634	74	33	73	46,5
	Hexacosan-2-one	C ₂₆ H ₅₂ O	495	37	28	59	30,1
	Octacosan-2-one	C ₂₈ H ₅₆ O	338	15	20	43	15,1
	Triacotan-2-one	C ₃₀ H ₆₀ O	193	5	11	247	6,0
	Dotriacontan-2-one	C ₃₂ H ₆₄ O	82	1,3	4	5	1,5
	Tetratricotan-2-one	C ₃₄ H ₆₈ O	23	0,8	0,8	3	0,2
	Total des cétones		4525	690	154	780	211
<u>Alcool</u>	Tridecan-2-ol	C ₁₃ H ₂₈ O	-	-	0,4	-	1,0
	Tetradecan-2-ol	C ₁₄ H ₃₀ O	0,2	0,2	8,8	0,2	31,6
	Pentadecan-2-ol	C ₁₅ H ₃₂ O	1,3	0,2	1,1	0,2	3,9
	Hexadecan-2-ol	C ₁₆ H ₃₄ O	1,2	0,5	27,1	0,5	89,2
	Heptadecan-2-ol	C ₁₇ H ₃₆ O	2,8	0,4	2,0	0,4	5,91
	Octadecan-2-ol	C ₁₈ H ₃₈ O	2,5	0,8	49,9	0,8	124,6
	Nonadecan-2-ol	C ₁₉ H ₄₀ O	2,9	0,4	2,8	0,4	6,5
	Eicosan-2-ol	C ₂₀ H ₄₂ O	2,7	0,1	2,7	0,1	0,4
	Heneicosan-2-ol	C ₂₁ H ₄₄ O	3,1	1,0	71,0	1,0	141,1
	Docosan-2-ol	C ₂₂ H ₄₆ O	2,4	0,5	3,5	0,5	7,0
	Tricosan-2-ol	C ₂₃ H ₄₈ O	3,4	1,1	79,4	1,1	132,1
	Tetracosan-2-ol	C ₂₄ H ₅₀ O	3,2	0,5	3,6	0,5	4,8
	Octacosan-2-ol	C ₂₈ H ₅₈ O	2,7	1,0	77,3	1,1	103,9
	Triacotan-2-ol	C ₃₀ H ₆₂ O	1,1	0,8	62,0	1,0	59,0

	Untricontan-2-ol	C ₃₁ H ₆₄ O	0,7	0,6	43,4	0,8	28,6
	Dotriacontan-2-ol	C ₃₂ H ₆₆ O	0,6	0,4	43,4	0,6	11,4
	Total des alcools		31	9	478	9	751
	Total des molécules extraites		5748	927	1028	1047	1479

Les acides, initialement absents dans l'extrait du produit non dégradé, apparaissent et leur quantité augmente proportionnellement à la dose d'irradiation. À faible dose, 3 µg/g d'acides se forment dans les deux types de solutions. Avec l'augmentation de la dose, cette quantité est multipliée par 19 en solution neutre et par 29 en solution alcaline. Les homologues dominants diffèrent selon le type de solution : en solution neutre, l'acide C₃₀ est le plus abondant avec une concentration de 9,2 µg/g, tandis qu'en solution alcaline, c'est l'acide C₁₇ qui prédomine avec une concentration de 10,4 µg/g.

Afin d'obtenir une vision globale des familles chimiques extraites des trois PVC étudiés et du PE après radiolyse en solution, un histogramme récapitulatif est présenté en Annexe 8.

IV.2 Caractérisation de la solution de dégradation des plastiques étudiés

IV.2.1 Suivi des pHs des solutions

L'évolution du pH des solutions de dégradation en fonction de la dose est présentée dans les figures 64 et 65. La partie à gauche de la figure illustre les résultats des expériences menées à ARONNAX à des doses faibles comprises entre 0 et 48 kGy, avec des intervalles de temps allant d'une heure à 90 heures. Dans la partie à droite, les pH représentés sont obtenus après 6 mois de radiolyse à des doses plus élevées (≈ 2,5 MGy). Les différences entre les deux irradiateurs utilisés sont détaillées dans la partie II.2.2.

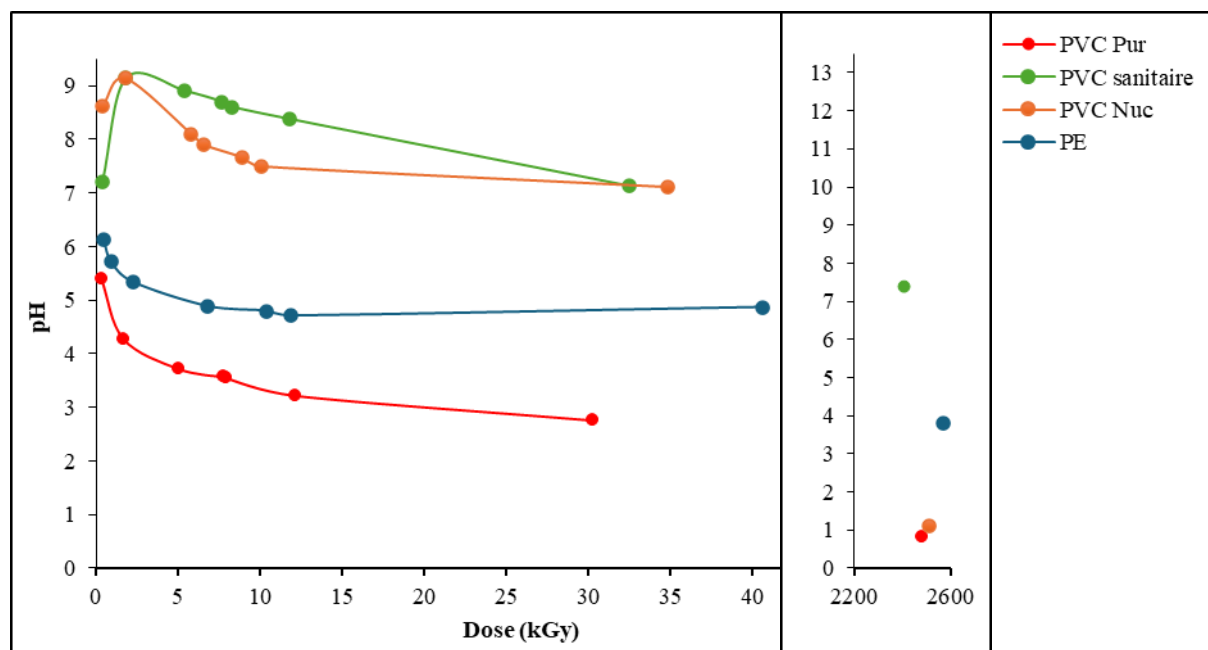


Figure 64 : Evolution du pH en fonction de la dose au cours de la radiolyse des plastiques en solution neutre : à gauche : pH à faibles doses ; à droite : pH à fortes doses

Les expériences de radiolyse menées à faibles et à fortes doses sont lancées dans deux types de solutions différentes : neutre et alcaline. L'objectif de suivre cette évolution du pH dans ces deux cas est de mieux comprendre les mécanismes de dégradation des différents plastiques et d'obtenir davantage d'informations sur le devenir des eaux d'infiltration dans les centres de stockage.

Pour le PVC pur irradié dans une solution à pH neutre, le suivi du pH montre une diminution progressive en fonction de la dose. Lorsque les doses ne dépassent pas 30 kGy, le pH diminue de 5,4 à 2,8 (figure 64). Cependant, à des doses plus élevées, de l'ordre de 2481 kGy, le pH chute jusqu'à 0,8.

Pour les deux types de PVC industriels, quand les doses sont faibles, leur comportement est similaire : le pH augmente légèrement au début, puis diminue progressivement pour atteindre un pH de 7. En revanche, après une dose élevée de radiolyse, les comportements divergent : le pH du PVC nucléaire chute jusqu'à 1, tandis que celui du PVC sanitaire reste aux alentours de pH 7.

Quant au PE, son pH diminue progressivement avec l'augmentation de la dose, atteignant un pH de 3,8.

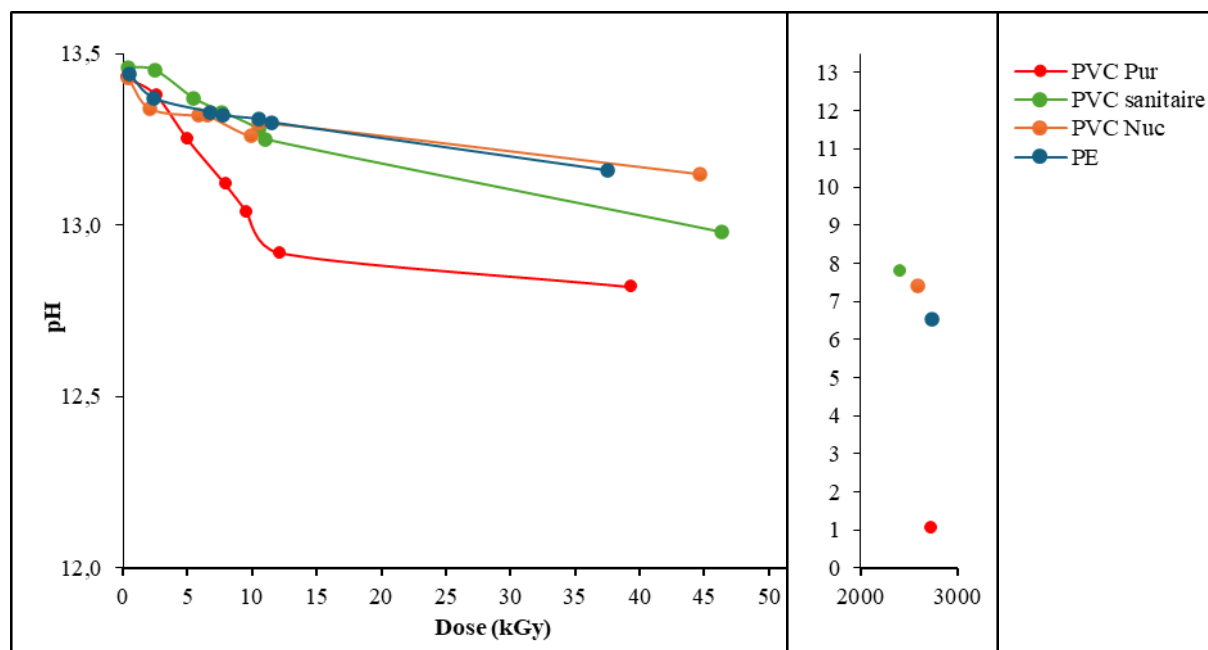


Figure 65 : Evolution du pH en fonction de la dose au cours de la radiolyse des plastiques en solution alcaline ; à gauche : pH à faibles doses ; à droite : pH à fortes doses

Pour le PVC pur, en solution basique, on observe une diminution progressive du pH à faibles doses de rayonnement (figure 65). Lorsque la dose de rayonnement augmente, le pH chute de manière abrupte, atteignant une valeur de 1,1.

Pour les PVC industriels, sanitaires et nucléaires, la diminution du pH à faibles doses de rayonnement est légère et ne dépasse pas une unité de pH. En effet, pour le PVC sanitaire, le pH passe de 13,5 (0,4 kGy) à 13,0 (46,6 kGy). De même, pour le PVC nucléaire, le pH passe de 13,4 (0,4 kGy) à 13,2 (44,7 kGy). Cependant, à des doses élevées, le pH chute de manière significative pour atteindre 7,4 dans les deux cas.

Pour le PVC sanitaire, les mesures effectuées à une dose allant jusqu'à 5000 Gy révèlent un pH de 4,1 en solution neutre et de 5,2 en solution alcaline.

En ce qui concerne le polyéthylène, le pH diminue également progressivement en fonction de la dose de rayonnement. À des doses faibles, les diminutions du pH sont minimales, mais après une période de 6 mois, le pH atteint 6,5.

IV.2.2 Mesure du carbone organique dissous relâché au cours de la radiolyse

Dans le but d'estimer la quantité totale de carbone organique dissous (COD) dans les solutions de dégradation par radiolyse, une analyse a été entreprise pour chaque plastique étudié en fonction de la dose reçue et de la durée de l'expérience.

La figure 66 présente les valeurs du COD des solutions en contact avec les plastiques dégradés par radiolyse à des intervalles de temps compris entre 1 et 90 heures. Des échantillons appelés blancs, contenant uniquement les solutions de départ (solution neutre et solution à pH = 13), ont également été analysés. Leurs valeurs ne seront pas présentées sur ces graphiques car elles ne dépassent pas 1 mg/L.

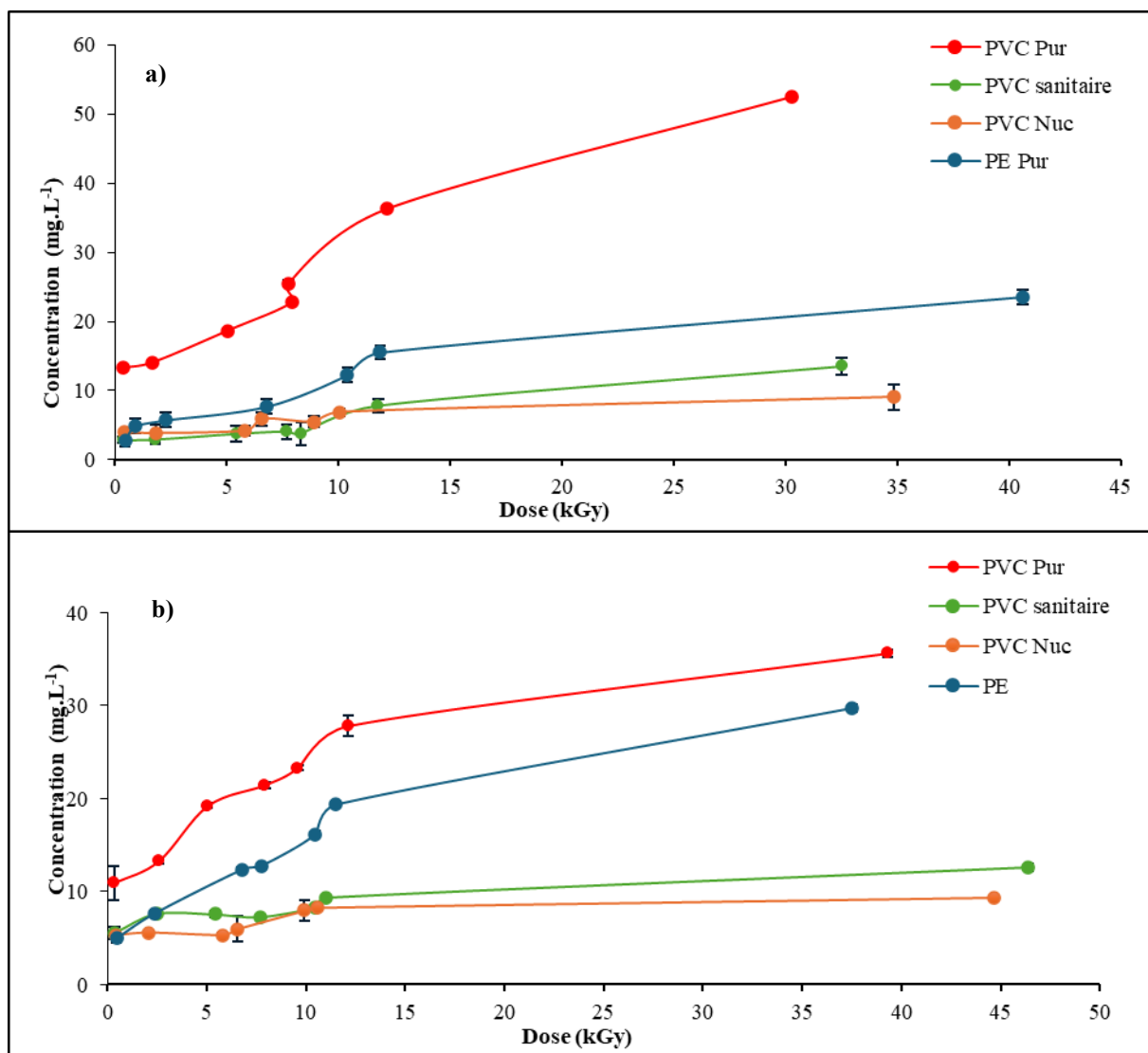


Figure 66 : Evolution de la quantité de carbone organique dissous libéré par radiolyse des différents plastiques en fonction de la dose : a) solution neutre ; b) solution alcaline

De manière générale, dans les deux solutions, on observe une augmentation du COD avec le temps, mais cette quantité dépend du pH de la solution ainsi que du type de plastique utilisé. De plus, cette augmentation est rapide lors des premières doses d'irradiation, de 0 à 10 kGy, suivie d'une augmentation plus lente à des doses plus élevées.

Le PVC pur libère davantage de COD lorsqu'il est irradié à faibles doses en solution neutre comparé à une solution alcaline. En effet, en solution alcaline, une concentration de 35 mg/L est mesurée à 39 kGy, tandis qu'en solution neutre, le COD atteint 52 mg/L à seulement 30 kGy (figure 66).

Les deux types de PVC industriels libèrent quant à eux beaucoup moins de COD que le PVC pur, indépendamment de la solution lors de l'irradiation par de faibles doses. En comparant les deux PVC industriels, on constate que le PVC sanitaire libère légèrement plus de COD que le PVC nucléaire à la fin de l'expérience, mais les concentrations ne dépassent jamais 15 mg/L de COD.

Le polyéthylène libère des quantités croissantes de COD au fil du temps, mais les concentrations restent inférieures à celles du PVC pur dans les deux types de solutions.

Après six mois, la dégradation des plastiques dans les deux types de solutions continue de provoquer une libération de COD, dont la quantité varie selon le pH et le type de polymère (Tableau 35). Pour le PVC pur, la concentration de COD est de 185,5 mg.L⁻¹ en solution neutre et de 125,6 mg.L⁻¹ en solution alcaline. Le PVC sanitaire présente des concentrations de 48,4 mg.L⁻¹ en milieu neutre et de 37,5 mg.L⁻¹ en milieu alcalin, tandis que le PVC nucléaire affiche 45,9 mg.L⁻¹ en solution neutre et 17,2 mg.L⁻¹ en solution alcaline. De plus, après un an d'irradiation (4,9 MGy), le PVC sanitaire montre une augmentation significative du COD, atteignant 447,3 mg.L⁻¹ en solution neutre et 794,8 mg.L⁻¹ en solution alcaline. Le polyéthylène PE pur a une concentration de 83,0 mg.L⁻¹ en solution neutre, augmentant à 110,5 mg.L⁻¹ en milieu alcalin.

Tableau 35 : Quantités de carbone organique dissous en solution neutre et alcaline pour des longues durées de radiolyse

	6 Mois		1 an	
	Solution neutre	Solution alcaline	Solution neutre	Solution alcaline
PVC pur	185,5 mg.L ⁻¹	125,6 mg.L ⁻¹	-	-
PVC sanitaire	48,4 mg.L ⁻¹	37,5 mg.L ⁻¹	447,3 mg.L ⁻¹	794,8 mg.L ⁻¹
PVC Nucléaire	45,9 mg.L ⁻¹	17,2 mg.L ⁻¹	-	-
PE pur	83,0 mg.L ⁻¹	110,5 mg.L ⁻¹	-	-

Dans cette section dédiée à la quantification du COD, il est essentiel d'intégrer l'analyse des ions chlorure libérés en solution, et plus particulièrement dans le cas des irradiations avec

les PVC. En effet, dans le cas du polychlorure de vinyle, la dégradation initiale se manifeste par la rupture des liaisons C-Cl (Colombani, 2007). Aussi, la quantification des ions chlorure libérés constitue un indicateur précoce et fiable du processus de dégradation du PVC.

Les résultats des concentrations d'ions chlorures libérés par radiolyse révèlent des différences significatives entre les trois types de PVC étudiés (figure 67). Le PVC pur est celui qui relargue le plus de Cl^- , avec une augmentation marquée en fonction de la dose d'irradiation, atteignant plus de 6 g/L après 6 mois. Cette libération est légèrement plus importante dans la solution alcaline que dans la neutre. Le PVC sanitaire libère davantage d'ions chlorure que le PVC nucléaire. À des doses inférieures, le PVC sanitaire atteint des concentrations de 30 à 46 mg/L après une irradiation de plus de 30 kGy pour les deux solutions, tandis que le PVC nucléaire en libère très peu à ces mêmes doses. Après 6 mois, à des doses plus élevées, les concentrations en solution neutre atteignent 3,8 et 5,2 g/L, et en solution alcaline, 2,3 et 4,9 g/L, respectivement pour les PVC sanitaire et nucléaire.

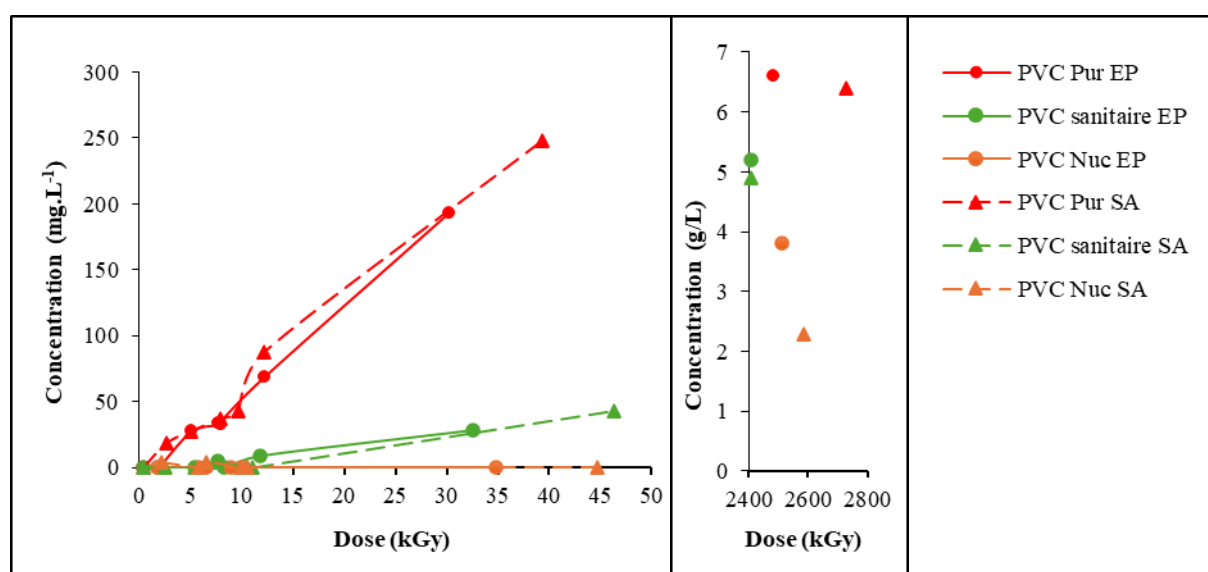


Figure 67 : Evolution de la quantité des ions chlorures libérés par radiolyse des différents types de PVC (SA : solution alcaline ; EP : eau pure)

IV.2.3 Quantification des molécules organiques relâchés dans la solution

Dans cette partie, nous nous penchons sur les molécules de dégradation des plastiques, avec un accent particulier sur la formation des molécules hydrosolubles dans les solutions de dégradation. Comme mentionné précédemment, sept acides ont été sélectionnés en raison de leur mention récurrente dans la littérature par divers auteurs (Chantreux, 2021 ; Colombani, 2007), ainsi que de leur probabilité de formation via des réactions de dégradation. En plus de ces acides, l'acide acétique et l'acide chloroacétique ont été détectés au cours de ces

expériences. Bien que ces deux acides aient été inclus dès le départ dans notre sélection pour analyse, ils n'ont pas été détectés lors des expériences d'hydrolyse simple.

Tableau 36 : Les acides relâchés après 6 mois d'irradiation (2,5 MGy) lors de la radiolyse des plastiques en solution neutre (en µg/L)

	Phtalique	Acétique	Malonique	Succinique	Glutarique	Adipique	Pimelique	Chloroacétique	Dichloroacétique
PVC	-	88,2	12,9	673	8,2	-	-	761	1960
PVC_s	35	394	35,3	68,6	1,8	0,3	-	623	17,8
PVC_{nuc}	-	45,9	12,5	207	3,7	4,0	0,4	79,2	24,9
PE	-	23,6	5,6	84,9	6,8	-	-	-	-

L'étude comparative des acides formés lors de la dégradation du PVC pur, sanitaire, nucléaire, et du polyéthylène met en lumière des profils chimiques distincts (tableaux 36 et 37). Pour le PVC pur, six acides ont été identifiés, avec des concentrations supérieures en solution alcaline. Les acides chloroacétique et dichloroacétique dominent, atteignant respectivement 761 µg/L et 1960 µg/L en solution neutre, et 930 µg/L et 2590 µg/L en solution alcaline. L'acide succinique est également notable, avec des concentrations de 673 µg/L en solution neutre et 730 µg/L en solution alcaline.

Le PVC sanitaire révèle un profil similaire au PVC pur, avec en plus la détection des acides phtalique et adipique. Les quantités d'acides dans le PVC sanitaire diffèrent toutefois considérablement, l'acide chloroacétique et l'acide acétique étant les plus abondants, tandis que l'acide adipique est présent en faible quantité.

Le PVC nucléaire, quant à lui, présente également huit acides, mais sans trace d'acide phtalique, et une apparition de l'acide pimélique en faibles quantités. L'acide succinique reste le plus dominant, avec des valeurs de 207 µg/L en solution neutre et 308 µg/L en solution alcaline. En contraste, le PE n'a révélé que quatre acides (acétique, malonique, succinique et glutarique), avec des concentrations plus élevées en solution neutre qu'en solution alcaline, l'acide succinique étant le plus présent.

Une vue d'ensemble des concentrations des acides détectés en solutions neutre et alcaline pour les différents polymères étudiés est présentée en Annexe 9.

Tableau 37 : Les acides relâchés après 6 mois d'irradiation (2,5 MGy) lors de la radiolyse des plastiques en solution alcaline (en µg/L)

	Phtalique	Acétique	Malonique	Succinique	Glutarique	Adipique	Pimélique	Chloroacétique	Dichloroacétique
PVC	-	112,3	17,6	730	13,7	-	-	930	2590
PVC_s	67	460	68,6	94,6	3,9	1,3	-	845	50,9
PVC_{nuc}	-	57,6	47,2	308	5,7	7,5	0,2	104,6	52,8
PE	-	12,5	3,7	27,0	3,6	-	-	-	-

IV.3 Gaz formé lors de la radiolyse

L'irradiation des plastiques en solution entraîne de nombreux changements au sein du polymère, notamment par la libération d'espèces chimiques et la formation de gaz. Afin d'identifier et, dans la mesure du possible, de quantifier les gaz émis, une analyse de l'espace de tête des cellules contenant les polymères irradiés en solution (solution neutre et alcaline) a été effectuée par GC-TCD. Au cours de ces expériences, seuls H_2 , CO_2 et O_2 ont été détectés et c'est leur évolution qui sera étudiée dans cette partie.

IV.3.1 Production de l'hydrogène

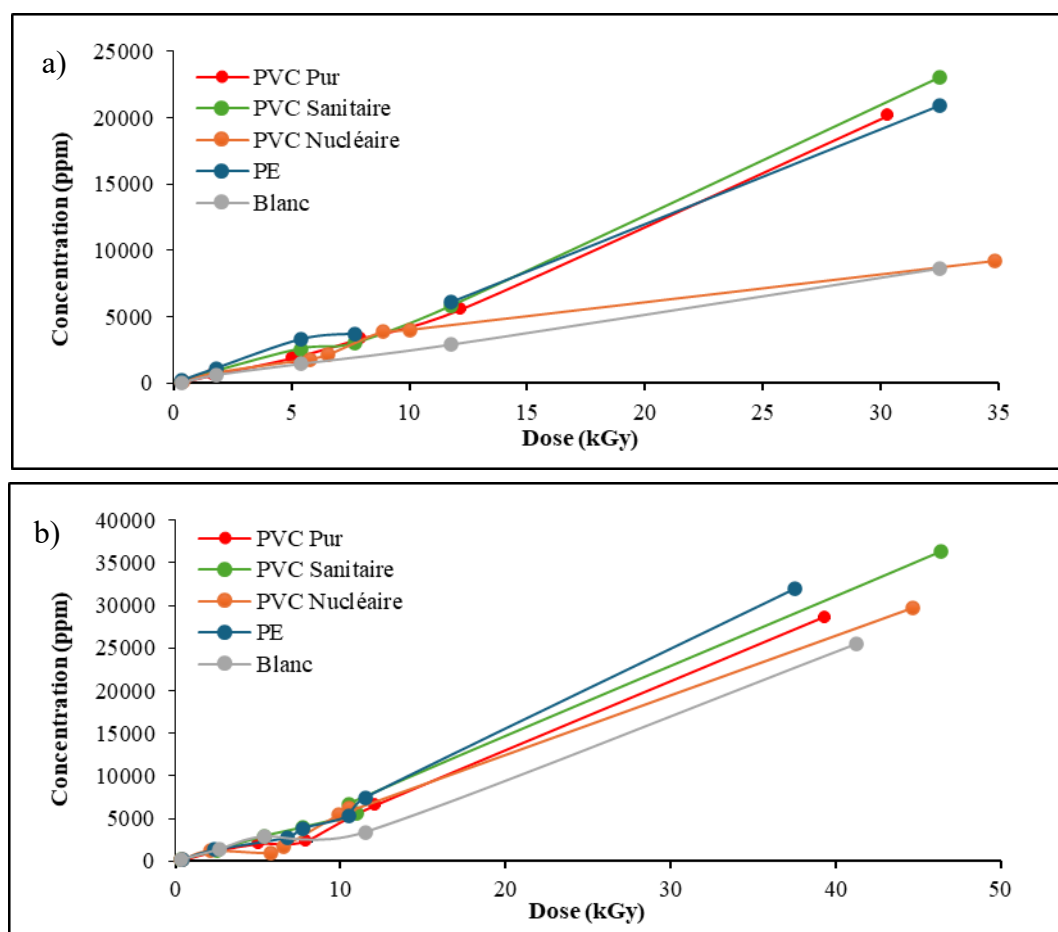


Figure 68 : Production du H_2 par radiolyse des plastiques en fonction de la dose : a) eau pure ; b) solution alcaline

En solution neutre, et pour des doses inférieures ou égales à 10 kGy, le dihydrogène (H_2) produit par les différents polymères étudiés, ainsi que par l'échantillon témoin reste comparable, comme illustré dans la figure 68 et le tableau 38.

Cependant, à des doses comprises entre 10 et 50 kGy, des différences notables sont observées. La production d'hydrogène (H_2) augmente significativement dans les échantillons

contenant du PVC pur, du PE et du PVC sanitaire, atteignant des concentrations de 20 187, 20 956 et 23 026 ppm, respectivement. Ces niveaux restent globalement comparables entre ces trois polymères. En revanche, la concentration en H₂ issue du PVC nucléaire ne montre pas d'évolution significative par rapport aux faibles doses, demeurant proche de celle mesurée dans l'échantillon témoin. Cela suggère une probable absence de production d'hydrogène par ce matériau, même à des doses d'irradiation plus élevées.

En solution alcaline, l'échantillon témoin présente, pour des doses inférieures à 10 kGy, une production d'hydrogène (H₂) similaire à celle observée en solution neutre. En revanche, au-delà de 10 kGy, une augmentation de la production de H₂ est observée, avec des concentrations atteignant près du double de celles mesurées en milieu neutre. Les polymères présentent une évolution comparable en solution alcaline, avec des concentrations de H₂ légèrement supérieures à celles enregistrées en solution neutre.

Les rendements radiolytiques de production de dihydrogène mesurés à température ambiante et calculés selon la démarche décrite dans l'annexe 1 sont présentés dans le tableau 39.

Tableau 38 : Rendements radiolytiques en H₂ obtenus par irradiation des divers polymères à un débit de dose = 0,38 Gy.h⁻¹

	Solution	Gamme de dose (kGy)	G _{H2} (10 ⁻⁷ mol.J ⁻¹)
PVC pur	Eau pure	0,3 - 5	0,27
		7,7 - 30,3	0,43
	Solution alcaline	0,3 - 5	0,30
		7,9 - 39,3	0,48
PVC sanitaire	Eau pure	0,4 - 5,4	0,34
		7,7 - 32,5	0,47
	Solution alcaline	0,4 - 5,4	0,37
		7,7 - 46,4	0,39
PVC Nucléaire	Eau pure	0,4 - 6,6	0,28
		8,9 - 34,8	0,42
	Solution alcaline	0,4 - 6,6	0,17
		7,7 - 37,5	0,45
PE	Eau pure	0,4 - 7,7	0,22
		10,3 - 32,5	0,42
	Solution alcaline	0,5 - 7,7	0,32
		10,5 - 37,5	0,56

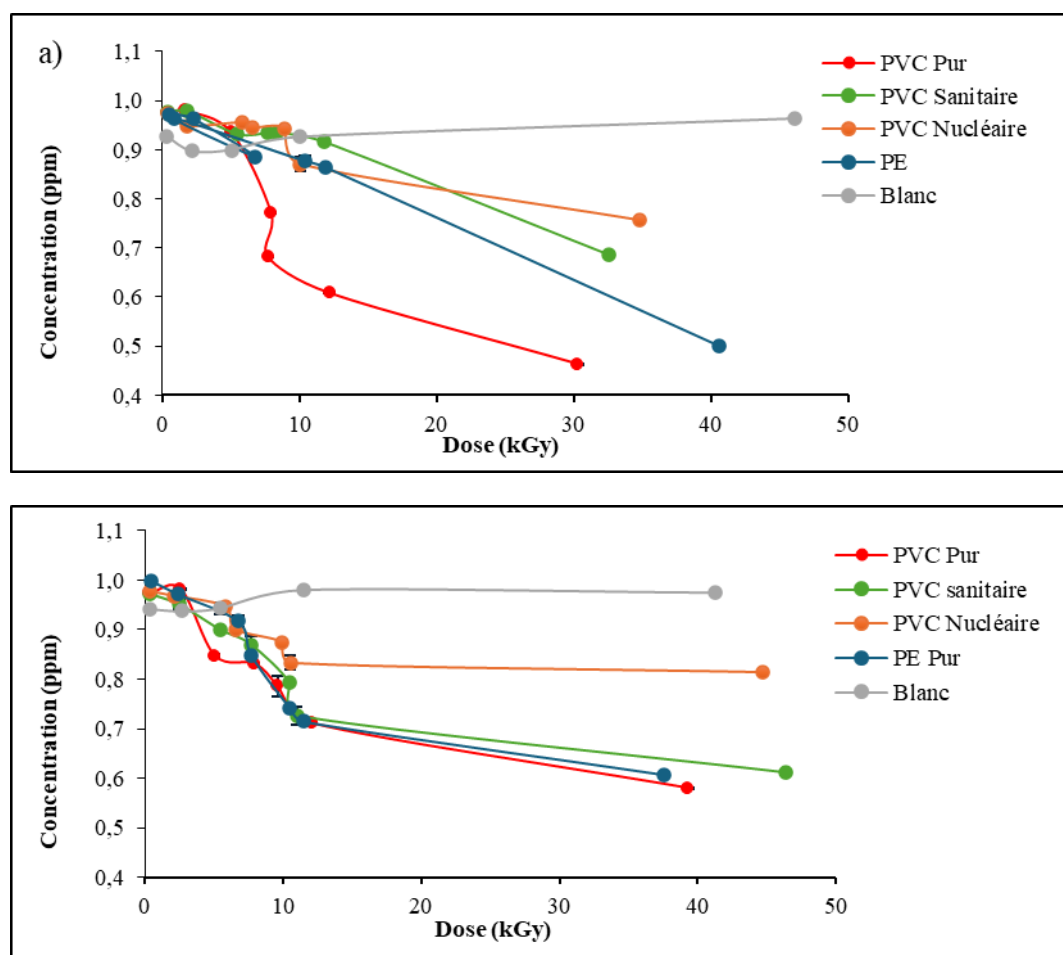
IV.3.2 Consommation de l'oxygène

La figure 69 présente l'évolution des quantités d'oxygène consommé en fonction de la dose d'irradiation par les réactions de radiolyse pour former les espèces hydroxylées et carbonylées.

Une diminution significative de la quantité d'oxygène a été observée pour l'ensemble des polymères étudiés, quelle que soit la nature de la solution, qu'elle soit neutre ou alcaline. Le PVC pur se distingue par une consommation d'oxygène particulièrement élevée, celle-ci étant encore plus prononcée en solution neutre. En effet, à partir de la dose de 30 kGy, la quantité en oxygène a diminué de plus de 50%.

Parmi les PVC industriels, le PVC sanitaire montre la plus grande affinité pour la consommation d'oxygène. Le PE, quant à lui, présente une consommation d'oxygène supérieure à celle des deux types de PVC industriels et se rapproche des consommations observées pour le PVC pur, que ce soit en solution neutre ou en solution alcaline.

Il est important de souligner que, en solution neutre, la diminution de la quantité d'oxygène est modérée au début du processus, mais devient nettement plus marquée à partir de 10 kGy. À l'inverse, en solution alcaline, la réduction de l'oxygène est substantielle dès les premières étapes, avant de se stabiliser de manière relative par la suite.



**Figure 69 : Consommation de l'oxygène par les polymères en fonction de la dose : a) eau pure ;
b) solution alcaline**

IV.3.3 Production du CO₂

La production de CO₂ diffère de manière significative entre les deux types de solutions étudiées. En solution neutre, la production de CO₂ est continue et s'accroît de manière proportionnelle à l'augmentation de la dose de rayonnement. À l'inverse, en solution alcaline, bien que la production de CO₂ soit initialement comparable à celle observée en solution neutre pour des doses inférieures à 12 kGy, elle subit ensuite une chute abrupte, après laquelle la production de CO₂ devient négligeable.

Lorsqu'on s'intéresse à la production de CO₂ par chaque polymère, on observe qu'à faibles doses, chaque polymère génère des quantités de CO₂ relativement similaires, que ce soit en solution neutre ou alcaline. Par exemple, le PVC pur, exposé à une dose de 12 kGy, produit en solution neutre une concentration de 6000 ppm de CO₂, tandis qu'en solution alcaline et à la même dose, il en génère 6025 ppm. À des doses plus élevées, la production de CO₂ diminue drastiquement en solution alcaline, alors qu'elle continue de croître en solution neutre. Les trois types de PVC industriels, quant à eux, produisent des quantités de CO₂ relativement comparables.

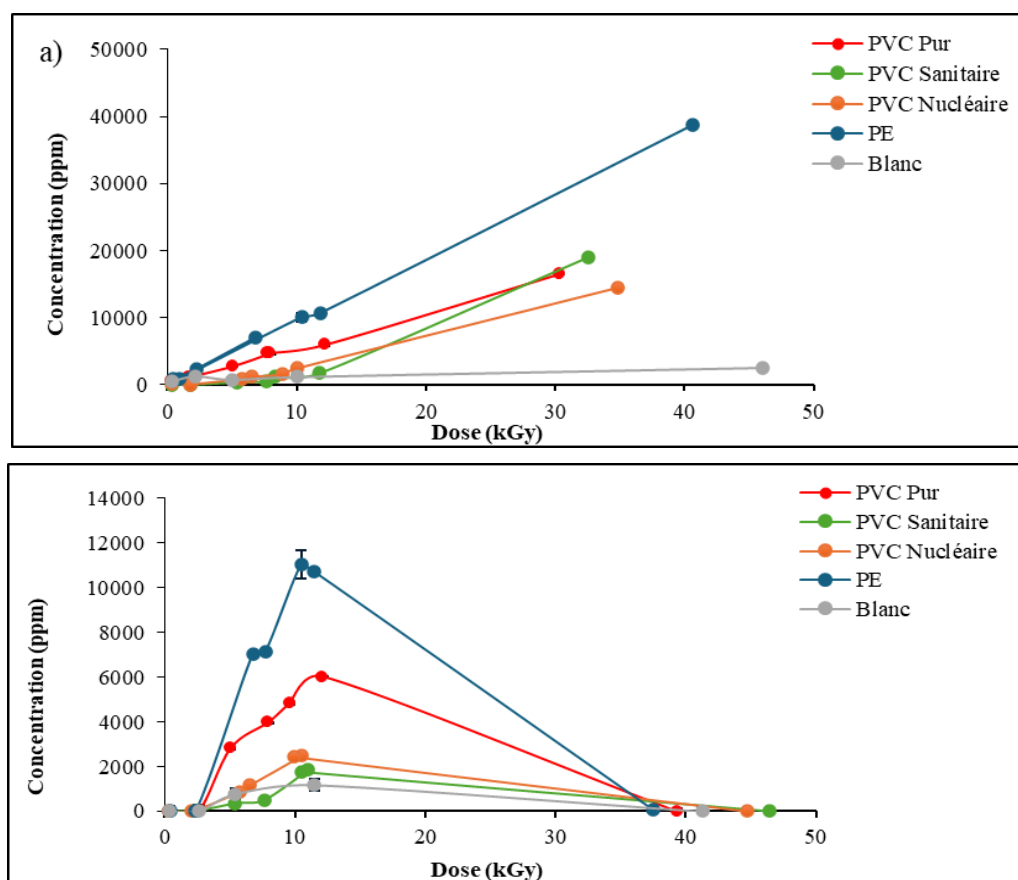


Figure 70 : Production du CO₂ par les polymères en fonction de la dose : a) eau pure ; b) solution alcaline

IV.4 Discussion générale

Dans cette discussion, nous analyserons les effets de la dégradation par radiolyse en solution, en se concentrant sur trois aspects clés : les changements induits sur le polymère solide et sa composition, les différentes molécules libérées dans les solutions de dégradation ainsi que les gaz émis.

Évolution de la structure des polymères étudiés déduite de l'analyse globale par IR

L'analyse par infrarouge des différents échantillons des plastiques a mis en évidence des modifications des spectres. Pour le PVC pur, les résultats indiquent qu'aucune modification significative n'est observée à faibles doses d'irradiation. Cependant, à des doses élevées, atteignant 2500 kGy, un nouveau pic apparaît dans la plage de 1600 à 1800 cm^{-1} . Cette observation suggère que probablement les faibles doses ne sont pas suffisantes pour induire des modifications détectables dans la matrice polymérique. Cependant, il est important de noter que des modifications moléculaires peuvent se produire même à faible dose d'irradiation, avec la formation de produits secondaires (Maléchaux et al., 2021). Cependant, celles-ci ne sont pas toujours détectables par analyse infrarouge, car cette technique ne révèle des changements dans la structure du polymère que lorsque ces produits sont générés en quantité suffisante pour être observables sur la chaîne polymérique.

A doses fortes, le nouveau pic identifié se compose de deux parties distinctes : un pic principal à environ 1710 cm^{-1} , représentant la vibration d'élongation de la liaison C=O, et un épaulement moins prononcé à environ 1620 cm^{-1} , correspondant à la vibration d'élongation de la liaison C=C. Ces observations indiquent la formation de carbonyles, d'alcènes et/ou de polyènes lors du processus de radiolyse. Ces résultats sont cohérents avec la littérature (Chantreux, 2021 ; Boughattas, 2016 ; Colombani, 2007). En effet, ces études ont également identifié cette plage spectrale après la radiolyse du PVC et ont confirmé la formation de composés carbonylés tels que les aldéhydes, les cétones et les acides carboxyliques, ainsi que des séquences polyéniques dans la matrice du PVC au cours de l'irradiation.

Concernant le PVC sanitaire, des différences spectrales similaires au PVC pur sont détectées, mais avec une intensité moins importante. Cela pourrait indiquer une formation réduite de ces molécules, possiblement en raison d'une résistance relative à la radiolyse, attribuée à la présence d'additifs tels que le TOTM (Arakawa et al., 1983). De plus, une diminution notable de l'intensité des bandes à 873 cm^{-1} et 1423 cm^{-1} a été observée, proportionnelle à l'augmentation de la dose de rayonnement. Ces bandes correspondent à la présence de calcite

en tant qu'additif dans ce PVC, et leur diminution progressive indique probablement une dégradation ou une dissolution de cet additif avec l'augmentation de la dose. Le tableau ci-dessous résume les bandes caractéristiques identifiées dans d'autres travaux sur la dégradation oxydante du PVC. Il sert de point de repère pour comparer nos observations avec celles déjà rapportées.

Tableau 39 : Bandes caractéristiques des groupements produits par la dégradation oxydante du PVC

Fonction	Structure	Bande	Référence
Acide carboxylique	$\text{HO}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{H}_2\text{C}-\underset{\text{Cl}}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-$	1718 cm ⁻¹	Gardette et al. 1989 Decker 1976
	$\text{HO}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\underset{\text{Cl}}{\underset{ }{\text{HC}}}-\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\underset{ }{\text{CH}}}-$	1715 cm ⁻¹	Colombani 2007
Perester	$-\underset{\text{Cl}}{\underset{ }{\text{HC}}}-\text{CH}_2-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{O}-\text{OH}$	1766 cm ⁻¹	Colombani 2007
Chlorure d'acide	$-\underset{\text{Cl}}{\underset{ }{\text{HC}}}-\text{CH}_2-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{Cl}$	1789 cm ⁻¹	Gardette et al. 1989 Colombani 2007
Aldéhyde	$-\underset{\text{Cl}}{\underset{ }{\text{HC}}}-\text{CH}_2-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{H}$	1734 cm ⁻¹	Colombani 2007
Cétone	$-\text{CH}_2-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{CH}_2-$	1722 cm ⁻¹	Colombani 2007
	$-\underset{\text{Cl}}{\underset{ }{\text{CH}}}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\underset{\text{Cl}}{\underset{ }{\text{CH}}}-$	1749 cm ⁻¹	Colombani 2007
Cétone conjuguée	$-\text{HC}=\text{CH}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{CH}_2-$	1705 cm ⁻¹	Gardette et al. 1989 Colombani 2007
	$-\text{HC}=\text{CH}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\underset{\text{Cl}}{\underset{ }{\text{CH}}}-$	1685 cm ⁻¹	
	$\left[\text{HC}=\text{CH} \right]_n - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{CH}_2-$	1609 cm ⁻¹	
Alcène	$-\text{H}_2\text{C}-\text{HC}=\underset{\text{Cl}}{\underset{ }{\text{CH}}}-$	1664 cm ⁻¹	
Polyène	$-\left[\text{HC}=\text{CH} \right]_n-$	1593 cm ⁻¹	

Pour le PVC nucléaire, les résultats montrent une augmentation initiale de l'intensité des bandes caractéristiques du PVC à faibles doses, suivie d'une réduction significative à des doses plus élevées. Ce comportement atypique pourrait être le résultat de processus initiaux de dégradation à faibles doses, suivis d'une destruction plus extensive des liaisons à des doses élevées. L'absence de bande infrarouge entre 1600 et 1800 cm⁻¹ dans le PVC nucléaire pourrait suggérer une dégradation spécifique de ce type de polymère, possiblement liée à sa

composition chimique ou à ses additifs l'autre hypothèse est la dose radiolytique qui n'est peut-être pas encore suffisante pour induire la formation de ces fonctions sur son spectre IR.

En ce qui concerne le polyéthylène, les modifications observées dans son spectre infrarouge présentent des similitudes avec celles du PVC, notamment l'apparition d'une nouvelle bande dans la région de 1800 à 1600 cm^{-1} . Cette bande est généralement attribuée à la formation de groupes carbonyle, ainsi qu'à la présence d'alcènes et/ou de polyènes sur la chaîne polymérique du PE (figure 63), un phénomène bien documenté (Billamboz et al., 2010 ; Matsui et al., 2002).

Cependant, une différence notable est observée entre les deux polymères : pour le PVC, le pic principal se situe à 1710 cm^{-1} , avec un épaulement à 1620 cm^{-1} , tandis que pour le polyéthylène, la tendance s'inverse, avec un pic plus marqué à 1620 cm^{-1} et un épaulement à 1710 cm^{-1} . Une étude sur le vieillissement thermique du PE pur dans l'air à 120°C (Mkacher, 2012) montre une évolution comparable.

Ces observations peuvent suggérer que, bien que la formation de doubles liaisons soit également possible dans le PVC, notamment via des mécanismes de déshydrohalogénéation aboutissant à la libération de HCl, la formation de groupes carbonyle semble y être plus prononcée. Cette différence pourrait s'expliquer par la présence d'atomes de chlore dans la structure du PVC, qui peuvent favoriser la formation de radicaux plus stables et donc faciliter les processus d'oxydation aboutissant à des carbonyles ou des composés apparentés (comme des énols ou des acides carboxyliques) tandis que la structure plus simple du polyéthylène favorise la formation de doubles liaisons en recombinaison de deux radicaux alkyles porté par des carbones voisins d'une même chaîne polymérique.

En ce qui concerne le polyéthylène, les différences observées dans son spectre infrarouge présentent des similitudes avec celles du PVC, notamment l'apparition d'une nouvelle bande dans la région de 1800 à 1600 cm^{-1} . Cette bande est également associée à la formation de groupes carbonyle ainsi qu'à la présence d'alcènes et/ou de polyènes sur la chaîne polymérique du PE (figure 71), un phénomène déjà documenté dans plusieurs études (Billamboz et al, 2010 ; Matsui et al., 2002). Cependant, une différence est observée : pour le PVC, le pic se situe à 1710 cm^{-1} , avec un épaulement à 1620 cm^{-1} , tandis que pour le polyéthylène, l'inverse est constaté, avec le pic à 1620 cm^{-1} et l'épaulement à 1710 cm^{-1} . Ceci est également observé dans une étude qui s'intéresse au vieillissement thermique du PE pur dans l'air à 120°C (Mkacher, 2012). Ces observations peuvent indiquer une formation moins prononcée de carbonyles et une formation plus importante de polyènes dans le PE. En effet,

la structure du PVC, contenant du chlore, favorise probablement la production de produits oxydés tels que les carbonyles, tandis que la structure plus simple du polyéthylène favorise la formation de doubles liaisons en recombinaison de deux radicaux alkyles porté par des carbones voisins d'une même chaîne polymérique suivant le mécanisme suivant :

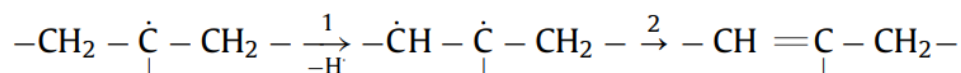


Figure 71 : Mécanisme de création des doubles liaisons sur la chaîne du PE (Billamboz et al., 2010)

Conformément à la littérature, les analyses IR indiquent alors qu'une irradiation en présence d'oxygène à des doses élevées favorise la formation de composés oxydés qui résulte de la diffusion de l'oxygène dans le matériau et de sa réaction avec les radicaux primaires générés. Par ailleurs, la formation de composés insaturés ou de séquences polyéniques est également suggérée. De plus, il est possible que des réactions entre les radicaux polyényles et l'oxygène se produisent, entraînant la création d'hydroperoxydes insaturés (Gardette et Lemaire, 1991). Après l'exploration des spectres infrarouges, une analyse détaillée des extraits de chaque plastique a été réalisée par GC-MS pour approfondir l'examen des nouvelles bandes spectrales identifiées.

Molécules produites lors de la radiolyse et leurs évolutions

Dans l'analyse de l'extrait de PVC pur, il a été constaté que la formation de composés chimiques, principalement des acides, se produit uniquement à des doses élevées de radiation, alors qu'aucune molécule n'est détectée à faibles doses. Ces résultats, en accord avec les observations des spectres infrarouges et indiquent qu'il existe probablement un seuil de radiation au-delà duquel des processus chimiques significatifs sont déclenchés, menant à la formation de composés carbonylés et de polyènes. De plus, il est important de considérer qu'à des doses plus faibles, ces composés pourraient également se former, mais en quantités insuffisantes pour être détectées par spectroscopie infrarouge. Afin de comprendre comment se forment ces composés carbonylés, on doit se référer aux réactions de radiolyse primaire du PVC, qui consiste en la rupture des liaisons C-Cl et C-C, et qui génèrent des radicaux libres. Ces radicaux interagissent ensuite avec un atome d'oxygène (eau ou oxygène dissous), entraînant l'oxydation des fragments polymériques et la production d'acides (Boughattas, 2014 ; Colombani, 2007). Cela est corroboré par nos analyses d'oxygène qui révèlent une réduction significative de la concentration en oxygène au cours du temps durant ces expériences. Parmi les acides identifiés, l'acide hexadécanoïque est le plus abondant, une

découverte surprenante dans le cadre du PVC pur, étant donné que cet acide est généralement associé à des échantillons de PVC industriel contenant des additifs (Chantreux, 2021). Sa présence dans du PVC pur soulève des questions sur les mécanismes sous-jacents, suggérant la possibilité de processus de dégradation complexes ou la présence de traces d'impuretés non détectées.

Pour le PVC sanitaire, deux acides, l'acide dodécanedioïque et l'acide hexadécanoïque ont été détectés à faibles doses de radiolyse, tandis que huit acides distincts ont été identifiés à fortes doses. Cela démontre une fois de plus l'influence significative de l'intensité des radiations. Les deux acides observés à faibles doses sont identiques à ceux produits lors de l'hydrolyse du PVC sanitaire, même à température ambiante. En comparant avec les résultats obtenus pour le PVC pur, on peut dire qu'à ces faibles doses, l'énergie des radiations est probablement insuffisante pour provoquer des ruptures significatives des liaisons chimiques, ce qui empêche la formation de nouvelles molécules. Par conséquent, à ce stade, les réactions présentes sont essentiellement comparables à celles de l'hydrolyse. Cela ne signifie pas que l'énergie est identique, mais il semble que cela libère les mêmes molécules.

En revanche, à des doses plus élevées de radiolyse, l'énergie accrue provoque la rupture d'un plus grand nombre de liaisons chimiques, entraînant des réactions plus complexes, la formation de radicaux libres, et l'apparition de nouveaux groupes fonctionnels, comme l'indiquent les spectres infrarouges. Cette dégradation avancée du PVC conduit ainsi à la formation de nouveaux acides, absents à faibles doses et lors de l'hydrolyse seulement. Ces acides détectés sur la chaîne polymérique du PVC sanitaire se retrouvent également dans le PVC pur irradié, ce qui suggère un mécanisme de formation commun.

Ces résultats laissent penser que les acides détectés proviennent de la dégradation de la chaîne du PVC, plutôt que des additifs, puisque les mêmes composés apparaissent aussi dans les solutions issues du PVC pur. Cependant, le fait que seuls ces acides soient présents soulève des questions. À notre connaissance, aucun mécanisme de dégradation connu ne permet d'expliquer pourquoi ces acides spécifiques se forment, et pas d'autres. Cela nous amène à envisager d'autres pistes, comme une possible contamination lors de la préparation des échantillons en laboratoire. Il est aussi possible que ces acides soient déjà présents en très faibles quantités dans le PVC pur et sanitaire, mais qu'ils ne deviennent détectables qu'après irradiation, lorsque celle-ci les libère ou les rend plus accessibles à l'analyse.

En plus des acides, une diminution significative de la concentration totale des alcanes présents dans l'extrait du PVC sanitaire a été observée. À faibles doses, on note une augmentation des alcanes de C₁₈ à C₂₃, suivie d'une diminution progressive à plus fortes

doses. Cette évolution peut s'expliquer par la scission des chaînes carbonées sous l'effet des radiations ionisantes.

Une hypothèse possible est que certaines structures, en particulier celles présentant des défauts, comme discuté dans la partie I.2.1b, sont plus susceptibles de se rompre sous irradiation. Plus une chaîne présente de défauts, plus les chances de rupture augmentent. La génération de radicaux libres lors de l'exposition aux rayonnements pourrait ainsi entraîner des ruptures successives, conduisant à la formation de fragments plus petits. Cette hypothèse semble corroborée par l'absence d'acides avec des chaînes de C_{36} à C_{40} après irradiation.

De plus, il est à noter que ces alcanes, qu'ils soient à chaîne courte ou longue, peuvent également subir des réactions secondaires, comme l'oxydation, qui les transforment en d'autres composés organiques, entraînant ainsi une diminution de leur quantité. En effet, en présence de rayonnements ionisants, ces alcanes se transforment en radicaux alkyles, lesquels réagissent ensuite avec le dioxygène pour former des radicaux peroxydes (Billamboz, 2007) ou l'eau pour former des alcools qui pourraient être oxydés en aldéhydes, cétones ou acides. Cela souligne, une fois de plus, l'influence significative des doses d'irradiation sur la dégradation du polymère.

Un autre point où l'influence de la dose d'irradiation se manifeste de manière significative est l'évolution de la quantité des esters présents dans le PVC sanitaire. En effet, à faibles doses d'irradiation, une diminution de la concentration de ces esters est observée dans les deux types de solutions examinées. En revanche, à des doses élevées, la quantité d'esters devient pratiquement insignifiante. Ce phénomène est attribué à l'augmentation de la production de radicaux libres, qui favorisent la rupture des liaisons esters, entraînant ainsi une diminution notable de leur concentration (Chantreux, 2021).

Bien que la dose d'irradiation ait un effet significatif, il est également clair que le type de solution joue un rôle crucial dans l'évolution de la quantité d'esters. Une analyse comparative révèle une diminution substantielle des quantités d'esters dans un environnement alcalin. Ce phénomène s'explique par la saponification, qui se produit dans les solutions basiques, où les esters réagissent avec les ions hydroxydes pour former des sels d'acides carboxyliques. Cette réaction est catalysée par un pH élevé, entraînant une décomposition des esters beaucoup plus rapide qu'en milieu neutre (Colombani, 2007). Cela souligne l'impact synergique de l'augmentation du pH et de l'irradiation, suggérant que ces deux facteurs agissent ensemble et influencent fortement la dégradation des esters.

Concernant le PVC nucléaire, il est important de noter qu'il contient déjà des acides dans son extrait brut à l'état initial. Après irradiation, les concentrations restent globalement

similaires, avec de faibles variations. On observe toutefois l'apparition de l'acide pentadécanoïque. Ces acides, probablement issus d'additifs, voient leur concentration augmenter de manière similaire à celle des alcanes dans le PVC sanitaire, ce qui suggère que la radiolyse facilite leur libération. Par ailleurs, ces composés ayant déjà été détectés dans l'extrait du PVC pur, ils pourraient également provenir soit de la dégradation de la chaîne polymérique, soit d'additifs présents dans le matériau.

On observe toutefois l'apparition de l'acide pentadécanoïque. Ces acides, probablement issus d'additifs, voient leur concentration augmenter, de manière similaire à celle des alcanes dans le PVC sanitaire, ce qui suggère que la radiolyse facilite leur libération. Par ailleurs, ces composés ayant déjà été détectés dans l'extrait du PVC pur, ils pourraient également provenir soit de la dégradation de la chaîne polymérique, soit d'additifs présents dans le matériau.

Nous nous penchons désormais sur un autre type de plastique, le polyéthylène qui est considéré comme un plastique pur bien que son extrait brut soit riche en composés, tels que des cétones, des alcools et des alcanes, qui sont tous classés comme des additifs.

Concernant les alcanes, nous observons une diminution de leur quantité à faibles doses dans les deux types de solutions. Cela peut s'expliquer par la dégradation des alcanes en d'autres molécules même à faibles niveaux de radiation, par exemple, leur oxydation radicalaire, surtout en présence d'oxygène et d'eau. En effet, la présence des radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$), générés par la radiolyse vont réagir très rapidement par arrachement d'atomes d'hydrogène sur les chaînes carbonées entraînant la production des alcools, des cétones ou des acides (Billamboz, 2007) ce qui réduit la concentration des alcanes. En revanche, à des doses élevées, nous notons une augmentation de leur quantité. Ce phénomène n'est pas surprenant, car il est possible que la dégradation des chaînes polymériques du polyéthylène (PE) se produise, en générant ainsi des alcanes (Armenante et al., 1973), et cela n'est apparemment réalisable qu'à des doses élevées. La même hypothèse, qui postule que les radiations provoquent des ruptures dans les chaînes polymériques du plastique et affaiblissent ainsi la structure globale du matériau, peut également être considérée. En conséquence, les additifs, notamment les alcanes, migrent plus aisément vers l'extrait, entraînant une augmentation de leur concentration.

Une autre possibilité, pouvant expliquer ces observations est que les cétones présentes dans l'extrait de PE peuvent subir deux types de réactions conduisant à la formation d'alcanes. Tout d'abord, les cétones peuvent être réduites en alcools par des radicaux libres ou du dihydrogène générés lors de la radiolyse. Ces alcools peuvent ensuite subir une déshydratation pour former des alcènes, qui peuvent être hydrogénés grâce à des radicaux hydrogène ($\text{H}\cdot$), se transformant

ainsi en alcanes (Brent Friesen et Schretzman, 2011 ; El-Dessouky, 2001).

Les alcools, quant à eux, ont également montré des évolutions significatives, avec une diminution à faibles doses suivie d'une augmentation très marquée à des doses élevées. Cette variation dépendante de la dose d'irradiation peut s'expliquer par les mécanismes de réaction induits par les radiations et par l'énergie des radicaux libres générés. À faibles doses d'irradiation, l'énergie absorbée par le système est relativement faible, ce qui entraîne la génération de radicaux libres insuffisants pour induire des transformations significatives des composés présents, notamment des cétones. Les alcools présents peuvent être partiellement consommés par des réactions avec les radicaux libres ou par des processus de dégradation mineurs, mais les modifications des chaînes polymériques et des cétones demeurent limitées. Par conséquent, une légère diminution des alcools est observée, car les faibles doses d'irradiation ne suffisent pas à induire des réactions chimiques en chaîne.

À l'inverse, à des doses élevées d'irradiation, une quantité substantielle d'énergie est absorbée, générant une plus grande quantité de radicaux libres. Ces radicaux, en raison de leur forte réactivité, peuvent initier une série de réactions de réduction, notamment la conversion des cétones en alcools (El-Dessouky, 2001). En ce qui concerne le mécanisme, la capture d'électrons et les processus radicaux sont probablement à l'origine de la formation de l'alcool par radioréduction. En effet, un ajout d'un atome d'hydrogène sur la cétone formée s'effectue formant un intermédiaire alkoxy qui peut ensuite se stabiliser et se protoner pour donner naissance à un alcool. Par ailleurs, la présence de dihydrogène (H_2) dans le milieu pourrait également contribuer à la réduction des fonctions carbonylées, en agissant comme agent réducteur.

Enfin, la formation d'acides après radiolyse du polyéthylène peut s'expliquer par une série de réactions impliquant des radicaux libres. En présence d'oxygène, les radicaux hydroxyles ($\bullet OH$) produits par la radiolyse peuvent oxyder les alcools présents dans l'extrait brut en aldéhydes, via une abstraction d'hydrogène suivie de recombinaison. Ces aldéhydes sont ensuite susceptibles d'être oxydés davantage en acides carboxyliques ($R-COOH$) par réaction avec d'autres espèces oxydantes, notamment des radicaux peroxy ($ROO\bullet$).

De plus, les analyses IR révèlent la formation de groupes carbonyle, ce qui suggère que le polymère peut subir diverses réactions dont l'oxydation tout au long de la chaîne polymérique. Cette oxydation conduit à la formation d'alcools, de cétones et d'acides carboxyliques après rupture de la chaîne polymérique (Khelidj, 2006 ; Seguchi et al., 1981). Toutes les réactions d'oxydation du polyéthylène sont représentées dans la figure 29. La radiolyse ne se limite pas à affecter le matériau solide, mais elle induit également grâce aux

produits relargués des changements significatifs dans la solution de dégradation provoquant ainsi des variations du pH.

Impact de la radiolyse sur les variations du pH des solutions et leurs conséquences :

Les variations du pH observées sont influencées par le type de polymère et la dose de rayonnement appliquée. Par exemple, pour le PVC pur, en solution neutre, le pH diminue progressivement avec l'augmentation de la dose, avec une chute marquée à des doses élevées. La formation de HCl, produit de dégradation le plus reconnu du PVC, est souvent l'explication initiale de ces variations. Ce processus se déroule par plusieurs mécanismes, les plus documentés étant : la radiolyse du PVC génère un macroradical A et un radical chlore $\text{Cl}^\bullet$. Ce dernier capte un radical $\text{H}^\bullet$ de l'environnement, conduisant à la formation d'une molécule de HCl. Trois sources potentielles de protons sont identifiées : deux protons provenant du PVC : le proton méthylénique (en violet sur la figure 72) et le proton du groupement chloré (en orange), ainsi que les radicaux $\text{H}^\bullet$ issus de la radiolyse de l'eau. En outre, le radical $\text{Cl}^\bullet$ peut également réagir avec un hydrogène de l'eau pour produire HCl et $\text{HO}^\bullet$.

Bien que le HCl généré dans ce contexte soit principalement à l'état gazeux, comme l'a souligné Colombani (2007) dans son étude sur la radiolyse du PVC à sec, notre recherche prend en compte le fait qu'il reste un acide fort et lorsqu'il se dissocie dans une solution aqueuse, il libère des ions hydrogène (H^+), entraînant ainsi une augmentation de l'acidité et une diminution significative du pH.

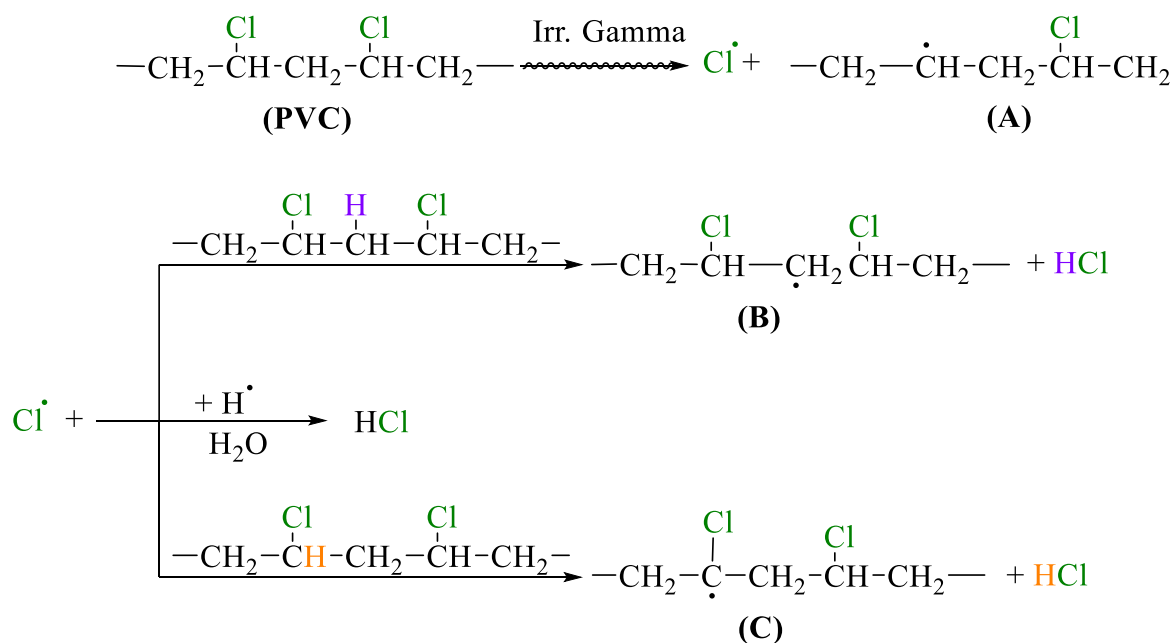


Figure 72 : Les différents mécanismes de formation du HCl dans l'eau

Une diminution similaire du pH est observée en solution alcaline, mais cette baisse est beaucoup moins prononcée. En effet, en se référant à la section dédiée à la radiolyse de l'eau (voir chapitre I.1), on constate qu'à un pH supérieur à 12, les radicaux $H^\bullet$ réagissent avec les ions OH^- pour former un électron hydraté (Getoff, 1996 ; figure 11). Par conséquent, moins de radicaux $H^\bullet$ sont disponibles pour interagir avec les radicaux $Cl^\bullet$ formés, ce qui pourrait entraîner une production réduite de HCl et, par conséquent, une diminution du pH moins marquée.

À des doses de radiation plus élevées, comme 2730 kGy, on observe une forte chute du pH, qui atteint 1,1. Cette baisse s'explique par l'intensification des réactions de radiolyse : la rupture des liaisons C-Cl libère des radicaux $Cl^\bullet$, très réactifs. Ces radicaux forment facilement du HCl en réagissant avec l'eau ou avec certaines parties des chaînes polymériques. La quantité importante de HCl produite est alors la principale cause de la diminution marquée du pH.

Concernant les PVC industriels, sanitaire et nucléaire à faibles doses, ils réagissent globalement de la même façon que le PVC pur, ce qui explique l'évolution similaire de leur pH. Toutefois, on observe quelques différences, notamment la production inégale d'HCl. Ces écarts peuvent s'expliquer par la présence d'additifs, dont la calcite qui représente environ 30 % dans le PVC sanitaire, et qui peuvent influencer l'évolution du pH. Ces additifs comme les phtalates, le bisphénol-A et les adipates peuvent absorber une partie des radicaux ou de l'énergie des radiations, ce qui modifie un peu les réactions chimiques incluses.

À des doses plus élevées, on observe une diminution significative du pH du PVC nucléaire, tandis que le pH du PVC sanitaire reste stable autour de 7. Cette variation peut être attribuée aux additifs spécifiques présents dans chaque type de plastique. Il a été établi que la calcite constitue l'un des additifs de ce polymère, représentant environ 30 % de sa masse. L'analyse par spectroscopie IR a montré qu'après radiolyse une diminution des pics caractéristiques de la calcite (figure 62), suggérant que celle-ci devient progressivement moins présente dans la chaîne du PVC sanitaire. Toutes ces observations nous permettent de conclure que la calcite joue un rôle stabilisateur en aidant à tamponner le pH. En effet, les carbonates issus de la calcite réagissent avec l'acide chlorhydrique formé, consommant ainsi les ions H^+ .

Quant au PE, les résultats observés après radiolyse indiquent une diminution progressive du pH en fonction de la dose de rayonnement appliquée. À faibles doses, cette diminution est minimale, ce qui suggère que les réactions initiales induites par la radiolyse n'entraînent pas de changements significatifs dans l'acidité de la solution. Cependant, cette

tendance évolue au fil du temps, car après six mois d'exposition, en solution alcaline, le pH atteint 3,8.

La baisse du pH observée lors de la dégradation du PE par radiolyse peut s'expliquer par la rupture des liaisons C-H, qui libère des protons (H^+) dans la solution. L'augmentation de la concentration en ions hydrogène entraîne une acidification du milieu, se traduisant par une diminution du pH. Ainsi, la fragmentation des liaisons C-H sous l'effet de la radiolyse est un facteur déterminant de la réduction du pH dans cette solution.

Évolution du COD lors de la radiolyse :

Les résultats d'analyses du carbone organique dissous (COD) confirment le transfert de molécules du matériau solide vers la phase aqueuse dans les deux types de solutions. La première question à laquelle il faudra tenter de répondre est l'origine de ce carbone. Il est important de souligner que la présence de carbone dans la solution issue de la dégradation du PVC pur prouve de manière évidente que ce carbone provient de la dégradation de la chaîne polymérique du PVC, en l'absence de toute autre source de carbone et de toute contamination comme le prouvent nos échantillons témoins. En effet, la forte génération de radicaux induit diverses réactions et modifications au sein de la chaîne polymérique, comme l'ont montré nos analyses IR et GC-MS. Ces radicaux provoquent des ruptures, et une fois un certain seuil de scission atteint, des composés organiques solubles se libèrent dans la phase aqueuse.

Pour les PVC industriels, il est tentant de penser qu'en plus de la gamme de molécules dérivées du polymère lui-même, les additifs peuvent également générer des molécules solubles menant à des quantités de COD plus élevées. Cependant, contrairement à ce que l'on pourrait attendre, les résultats montrent que c'est le PVC pur qui libère le plus de carbone organique dissous. En effet, la quantité de carbone organique dissous est plus élevée pour les deux polymères purs, le PVC pur et le PE pur. Toutefois, comme le PE, même dans sa forme pure, contient des composés dans son extrait brut, il n'est pas inclus dans cette comparaison. L'accent est donc mis sur le PVC pur, dont les résultats peuvent s'expliquer par divers facteurs chimiques et structuraux. En effet, le PVC pur, en raison de sa composition homogène sans stabilisateurs ni plastifiants, est probablement plus susceptible de subir une dégradation directe et rapide sous irradiation.

De plus, l'analyse des ions chlorure confirme cette affirmation : une concentration plus élevée de chlorures dans la solution de dégradation du PVC pur par rapport aux PVC industriels peut être notée. Cette constatation indique une décomposition plus intense des liaisons carbone-chlore dans le PVC pur, qui est directement exposé aux effets de la radiolyse, soulignant ainsi une sensibilité accrue du PVC aux irradiations, alors que dans le cas des PVC

industriels, ces liaisons semblent moins affectées. Les additifs présents jouent manifestement un rôle protecteur en stabilisant la structure du polymère et en absorbant une partie des radiations, ce qui réduit non seulement le nombre de ruptures des liaisons C-Cl, mais aussi des liaisons C-C et par conséquent la libération de composés hydrosolubles dans la solution. Ainsi, la plus grande quantité de COD détectée dans le PVC pur peut être interprétée comme une conséquence directe de l'absence d'additifs, laissant les chaînes polymériques plus exposées aux radiations et favorisant une dégradation plus complète ainsi qu'une libération accrue de produits de décomposition.

Pour étayer cette affirmation, il est pertinent de mentionner la présence du bisphénol-A, des esters de phtalates, du trimellitate de trioctyle (TOTM) dans l'extrait de PVC sanitaire. Ces additifs sont reconnus pour leur capacité à limiter la production de radicaux grâce à leur(s) cycle(s) aromatique(s), qui sont directement ciblés par les rayonnements ionisants (Arakawa et al., 1986), stabilisant ainsi les chaînes polymériques du PVC.

Il est intéressant de souligner que ce résultat diverge de ceux rapportés dans la littérature existante. Plusieurs études, notamment celle de Colombani (2007), indiquent que le PVC contenant des plastifiants libère en solution jusqu'à cent fois plus de composés organiques que le PVC pur. Ces disparités peuvent être expliquées par le fait que les doses utilisées par Colombani sont beaucoup plus élevées, atteignant 26 MGy. À de telles doses, la chaîne polymérique du PVC pur pourrait subir des réticulations (Ohnishi et al., 1963 ; Lawton et al., 1961), ce qui limiterait la diffusion des composés dans la solution. Pour le PVC avec adjuvants, ces derniers peuvent modifier la structure du matériau et influencer la réticulation, ce qui change aussi la façon dont les composés diffusent, selon leur type et leur quantité. De plus, il convient de noter que les types de PVC industriels utilisés peuvent varier considérablement, certains d'entre eux contenant des quantités significatives de plastifiants, ce qui peut entraîner une libération importante de COD suite à ces fortes doses de radiolyse. On peut également rappeler que tous les plastifiants ne sont pas résistants à la dégradation et certains d'entre eux sont sensibles aux radiations et se décomposent en molécules solubles dans la phase aqueuse.

En examinant la tendance de l'évolution du carbone organique dissous, il apparaît qu'au cours de la dégradation du PVC pur sous irradiation, une augmentation notable du COD est observée pour des doses allant de 0 à 10 kGy. Cela indique que les processus de dégradation sont particulièrement efficaces à ces niveaux d'irradiation. En revanche, au fur et à mesure que la dose d'irradiation augmente au-delà de 10 kGy, le taux de dégradation commence à

ralentir. Cette décélération peut être attribuée à la rupture des liaisons les plus vulnérables, laissant derrière elles un matériau qui est devenu plus stable et résistant à de nouvelles dégradations. En conséquence, l'augmentation du COD devient plus progressive, car les fragments et les produits restants tendent à être moins solubles ou à former des structures plus complexes, limitant ainsi leur libération dans la phase aqueuse. En tenant compte de nos observations sur les gaz, notamment la consommation d'oxygène (figure 69), il devient évident qu'à partir de doses relativement faibles, l'oxygène est presque complètement épuisé ou se réduit de manière significative. Cela indique que, au fur et à mesure, la radiolyse se produit principalement en l'absence d'oxygène, dans des conditions anaérobies. Ces conditions sont marquées par une forte formation de réticulations et de doubles liaisons (Chapiro, 1962 ; Miller, 1959), stabilisant le polymère.

Ce seuil, accompagné d'une très légère augmentation observée pour les doses élevées comprises entre 30 et 50 kGy, a déjà été détecté dans d'autres études. Ces dernières ont même observé une diminution au fil du temps, notamment lorsque les doses augmentent. Elles ont expliqué ce phénomène par les hypothèses suivantes (Colombani, 2007 ; Chantreux, 2021) : les molécules formées principalement en début de radiolyse, telles que les acides hexanoïque et nonanoïque ainsi que les alcools nonan-1-ol et 6-méthyl-octan-1-ol, se volatilisent et/ou se dégradent par radiolyse en d'autres composés plus volatils. Deuxième explication est le fait que c'est possible que ces molécules continuent à se dégrader en composés moins hydrosolubles, avec formation possible de doubles liaisons ou de réticulations (McCaig et Paul, 1999).

Profils des acides formés lors de la radiolyse :

L'analyse des résultats de la dégradation des plastiques par radiolyse met en lumière des différences significatives dans les profils des acides formés, révélant ainsi une certaine complexité des mécanismes de dégradation très dépendante de la nature des polymères et des conditions expérimentales.

Tout d'abord, le PVC pur se caractérise par la formation d'une large gamme d'acides, parmi lesquels l'acide chloroacétique et l'acide dichloroacétique se retrouvent en concentrations particulièrement élevées. La prédominance de ces acides halogénés suggère que la présence de chlore dans le PVC favorise des réactions spécifiques, notamment la rupture des liaisons et la substitution de groupes fonctionnels lors de la dégradation. Le mécanisme de formation de ces acides halogénés est principalement lié à des processus de substitution nucléophile, d'élimination et des substitutions radicalaires. L'acide chloroacétique est principalement

détecté dans le PVC pur, et il est probable qu'il résulte soit de la recombinaison du radical acide acétique ($\cdot\text{CH}_2\text{COOH}$) avec le radical chlore ($\text{Cl}\cdot$), soit de l'hydrolyse du chlorure d'acide correspondant, comme le propose Colombani (2007). Une fois formé, l'acide chloroacétique peut subir une chlorination supplémentaire. En effet, si le milieu réactionnel contient encore des radicaux libres chlorés ($\text{Cl}\cdot$), ces derniers peuvent attaquer la molécule d'acide chloroacétique (sous forme de radical après avoir perdu un atome d'hydrogène), remplaçant ainsi un second atome d'hydrogène pour former l'acide dichloroacétique. Ces observations, ainsi que les mécanismes sous-jacents, pourraient expliquer l'absence de l'acide acétique dans les solutions de dégradation du PVC pur. Il semble en effet que l'acide acétique se convertisse rapidement en acide chloroacétique en présence de radicaux chlorés (Koenig et al., 2012).

En ce qui concerne le PVC sanitaire, bien que son profil chimique diffère de celui du PVC pur, certains acides sont tout de même présents dans les deux types de polymères. Ces acides communs au PVC pur et au PVC industriel irradié peuvent être attribués à la radio-oxydation de la matrice polymère. En revanche, les autres composés détectés dans le PVC sanitaire résultent probablement de voies réactionnelles distinctes, impliquant des additifs tels que l'acide phtalique. La formation de cet acide à partir des phtalates utilisés comme additifs dans le PVC sanitaire peut se faire soit par hydrolyse de la liaison ester, ou par coupure radiolytique de cette liaison (Chantreux et al., 2021). La comparaison des quantités observées dans les expériences d'hydrolyse à 90°C, a montré que l'acide phtalique atteint des concentrations similaires à celles mesurées après radiolyse. En théorie, la radiolyse devrait générer des quantités plus importantes d'acide phtalique que l'hydrolyse, étant donné que les rayonnements ionisants induisent des cassures plus fréquentes et énergétiques des liaisons chimiques présentes dans les phtalates du PVC sanitaire. Cependant, les résultats expérimentaux montrent que les quantités d'acide phtalique après radiolyse ne sont pas significativement plus élevées que celles observées après hydrolyse. Cette observation peut être expliquée soit par la consommation totale de tous les esters de phtalate, menant à la concentration maximale d'acide phtalique en solution ; soit par des processus de dégradation secondaire induits par les radiations. L'acide phtalique, une fois formé, peut subir des fragmentations supplémentaires sous l'effet des rayonnements ionisants, se transformant en molécules plus petites ou réagissant avec des radicaux libres produits lors de la radiolyse. Par exemple, les radicaux hydroxyles ou d'autres espèces réactives générées par la radiolyse de l'eau ou du PVC pourraient interagir avec l'acide phtalique, entraînant sa conversion en

d'autres produits de dégradation. Ces réactions secondaires, catalysées par l'environnement riche en radicaux libres créé lors de la radiolyse, limiteraient ainsi l'accumulation de l'acide phtalique en tant que produit stable, expliquant pourquoi sa concentration finale n'est pas significativement supérieure à celle observée après hydrolyse.

Pour le PVC nucléaire, l'absence d'acide phtalique est notable, ce qui est cohérent avec l'absence d'esters dans sa structure chimique. Les mêmes acides que ceux observés dans le PVC pur apparaissent également ici, confirmant que ces acides proviennent de la dégradation de la chaîne polymérique. Un point particulièrement intéressant est la présence significative d'acide succinique dans ce matériau, celui-ci pouvant se former à partir de la recombinaison de 2 radicaux acétique ($\cdot\text{CH}_2\text{COOH}$).

En ce qui concerne le polyéthylène (PE), le processus de dégradation semble moins complexe, avec seulement quatre acides identifiés, parmi lesquels l'acide succinique est le plus abondant. Il est également intéressant de noter que la quantité totale d'acides détectés est faible, tant en nombre qu'en concentration. Ces observations, combinées aux analyses du carbone organique dissous, suggèrent que le PE est un polymère plus stable que le PVC.

Pour conclure cette section portant sur les molécules détectées dans les solutions de dégradation, il est crucial de souligner que les quantités d'acides identifiées ne reflètent pas fidèlement la totalité du carbone organique correspondant à chaque polymère. En réalité, les quantités de carbone organique mesurées sont nettement plus élevées que celles des acides détectés. Ceci ne remet absolument pas en cause la validité de nos résultats. En effet, ces acides ne constituent qu'une petite partie du carbone organique total libéré durant la dégradation. Le carbone organique total comprend non seulement ces acides, mais aussi une multitude d'autres composés organiques, souvent plus complexes et parfois difficiles à détecter ou à quantifier avec les méthodes utilisées. La dégradation des polymères produit un large éventail de composés, parmi lesquels certains ne sont pas des acides et ne sont donc pas pris en compte dans les mesures des acides organiques. Par conséquent, le carbone organique total est naturellement plus élevé, englobant des molécules qui échappent à la détection ciblée des acides. En résumé, l'écart observé entre les quantités de carbone organique total et celles des acides détectés est parfaitement cohérent avec la complexité des processus de dégradation des polymères.

Une fois les solutions analysées, l'étude des gaz émis lors de la radiolyse des plastiques s'impose pour compléter notre compréhension des processus en jeu.

- **La production des gaz lors de la radiolyse :**

Nos résultats indiquent qu'à des doses allant jusqu'à 10 kGy, la production d'hydrogène (H₂) est comparable entre les différents polymères et l'échantillon témoin, ce qui suggère que l'H₂ provient principalement de la radiolyse de l'eau, sans contribution significative des polymères. Cela pourrait donner l'impression que ces polymères restent stables et ne sont pas affectés par l'irradiation. Cependant, la détection du COD dans les solutions, même à ces faibles doses, révèle une dégradation partielle des polymères. Cette observation indique que des fragments de polymères ou des additifs se libèrent dans la solution, suggérant que la dégradation chimique des polymères se manifeste principalement par la fragmentation et la solubilisation de petites quantités de matière organique, entraînant ainsi une augmentation du COD. En tenant compte que l'hydrogène est généralement formé par la recombinaison de deux radicaux H[•], ou la réaction d'un H[•] avec une molécule d'eau deux hypothèses peuvent être envisagées : soit la dégradation n'entraîne pas la rupture de suffisamment de liaisons C-H nécessaires à la génération d'hydrogène, soit les radicaux H[•] se forment et, en raison de leur grande réactivité, participent à d'autres réactions secondaires plutôt que de se recombinaison immédiatement pour produire de l'H₂.

Au-delà d'un seuil de dose de 10 kGy, une divergence significative est observée : le PVC, le PE et le PVC sanitaire présentent une augmentation marquée de la production de dihydrogène (H₂). Cette observation suggère qu'au-delà d'un certain seuil, la dégradation des polymères s'intensifie, entraînant une libération accrue de radicaux hydrogène (H[•]), ce qui favorise la formation d'hydrogène.

Les deux mécanismes principaux responsables de la génération de H₂ sont exposés dans la figure 73. Concernant le PVC, l'irradiation initie un processus de déshydrochloration, au cours duquel des atomes de chlore sont éliminés de la chaîne polymérique, engendrant des radicaux libres sur les atomes de carbone. Ces radicaux, en raison de leur instabilité, peuvent se recombinaison pour former du dihydrogène (H₂). En revanche, le PE, en raison de sa structure chimique plus simple, subit principalement une scission des chaînes polymériques lors de l'irradiation, ce qui génère également des radicaux libres sur les atomes de carbone. Ces radicaux d'hydrogène, libérés lors de la rupture des liaisons, se recombinaison également pour produire du H₂. Ainsi, bien que les mécanismes initiaux diffèrent, les deux polymères aboutissent à un processus de recombinaison des radicaux libres, conduisant à la formation d'hydrogène lors de leur irradiation.

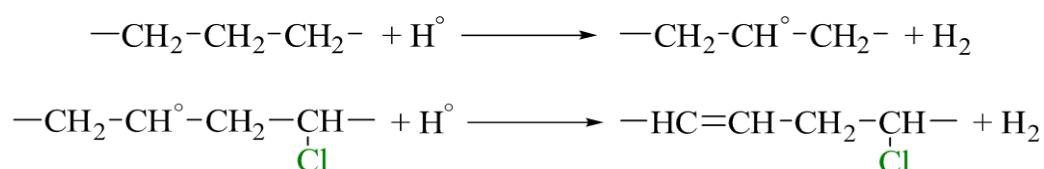


Figure 73 : Les principaux mécanismes responsables de la génération de H₂

De plus, les alcanes présents dans les additifs du PVC sanitaire et du PE peuvent lorsqu'ils sont exposés à la radiolyse, se décomposer et produire du H₂, contribuant ainsi à l'augmentation des niveaux d'hydrogène (Wojnárovits et Földiák, 1982). Ce phénomène ajoute une autre dimension à la complexité des réactions chimiques qui se produisent sous irradiation, en particulier dans les matériaux contenant des additifs.

L'analyse des productions de dihydrogène (H₂) lors des expériences menées en présence d'une solution alcaline met en évidence l'influence significative de cette solution sur la génération d'hydrogène, en comparaison avec une solution neutre (figure 68). Pour l'échantillon témoin contenant une solution alcaline une augmentation notable de la production de H₂ au-delà de 10 kGy est observée, atteignant presque le double de celle observée dans un milieu neutre. Cette observation suggère que la solution alcaline favorise la formation de H₂ sous irradiation. Pour comprendre cela, il est crucial d'examiner les conditions de pH associées à la génération de radicaux H[•]. D'après la figure 11, la concentration de radicaux H[•] est plus élevée en milieu acide. On pourrait en déduire qu'il y aurait davantage de H₂ en solution acide, mais ce n'est pas le cas. En effet, une concentration élevée de radicaux H[•] ne se traduit pas nécessairement par une plus grande production de H₂. En effet, en milieu acide, les radicaux d'hydrogène (H[•]) se recombinaient moins fréquemment et peuvent être rapidement consommés par d'autres réactions avant d'avoir la possibilité de se combiner. À l'inverse, en milieu basique, la concentration accrue d'ions hydroxyles (OH⁻) favorise la formation de radicaux hydrogène (H[•]). Ces radicaux peuvent ensuite se combiner pour former du dihydrogène (H₂). Cela pourrait expliquer pourquoi la production de H₂ est plus importante dans ce type de milieu. Toutefois, ces propositions doivent être considérées comme des hypothèses nécessitant une validation par des études expérimentales supplémentaires.

En milieu alcalin, les polymères montrent une tendance comparable à celle du témoin, avec une production de H₂ légèrement plus élevée qu'en milieu neutre. Ce qui est particulièrement intéressant ici, c'est qu'à l'inverse des autres analyses, où le PVC pur se dégrade le plus et libère davantage de COD, c'est le PVC sanitaire qui émet le plus de H₂, bien que la différence reste modeste.

En comparant les rendements radiolytiques à ceux d'autres études, il est essentiel de souligner

que les valeurs rapportées dans la littérature proviennent principalement de radiolyses réalisées à sec. À notre connaissance, aucune recherche n'a examiné ces rendements dans le cadre d'une radiolyse en solution. Ainsi, les valeurs que nous avons obtenues seront comparées aux rendements calculés pour des polymères irradiés à sec. Il est intéressant de noter que nous nous attendions à des rendements plus élevés en raison de la radiolyse de l'eau, qui génère du H_2 supplémentaire. Pour le PVC pur, Arakawa et al., (1986) ont observé un rendement de $1,5 \cdot 10^{-7} \text{ mol.g}^{-1}$ pour une dose de 10 kGy, alors que dans notre étude, nous n'avons pas dépassé un rendement de $0,48 \text{ mol.J}^{-1}$ ($4,8 \cdot 10^{-7} \text{ mol.g}^{-1}$) pour le PVC pur. La différence entre nos résultats et ceux d'Arakawa et al. pourrait venir du fait que les débits de dose utilisés sont très différents. Dans notre étude, le débit est beaucoup plus faible ($0,38 \text{ Gy/h}$) alors qu'ils ont utilisé 2 kGy/h . Cette différence pourrait avoir un impact sur la façon dont les radicaux libres se forment et réagissent, ce qui influence la quantité d'hydrogène produite. D'autres éléments, comme la manière dont les échantillons sont préparés ou l'environnement d'irradiation, peuvent aussi expliquer ces écarts. Pour le PVC industriel, Arakawa et ses collaborateurs avaient un rendement de $2,5 \text{ mol.g}^{-1}$ avec une dose de 10 kGy et un débit de 2 kGy/h . En comparaison, Boughattas (2014) a obtenu un rendement de $0,25 \text{ mol.J}^{-1}$ pour une dose de $19,4 \text{ kGy}$ et un débit de $0,3 \text{ Gy/h}$. Dans notre étude, les rendements observés, qui varient entre $0,17$ et $0,47$ dans cette gamme de doses, sont plus proches de ceux de Boughattas (2014), ce qui pourrait être attribué à des débits de dose similaires.

Outre le H_2 , nos analyses indiquent également une production de CO_2 . Les résultats révèlent une différence notable selon le type de solution et la dose de rayonnement appliquée. En solution neutre, la production de CO_2 augmente de manière continue et proportionnelle à la dose de rayonnement, ce qui suggère que les mécanismes de dégradation oxydative des polymères, entraînés par la radiolyse, sont largement soutenus en présence d'un environnement neutre. Cette tendance indique que la radiolyse conduit à une oxydation progressive des chaînes polymériques, libérant du CO_2 de façon accrue à mesure que la dose de rayonnement augmente.

En revanche, en solution alcaline, la production de CO_2 est initialement comparable à celle observée en solution neutre pour des doses inférieures à 12 kGy . Cependant, au-delà de cette dose, la production de CO_2 diminue de manière significative, devenant presque négligeable par la suite. Il semble que le CO_2 se dissolve dans l'eau, formant de l'acide carbonique (H_2CO_3) qui, en milieu basique, se convertit rapidement en ions bicarbonate (HCO_3^-) ou carbonate (CO_3^{2-}).

Lorsqu'on examine la production de CO₂ par chaque polymère, il est notable qu'à faibles doses, les polymères génèrent des quantités de CO₂ relativement similaires, Cependant, à des doses plus élevées, la production de CO₂ pour le PE, qui devient le principal contributeur est plus importante. Cette observation pourrait indiquer que le PE est plus susceptible de subir des réactions oxydatives à plus haute dose.

Les trois types de PVC industriels produisent des quantités de CO₂ comparables, ce qui suggère une réponse relativement uniforme aux conditions expérimentales, malgré les variations potentielles dans leur composition et leurs additifs. Cela pourrait aussi indiquer que les différences dans la formulation des PVC industriels n'ont pas un impact significatif sur leur comportement radiolytique en termes de production de CO₂, au moins dans les conditions et doses étudiées.

IV.5 Conclusions

L'ensemble des observations réalisées tout au long de ce travail permet de mieux comprendre comment le PVC (pur, sanitaire et nucléaire) et le PE réagissent lorsqu'ils sont soumis à une irradiation en milieu aqueux. Si la radiolyse est bien comprise sur le plan théorique, nos observations montrent que, dans la réalité expérimentale, son comportement est plus complexe. La nature du polymère, sa formulation, la dose reçue et le pH du milieu semblent tous jouer un rôle, mais leur influence exacte reste difficile à quantifier.

Les analyses IR ont révélé que les premières modifications structurales deviennent réellement visibles à partir de 25 kGy. À ce stade, on détecte l'apparition de bandes associées à des carbonyles, alcènes et polyènes, signes d'une oxydation et d'une rupture de chaînes polymériques. Pour le PVC, on retrouve très clairement la marque de la déshydrochloration : perte d'atomes de chlore, apparition de double liaison. Un processus bien connu, mais qui prend ici une dynamique particulière dans nos conditions expérimentales. Les formulations industrielles, grâce à leurs additifs, semblent freiner légèrement ces dégradations, ce qui n'est pas le cas du PVC pur. De son côté, le polyéthylène, plus simple sur le plan chimique, se dégrade surtout par coupure homolytique de liaisons C-C et C-H, menant ensuite à l'apparition d'alcènes et de groupes carbonyles par oxydation.

L'analyse GC-MS a permis d'identifier avec précision les composés formés dans les polymères après irradiation. On y retrouve surtout des acides carboxyliques, des alcools, des cétones, des esters et des alcanes. Dans le PVC, la présence d'acides carboxyliques est particulièrement importante, ce qui correspond à la baisse de pH observée en raison du

dégagement d'HCl. Les PVC industriels présentent une composition plus variée, liée à la présence d'additifs. Le polyéthylène, lui, libère principalement des hydrocarbures, qu'ils soient saturés ou insaturés.

Sur le plan des gaz émis, un changement net se produit au-delà de 10 kGy : la production d'hydrogène (H_2) augmente fortement. Les mécanismes initiaux sont différents selon le polymère : pour le PVC, c'est la déshydrochloration qui ouvre la voie à la formation de radicaux $H\bullet$; pour le PE, c'est directement la scission des chaînes qui libère ces radicaux. Dans les deux cas, la recombinaison mène au H_2 . Le milieu basique accentue cette production, sans doute parce que les ions OH^- facilitent la recombinaison des radicaux hydrogène. À l'inverse, en milieu acide, même si plus de radicaux $H\bullet$ sont générés au départ, ils sont vite consommés par d'autres réactions, ce qui limite la quantité finale de H_2 .

Le dioxyde de carbone (CO_2) suit une tendance différente. En milieu neutre, sa production augmente régulièrement avec la dose, traduisant une oxydation progressive des chaînes. En milieu basique, tout reste comparable à faible dose, mais au-delà de 12 kGy, le CO_2 disparaît presque complètement, probablement piégé sous forme de bicarbonate ou carbonate. Là encore, le PE prend l'avantage à haute dose, produisant plus de CO_2 que les PVC. Ces derniers, malgré leurs différences de formulation, affichent des niveaux similaires, ce qui laisse penser que leurs additifs n'influencent pas fortement ce paramètre dans nos conditions.

Enfin, le suivi du pH confirme la cohérence de l'ensemble : le PVC pur provoque une forte acidification (HCl), le PE beaucoup moins, et les PVC industriels encore moins, probablement grâce à l'effet tampon de certaines charges minérales.

En résumé, la radiolyse de ces polymères n'est pas un simple phénomène de dégradation uniforme : c'est un ensemble de réactions primaires (formation de radicaux) suivies de réactions secondaires (oxydation, recombinaison, déshydrochloration) qui évoluent différemment selon la chimie du matériau et les conditions du milieu.

Chapitre V : Comportement du PVC irradié à sec puis hydrolysé en solution alcaline

Dans cette section, les conditions expérimentales se rapprochent des conditions de dégradation des plastiques dans les centres de stockage. Pour ce faire, les expériences seront réalisées en deux étapes. La première consiste à exposer les quatre types de plastiques (PVC pur, PVC sanitaire, PVC nucléaire et PE) à des irradiations en présence d'air, à température ambiante. Le débit de dose utilisé varie entre 0,57 et 0,66 kGy.h⁻¹, pour atteindre une dose totale comprise entre 2400 et 2750 kGy au bout de 6 mois. La deuxième étape de l'expérience consiste à immerger ces plastiques irradiés dans une solution alcaline de pH 13, maintenue à une température de 45°C, pendant une durée de 1 mois.

Les résultats de la première partie de l'expérience se focaliseront sur les variations des spectres infrarouges des plastiques après leur radiolyse à sec, ainsi que sur l'analyse des extraits. Les gaz produits à la suite de cette expérience ne seront pas présentés en raison d'un problème d'étanchéité, rendant impossible leur mesure avec certitude.

Dans la deuxième phase de l'expérience, l'étude portera principalement sur les solutions de dégradation résultant de l'hydrolyse des plastiques irradiés. Aucune caractérisation directe des plastiques ne sera effectuée à cette étape, car après séchage, les échantillons se sont transformés en une poudre adhérente au fond des récipients. Cette transformation a rendu impossible toute analyse ultérieure, que ce soit par spectroscopie infrarouge (IR) ou par GC-MS.

V.1 Caractérisation des plastiques irradiés à sec

V.1.1 Evolution des groupements fonctionnels sur la chaîne polymérique (IR)

Dans le cas du PVC pur irradié, un pic distinct se manifeste dans la région spectrale comprise entre 1600 et 1870 cm⁻¹ (figure 74). Ce massif se divise en deux parties notables. Tout d'abord, un pic très marqué apparaît à 1730 cm⁻¹, où l'absorbance atteint un maximum. Ce pic est représentatif de la vibration d'élongation de la liaison C=O, indiquant la présence de groupes fonctionnels spécifiques.

Parallèlement, un épaulement moins intense est observé aux alentours de 1650 cm⁻¹. Ce dernier est associé à la vibration d'élongation de la liaison C=C, ce qui peut suggérer la présence de structures insaturées telles que des alcènes ou des polyènes.

Pour les PVC industriels, le spectre infrarouge post-irradiation présente une similarité marquée avec celui du PVC pur irradié. Malgré des différences initiales dans leurs spectres, les changements observés après irradiation sont presque identiques. En effet, le massif dans la

région de 1600 à 1870 cm^{-1} se retrouve également, avec la présence d'un pic à 1730 cm^{-1} et d'un épaulement à 1650 cm^{-1} .

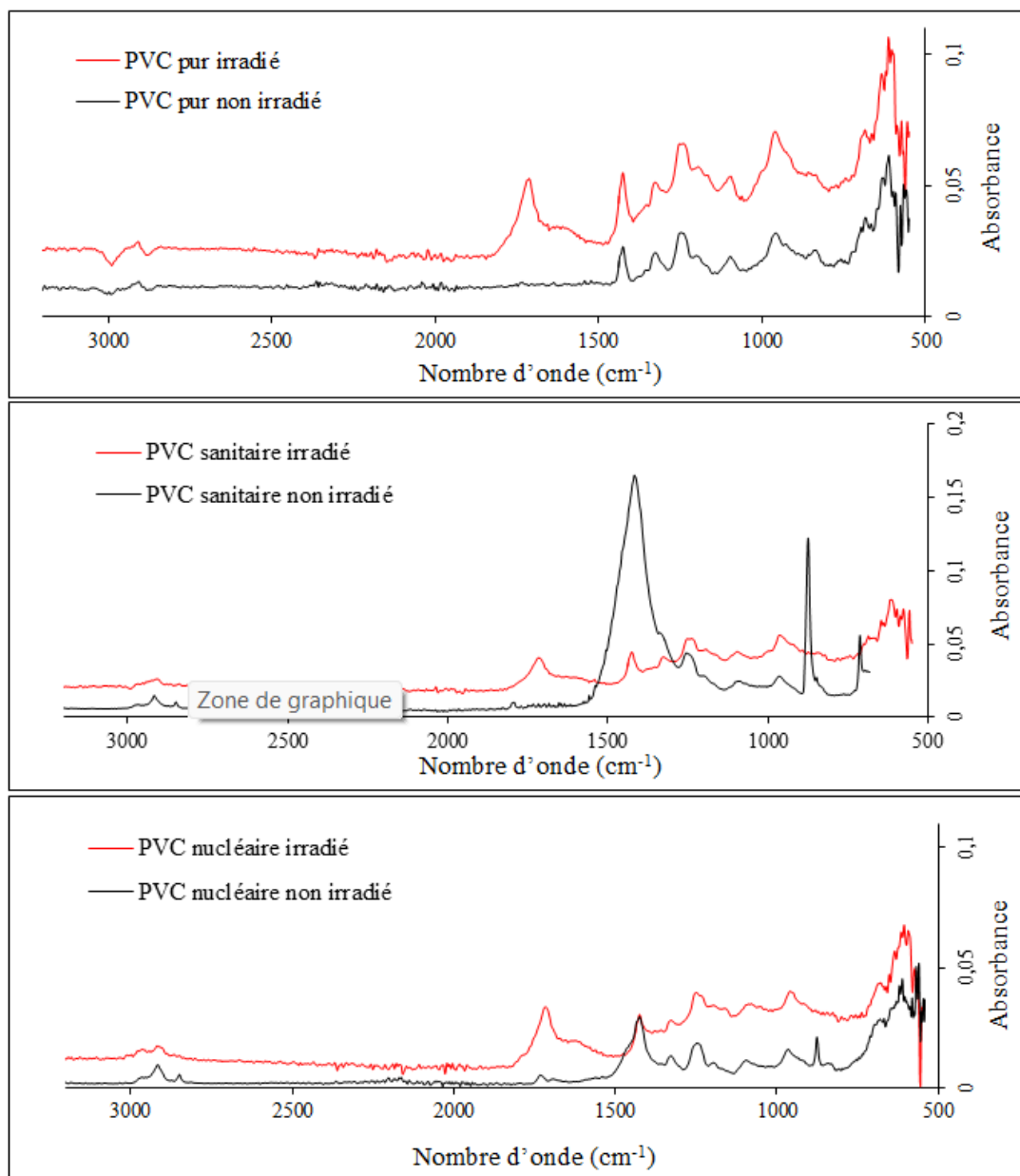


Figure 74 : Spectres infrarouge des échantillons des trois PVC non irradiés et irradiés

Pour le polyéthylène, une bande caractéristique se manifeste dans la région de 1720 à 1740 cm^{-1} , signe de la vibration d'élongation de la liaison $\text{C}=\text{O}$, révélant la présence de groupes carbonyles (figure 75). À l'exception de cette zone particulière, le reste du spectre infrarouge demeure inchangé.

Il est important de souligner que ces variations sont également observées lors de la radiolyse en solution. En effet, les changements se manifestent dans la même région spectrale,

notamment celle des carbonyles, ainsi que dans la zone correspondant aux polyènes.

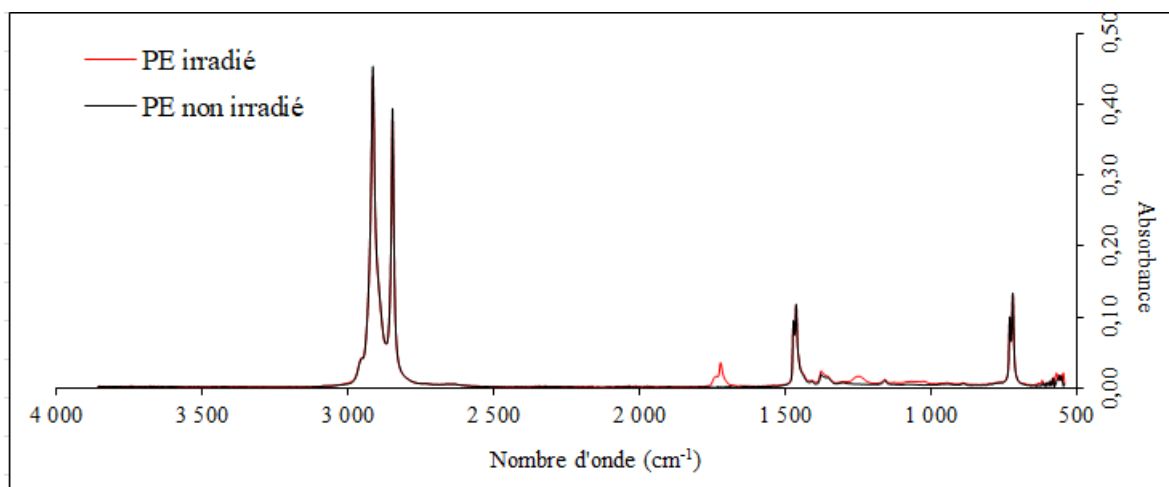


Figure 75 : Spectres infrarouge des échantillons de PE non irradiés et irradiés

V.1.2 Analyses des additifs post-radiolyse en solution (GC-MS)

Dans cette partie, des tableaux détaillés illustrant une représentation des molécules générées après radiolyse à sec des plastiques seront fournis.

Il est rappelé que l'extrait de PVC pur, à l'état initial avant toute dégradation, ne contient aucune molécule. Cependant, l'analyse de l'extrait après radiolyse, révèle l'apparition de plusieurs nouvelles molécules, principalement des acides, des alcools et des cétones (tableau 40). Cependant, la quantité totale de ces composés est relativement faible, n'excédant pas 10 mg, avec une prédominance d'acides dont la chaîne carbonée varie de C₃ à C₁₈. Les acides les plus abondants sont l'acide butanoïque, ainsi que les acides pentadecanoïque et heptadecanoïque, tandis que les autres sont présents en quantités plus réduites.

Tableau 40 : Quantités de molécules extraites en µg/g du PVC pur après radiolyse à sec

	Molécules extraites du PVC pur après radiolyse	Formule Brute	Quantité en µg/g
<u>Acides</u>	NI 4	-	0,14
	Acide butanoïque	C ₄ H ₈ O ₂	2,05
	Acide maléique	C ₄ H ₄ O ₄	0,18
	Acide tricarballic	C ₆ H ₈ O ₆	0,42
	Acide benzoïque	C ₇ H ₆ O ₂	0,56
	Acide dodécanoïque	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	0,67
	Acide tétradécanoïque	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	0,39
	Acide pentadécanoïque	C ₁₅ H ₃₀ O ₂	1,59
	Acide hexadécanoïque	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	0,56
	Acide octadécatriénoïque	C ₁₈ H ₃₀ O ₂	0,09
	Acide dodécanedioïque	C ₁₂ H ₂₂ O ₄	0,28
	Acide octadécanoïque	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	0,13
	Acide heptadécanoïque	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	1,15
	Somme des acides		8,21
<u>Autres</u>	2,2,2-Trichloréthanol	C ₂ H ₃ Cl ₃ O	0,28
	1,3-bis triméthylsiloxy benzène	C ₁₁ H ₁₄ O ₂ Si ₂	0,19
	2-ethyl acetoacetate O, O'-bis(triméthylsilyl)	C ₁₁ H ₁₈ O ₄ Si ₂	0,87
	Benzophénone	C ₁₃ H ₁₀ O	0,58
Total molécules extraites			10

Pour ce qui est de l'extrait du PVC sanitaire, il contient des alcanes, des esters et des alcools, déjà présents dans le produit initial non irradié, mais dont les quantités évoluent après irradiation (tableau 41). En effet, les alcanes présents dans le PVC sanitaire montrent une tendance générale à la diminution de leur concentration après irradiation, similaire aux observations faites lors de la radiolyse en solution. Leurs quantités passent de 150 à 83 µg/g de PVC. Une exception est observée avec l'hexacosane, dont la concentration augmente après irradiation. Les esters et les alcools présentent également une diminution significative de leur concentration après irradiation. Les esters passent de 48,37 à 19,84 µg/g de PVC, mais demeurent présents. De plus, le bisphénol-A révèle un comportement intéressant et sa concentration montre une légère baisse.

Parallèlement, de nouveaux acides apparaissent dans l'extrait, et ils sont identiques à ceux présents lors de la radiolyse en solution, bien que leurs quantités diffèrent.

Tableau 41 : Quantités de molécules extraites en µg/g du PVC sanitaire après radiolyse

Molécules extraites		Formule brute	PVC sanitaire avant radiolyse (µg/g)	PVC sanitaire après radiolyse (µg/g)
<u>Alcanes</u>	Octadecane	C ₁₈ H ₃₈	1,72	1,42
	Eicosane	C ₂₀ H ₄₂	4,54	1,01
	Docosane	C ₂₂ H ₄₆	8,33	4,76
	Tricosane	C ₂₃ H ₄₈	5,90	3,87
	Tetracosane	C ₂₄ H ₅₀	18,73	12,07
	Pentacosane	C ₂₅ H ₅₂	13,26	6,87
	Hexacosane	C ₂₆ H ₅₄	16,24	21,9
	Heptacosane	C ₂₇ H ₅₆	11,78	7,03
	Octacosane	C ₂₈ H ₅₈	13,49	6,93
	Nonacosane	C ₂₉ H ₆₀	8,63	4,62
	Triacontane	C ₃₀ H ₆₂	9,22	4,51
	Hentriacontane	C ₃₁ H ₆₄	4,82	2,56
	Dotriacontane	C ₃₂ H ₆₆	5,96	1,05
	Tritriacontane	C ₃₃ H ₆₈	2,97	0,57
	Tetratriacontane	C ₃₄ H ₇₀	4,45	2,31
	Pentatriacontane	C ₃₅ H ₇₂	3,24	1,25
	Hexatriacontane	C ₃₆ H ₇₄	4,78	2,33
	Heptatriacontane	C ₃₇ H ₇₆	2,92	1,04
	Octatriacontane	C ₃₈ H ₇₈	3,92	2,47
	Nonatriacontane	C ₃₉ H ₈₀	2,61	1,05
	Tétracontane	C ₄₀ H ₈₂	2,26	1,3
Somme des alcanes			150	83
<u>Esters</u>	Adipate de bis (2-ethylhexyle) (DEHA)	C ₂₂ H ₄₂ O ₄	32,94	12,46
	Phtalates de dioctyle (DEHP)	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	3,00	1,47
	Terephthalate de dioctyle	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	8,49	4,02
	DINP	C ₂₆ H ₄₂ O ₄	2,42	1,38
	Trioctyle trimellitate	C ₃₃ H ₅₄ O ₆	1,52	0,51
	Somme des esters		48,37	19,84
<u>Alcools</u>	Bisphenol A	C ₁₅ H ₁₆ O ₂	5,91	4,04
	Octadecanol	C ₁₈ H ₃₈ O	2,97	0,58
	Somme des alcools		8,88	5,62
<u>Acides</u>	Acide benzoïque	C ₇ H ₆ O ₂	-	0,37
	Acide dodecanoïque	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	-	0,14
	Acide tetradecanoïque	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	-	0,58
	Acide n-pentadecanoïque	C ₁₅ H ₃₀ O ₂	-	0,3
	Acide hexadecanoïque	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	-	0,19
	Acide octadecanoïque	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	-	2,63
	Acide heptadecanoïque	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	-	0,47
	Acide dodécanedioïque	C ₁₂ H ₂₂ O ₄	-	0,51
	Somme des acides		-	5,19
	NI 1	-	14,64	12,72
Total molécules extraites			221	113

Quant au PVC nucléaire, un comportement similaire à celui observé lors de la dégradation en solution est noté, se traduisant par l'apparition de deux alcanes et la diminution de la concentration de toutes les molécules présentes dans son extrait initial, jusqu'à la disparition de certaines, à l'exception des acides dodécanoïque, tétradécanoïque et pentadécanoïque (tableau 42).

Tableau 42 : Quantités de molécules extraites en µg/g du PVC nucléaire après radiolyse à sec

Molécules extraites		Formule brute	PVC nucléaire avant radiolyse (µg/g)	PVC nucléaire après radiolyse (µg/g)
<u>Alcanes</u>	Pentadecane	C ₁₅ H ₃₂	-	0,22
	Heptadecane	C ₁₇ H ₃₆	-	0,35
	Docosane	C ₂₂ H ₄₆	0,39	0,37
	Somme des alcanes	-	0,39	0,94
<u>Phtalates</u>	Phtalate de dioctyl (DOP ou DEHP)	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	0,17	0,09
<u>Acides - Esters</u>	Acide 2-hydroxyundécanoïque	C ₁₀ H ₂₀ O ₃	0,31	0,11
	Acide dodécanoïque	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	0,05	0,21
	Acide tétradécanoïque	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	0,05	0,22
	Acide pentadécanoïque	C ₁₅ H ₃₀ O ₂	-	0,57
	Acide hexadécanoïque	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	2,71	1,19
	Hexadécanoate	C ₁₆ H ₃₁ O ₂	0,018	-
	Acide heptadécanoïque	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	0,06	-
	Acide octadécanoïque	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	0,47	-
	Somme des acides	-	3,83	2.39
<u>Alcool</u>	1-décanol	C ₁₀ H ₂₂ O	0,063	traces
	2-heptadécanol	C ₁₇ H ₃₆ O	0,008	traces
	Somme des alcools	-	3,83	-
<u>Non identifiés</u>	NI 2 (T _r = 43,46)	-	11,0	5,78
	NI 3 (T _r = 44,50)	-	1,80	0,58
	Somme des non identifiés	-	12,88	6.36
Total molécules extraites		-	17	8,75

Tableau 43 : Quantités de molécules extraites en µg/g du PE après radiolyse à sec

Molécules extraites		Formule brute	PE avant radiolyse (µg/g)	PE après radiolyse (µg/g)
<u>Acides</u>	Acide Octanoïque	C ₈ H ₁₆ O ₂	-	traces
	Acide Nonanoïque	C ₉ H ₁₈ O ₂	-	traces
	Acide Decanoïque	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	-	1,56
	Acide Undecanoïque	C ₁₁ H ₂₂ O ₂	-	0,29
	Acide Dodecanoïque	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	-	0,11
	Acide Octanedioïque	C ₈ H ₁₈ O ₄	-	traces
	Acide Tridecanoïque	C ₁₃ H ₂₆ O ₂	-	1,34
	Acide Tetradecanoïque	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	-	0,17
	Acide Decanedioïque	C ₁₀ H ₁₈ O ₄	-	2,69
	Acide Pentadécanoïque	C ₁₅ H ₃₀ O ₂	-	0,13
	Acide Hexadécanoïque	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	-	1,04
	Acide Heptadécanoïque	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	-	3,98
	Acide Octadécanoïque	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	-	0,32
	Acide Nonadécanoïque	C ₁₉ H ₃₈ O ₂	-	0,07
	Acide Eicosanoïque	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	-	7,05
	Acide Hexadécanedioïque	C ₁₆ H ₃₀ O ₄	-	0,59
	Acide Heneicosanoïque	C ₂₁ H ₄₂ O ₂	-	0,47
	Acide Docosanoïque	C ₂₂ H ₄₄ O ₂	-	4,76
	Acide Tricosanoïque	C ₂₃ H ₄₆ O ₂	-	0,39
	Acide Tetracosanoïque	C ₂₄ H ₄₈ O ₂	-	4,2
	Acide Pentacosanoïque	C ₂₅ H ₅₀ O ₂	-	5,07
	Acide Hexacosanoïque	C ₂₆ H ₅₂ O ₂	-	5,28
	Acide Octacosanoïque	C ₂₈ H ₅₆ O ₂	-	2,84
	Somme des acides		-	42,35
<u>Alcanes</u>	Pentadecane	C ₁₅ H ₃₂	21,0	13,76
	Hexadecane	C ₁₆ H ₃₄		6,03
	Heptadecane	C ₁₇ H ₃₆	109,6	85,01
	Octadecane	C ₁₈ H ₃₈	33,6	29,4
	Nonadecane	C ₁₉ H ₄₀	159,1	101,72
	Eicosane	C ₂₀ H ₄₂	27,3	27,84
	Heneicosane	C ₂₁ H ₄₄	163,9	120,64
	Docosane	C ₂₂ H ₄₆	-	11,84
	Tricosane	C ₂₃ H ₄₈	185,0	113,07
	Tetracosane	C ₂₄ H ₅₀	-	9,5
	Pentacosane	C ₂₅ H ₅₂	70,4	55,83
	Hexacosane	C ₂₆ H ₅₄	-	7,62
	Heptacosane	C ₂₇ H ₅₆	32,5	26,59
	Octacosane	C ₂₈ H ₅₈		4,83
	Nonacosane	C ₂₉ H ₆₀	-	4,93
	Triacontane	C ₃₀ H ₆₂	28,5	5,09
	Untriacontane	C ₃₁ H ₆₄	26,3	16,04
	Dotriacontane	C ₃₂ H ₆₆	19,7	11,07
	Trtriacontane	C ₃₃ H ₆₈	16,2	9,65
	Somme des alcanes		894	660,46
<u>Cétones</u>	Tetradecan-2-one	C ₁₄ H ₂₈ O	137,0	-
	Hexadecan-2-one	C ₁₆ H ₃₂ O	494,1	-
	Octadecan-2-one	C ₁₈ H ₃₆ O	676,5	243,98
	Eicosan-2-one	C ₂₀ H ₄₀ O	735,9	387,09

	Docosan-2-one	C ₂₂ H ₄₄ O	717,2	110,65
	Tetracosan-2-one	C ₂₄ H ₄₈ O	634,3	98,05
	Hexacosan-2-one	C ₂₆ H ₅₂ O	494,8	74,09
	Octacosan-2-one	C ₂₈ H ₅₆ O	338,2	55,73
	triacontan-2-one	C ₃₀ H ₆₀ O	193,3	42,07
	Dotriacontan-2-one	C ₃₂ H ₆₄ O	82,5	11,62
	Tetratriacontan-2-one	C ₃₄ H ₆₈ O	22,8	5,93
	Somme des cétones		4527	1029,21
Alcool	Tridecan-2-ol	C ₁₃ H ₂₈ O	-	traces
	Tetradecan-2-ol	C ₁₄ H ₃₀ O	0,2	5,9
	Pentadecan-2-ol	C ₁₅ H ₃₂ O	1,3	1,7
	Hexadecan-2-ol	C ₁₆ H ₃₄ O	1,2	11,84
	Heptadecan-2-ol	C ₁₇ H ₃₆ O	2,8	1,52
	Octadecan-2-ol	C ₁₈ H ₃₈ O	2,5	39,04
	Nonadecan-2-ol	C ₁₉ H ₄₀ O	2,9	2,75
	Eicosan-2-ol	C ₂₀ H ₄₂ O	2,7	5,83
	Heneicosan-2-ol	C ₂₁ H ₄₄ O	3,1	49,52
	Docosan-2-ol	C ₂₂ H ₄₆ O	2,4	2,81
	Tricosan-2-ol	C ₂₃ H ₄₈ O	3,4	39,62
	Tetracosan-2-ol	C ₂₄ H ₅₀ O	3,2	3,4
	Octacosan-2-ol	C ₂₈ H ₅₈ O	2,7	55,77
	triacontan-2-ol	C ₃₀ H ₆₂ O	1,1	48,13
	Untriacontan-2-ol	C ₃₁ H ₆₄ O	0,7	32,05
	Dotriacontan-2-ol	C ₃₂ H ₆₆ O	0,6	8,52
	Somme des alcools		31	308,4
Total molécules extraites			5452	2040,42

L'analyse des données issues du tableau comparatif de l'extrait de PE avant et après radiolyse révèle des variations notables dans la composition moléculaire (tableau 43). Avant radiolyse, le PE contient divers composés tels que des alcanes, des cétones, et des alcools. Après radiolyse, bien que ces mêmes composés soient encore présents, leurs quantités subissent des modifications significatives. Par exemple, la concentration des alcanes passe de 894 à 660 µg/g de PE, et celle des cétones diminue de 4527 à 1029 µg/g de PE. Il est important de noter que cette diminution, bien que substantielle, n'est pas aussi marquée que celle observée lors de radiolyse en solution. De plus, une observation récurrente est que les alcanes à chaîne impaire sont plus abondants que ceux à chaîne paire, et cette tendance persiste dans les deux conditions de radiolyse, indiquant peut-être une plus grande stabilité ou une formation préférentielle de ces structures à chaîne paire sous irradiation.

Les alcools, bien que présents dans l'extrait initial, voient leur concentration augmenter de façon importante, multipliée par un facteur de 10 après radiolyse.

En outre, l'apparition de nouvelles molécules après radiolyse, telles que les acides, est notable. Les acides, absents dans l'extrait initial, apparaissent avec une concentration de 42 µg/g de PE après radiolyse, une valeur similaire à celle obtenue lors de radiolyse en solution neutre.

V.2 Caractérisation de la solution de dégradation des plastiques étudiés

V.2.1 Suivi des pHs des solutions

Dans cette section, l'évolution du pH ne sera pas réalisée à différents pas de temps; seul le pH final mesuré après un mois d'hydrolyse en solution alcaline des plastiques irradiés sera présenté dans le tableau 44.

Pour l'ensemble des plastiques étudiés, une baisse de pH est observée. Le PVC pur montre la chute la plus marquée, passant de 13 à 5,6. Le PVC nucléaire et le PE subissent également une diminution, avec des pH finaux de 8,8 et 8,3 respectivement. En revanche, le PVC sanitaire présente une diminution moins importante de pH comparativement aux autres types de PVC.

Tableau 44 : pH des solutions de dégradation du polymère irradié

Polymère	PVC pur	PVC sanitaire	PVC nucléaire	PE
pH	5,6	10,5	8,8	8,3

V.2.2 Mesure du carbone organique dissous relâché
 Comme pour le pH, seules les valeurs finales de carbone organique dissous (COD) mesurées en fin d'expérience sont présentées (figure 76). La première observation notable est l'augmentation marquée du COD, dépassant généralement 1 g/L. Par exemple, le PVC pur, initialement autour de 40 mg/L, atteint maintenant plus de 1,4 g/L, soit une augmentation de 35 fois.

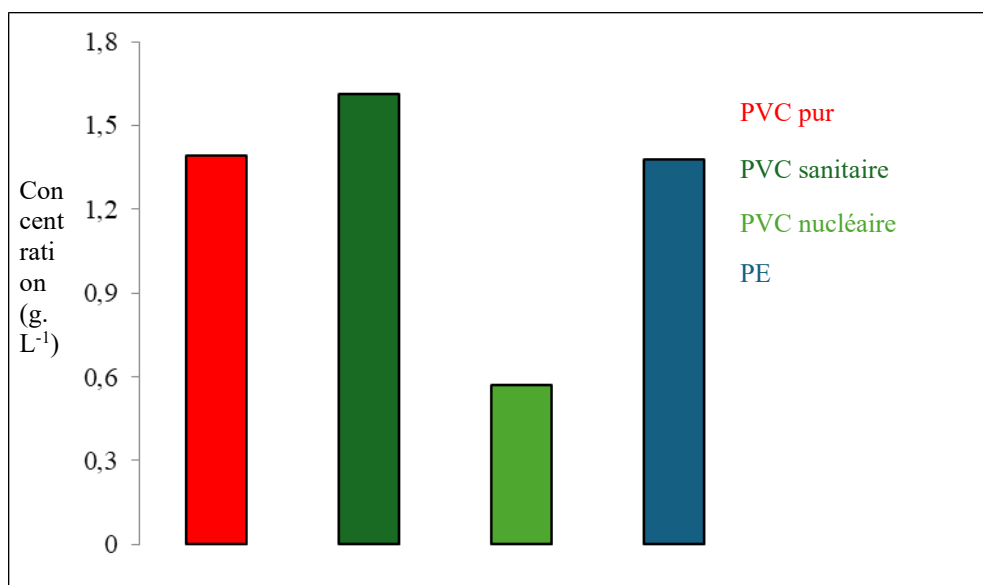


Figure 76 : Quantité de carbone organique dissous mesurée dans les solutions de dégradation des plastiques irradiés

On remarque également que, dans cette étude, c'est le PVC sanitaire qui relargue le plus de carbone organique (1,6 g/L), contrairement aux expériences de radiolyse en solution alcaline où le PVC pur dominait. Le PVC nucléaire reste le polymère avec le plus faible relargage. Quant au PE, il montre une libération de carbone organique presque équivalente à celui du PVC pur, en accord avec les observations précédentes.

V.2.3 Quantification des molécules organiques relâchées

L'analyse comparative des acides produits lors de la dégradation du PVC pur, sanitaire, nucléaire, ainsi que du polyéthylène, révèle des profils chimiques nettement différenciés. (tableau 45). Dans le cas du PVC pur, six acides ont été identifiés, avec des concentrations bien plus élevées que celles observées lors des expériences de radiolyse en solution. En effet, le total des acides détectés dans le PVC pur atteint 9930 µg/L, contre 3500 µg/L dans les solutions du PVC pur irradié, ce qui correspond à près de trois fois plus.

Tableau 45 : Les acides relâchés en µg/L lors de l'hydrolyse en solution alcaline des plastiques irradiés

	Acide phtalique	Acide acétique	Acide malonique	Acide succinique	Acide glutarique	Acide adipique	Acide pimelique	Acide chloroacétique	Acide dichloroacétique
Pure PVC	-	282,2	78,7	3028,5	33,6	-	-	2587,4	3920
San. PVC	120,2	2403,3	254,2	370,4	9,7	1,9	-	1370,6	78,3
Nuc. PVC	10,4	96,4	76,2	662,4	20,7	12	0,9	118,8	77,2
PE	-	27,6	6,9	157,4	9,5	-	-	-	-

Les acides dichloroacétique et chloroacétique se distinguent par des concentrations particulièrement élevées, atteignant respectivement 3920 µg/L et 2587 µg/L. L'acide succinique se révèle également significatif, avec une concentration de 3028 µg/L.

Le PVC sanitaire présente un profil chimique différent de celui du PVC pur, avec une nette prédominance de l'acide acétique. En plus, nous avons détecté dans ce matériau la présence de l'acide phtalique (120 µg/L) et de l'acide adipique (1,9 µg/L), qui sont absents dans le PVC pur. Les quantités d'acides chloroacétique et dichloroacétique sont beaucoup plus faibles dans le PVC sanitaire que dans le PVC pur. De plus l'acide succinique, qui domine dans le PVC pur, est ici beaucoup moins présent.

Quant au PVC nucléaire, il se distingue par la présence de neuf acides, dont l'acide pimélique, détecté uniquement dans ce type de plastique. Comme pour le PVC pur, l'acide succinique reste dominant dans ce polymère. La quantité totale d'acides reste inférieure à celle observée dans le PVC pur.

En comparaison, le polyéthylène révèle seulement quatre acides (acétique, malonique, succinique et glutarique), avec des concentrations plus faibles que dans les autres plastiques. Parmi ces acides, l'acide succinique représente environ 75 % du total des acides identifiés.

V.3 Discussion

L'analyse infrarouge des différents échantillons de plastiques a mis en évidence des modifications des spectres. On observe que pour tous les polymères, la bande caractéristique des carbonyles apparaît, indiquant la formation de composés contenant cette fonction, tels que des acides, des cétones et des esters. Cela souligne la formation de produits issus de la radio-oxydation de la chaîne polymérique. Les molécules susceptibles d'être formées ont déjà été présentées, et leur formation est discutée dans le chapitre IV.

De plus, la littérature rapporte qu'un massif compris entre 2500 et 3200 cm⁻¹ apparaît sur les

spectres infrarouges du PVC irradié (Chantreux, 2021 et Colombani, 2007). Ce massif correspond aux bandes vibrationnelles des liaisons OH, suggérant la formation d'alcools, d'hydroperoxydes, d'acides carboxyliques ou d'eau. Toutefois, ce pic apparaît peu ou pas dans nos spectres. Il semble que la dose joue un rôle crucial dans l'apparition de ces bandes et, par conséquent, dans la formation des fonctions chimiques correspondantes. En effet, selon Chantreux, lorsque les doses sont faibles (< 2 MGy), ces bandes sont faiblement observées, ce qui est similaire à nos résultats.

Suite à l'exploration des spectres infrarouges, une analyse approfondie des extraits de chaque plastique a été effectuée par GC-MS afin d'examiner plus en détail les nouvelles bandes spectrales identifiées.

Pour le PVC pur, les mêmes molécules détectées après sa radiolyse en solution sont observées avec une légère augmentation de quantité. Cela peut être attribué à leur solubilisation dans la solution, car la présence d'eau et d'ions hydroxyles favorise l'hydrolyse des groupes fonctionnels, ce qui pourrait diminuer la quantité d'acides détectés par rapport à l'état solide.

Dans le cas du PVC sanitaire, les esters, les alcools ainsi que les alcanes montrent une diminution significative de leur concentration après irradiation. Cette baisse suggère leur dégradation sous l'effet des radiations, entraînant une fragmentation des chaînes et produisant des alcanes à chaînes plus courtes, qui finissent par devenir indétectables par le GC-MS utilisé. Cette hypothèse est étayée par l'abondance des alcanes à chaîne courte par rapport à ceux à chaîne longue. Cependant, une exception notable est observée pour l'hexacosane. Ce phénomène, dont l'origine reste incertaine, pourrait s'expliquer par le fait que cet alcane soit un additif bien intégré au PVC, apparaissant davantage avec la dégradation due à la radiolyse. Une autre possibilité est qu'il provienne de la dégradation progressive d'un additif non identifié.

De plus, le bisphénol-A révèle un comportement intéressant, sa concentration montrant une légère baisse par rapport à celle observée lors de la radiolyse en solution alcaline. Cela indique que son rôle protecteur est maintenu malgré l'exposition aux rayons ionisants. Parmi tous les additifs identifiés, le bisphénol-A apparaît comme le plus résistant, avec une quantité relativement stable. En tant qu'additif anti-rad, sa persistance après six mois de radiolyse est donc cohérente avec ses propriétés.

Quant au PE, les alcools, bien que présents dans l'extrait initial, voient leur concentration augmenter de façon importante, multipliée par un facteur de 10 après radiolyse. Cette

augmentation peut être interprétée selon deux hypothèses principales. Premièrement, il est possible que la radiolyse induise la formation de nouvelles molécules d'alcool, contribuant ainsi à l'augmentation observée. Deuxièmement, les alcools pourraient avoir été présents dès le départ mais piégés dans la matrice polymérique du PE, et la radiolyse, en fragmentant la structure polymérique, pourrait libérer ces molécules, les rendant plus accessibles et extractibles.

En outre, l'apparition de nouvelles molécules après radiolyse, telles que les acides, est notable. Les acides, absents dans l'extrait initial, apparaissent avec une concentration de 42 $\mu\text{g/g}$ de PE après radiolyse, une valeur similaire à celle obtenue lors de radiolyse en solution neutre. Cette formation d'acides pourrait être attribuée à des mécanismes de dégradation induits par la radiolyse, qui génèrent des fragments plus réactifs et susceptibles de se recombinaison en acides.

En comparant les quantités de molécules extraites à partir des différents plastiques après radiolyse en solution et à sec, une tendance générale est observée : pour les alcanes, les quantités sont plus importantes lorsque la radiolyse est effectuée à sec ; pour les acides, les quantités sont supérieures lorsque la radiolyse se fait en solution ; pour les additifs, les quantités sont également plus élevées lors de la radiolyse à sec. Ainsi, lorsqu'on considère les molécules formées suite à la dégradation par radiolyse, les quantités sont plus importantes lorsque l'expérience est réalisée en solution. En revanche, pour les molécules qui se dégradent suite à la radiolyse, leurs quantités restent plus importantes lorsque la dégradation est effectuée à sec. Ces observations nous amènent à supposer que la dégradation à sec est moins sévère que celle en solution. Cela est logique car, lors de la radiolyse en solution, les rayons ionisants interagissent non seulement avec le polymère mais aussi avec le solvant, ce qui entraîne la formation d'un plus grand nombre de radicaux susceptibles de réagir avec la chaîne polymérique et d'induire des processus de dégradation supplémentaires. Cependant, pour une radiolyse à sec, il y a moins de radicaux libres réactifs par rapport à l'état en solution et les radicaux générés restent confinés et ont une mobilité réduite, ce qui limite les réactions de dégradation et les interactions entre les radicaux générés et le polymère.

La radiolyse affecte non seulement le matériau solide, mais induit également des modifications dans la solution de dégradation, notamment des baisses de pH. Dans la discussion du chapitre IV, ces baisses ont été attribuées à la formation de HCl, produit de dégradation bien connu du PVC. Cette même explication peut s'appliquer ici. Cependant, en raison du manque d'étanchéité de nos échantillons, la quantification précise du HCl n'a pas été possible. En nous basant sur d'autres études (Colombani, 2007), il est probable qu'une partie

du chlore présent ait été libérée sous forme de HCl. Cela laisse supposer que d'autres phénomènes pourraient également contribuer à ces baisses de pH. En effet, la quantité d'acides détectés dans les solutions pourrait être une explication supplémentaire, bien que leurs quantités détectées ne soient pas totalement représentatives.

Les résultats de la quantification du carbone organique libéré par les différents plastiques irradiés montrent des variations notables en fonction du type de polymère. Le PVC sanitaire libère beaucoup plus de carbone organique dissous que le PVC nucléaire, tandis que le polyéthylène présente des quantités de COD similaires à celles du PVC non irradié. Ainsi, les quantités de carbone organique mesurées dans les solutions dépendent probablement de la composition chimique spécifique de chaque polymère, bien que tous aient été soumis à des conditions d'irradiation identiques.

L'influence de la composition sur les quantités libérées a été largement discutée dans les chapitres précédents. Dans le chapitre III, consacré à l'hydrolyse, et le chapitre IV, qui porte sur la radiolyse en solution, il est apparu clairement que les quantités de COD varient selon la composition du polymère. En effet, pour un même polymère, ces différences sont surtout liées à sa formulation spécifique, tandis qu'entre deux polymères distincts, c'est la nature des liaisons qui forment la chaîne polymérique qui explique ces variations.

Dans cette étude, au-delà de ces deux principales explications de ces variations, un autre facteur s'ajoute et influence les quantités de COD : l'irradiation préalable du polymère avant son hydrolyse. Cette irradiation provoque une fragilisation, voire une rupture, des liaisons au sein des chaînes polymériques. Par exemple, pour le PE, ce sont les liaisons C-C et C-H qui se rompent, tandis que pour le PVC, ce sont les liaisons C-Cl. Ces processus entraînent la formation de petits fragments organiques, un phénomène bien documenté dans les travaux de Decker (1979), Colombani (2007), Chantreux (2021) et Boughattas (2004) et également dans le début de cette discussion. Ensuite, lorsque ces plastiques irradiés sont en contact avec l'eau, ces fragments organiques sont progressivement libérés dans la solution, entraînant une augmentation significative du COD.

En comparant ces résultats avec ceux obtenus lors de la radiolyse en solution, une observation essentielle se dégage : l'hydrolyse des polymères irradiés génère des quantités de COD bien plus importantes. Pour chaque polymère étudié, la quantité de COD libérée après hydrolyse est au moins cinquante fois supérieure à celle observée lors de la radiolyse en solution. Cela met en évidence l'impact majeur de l'irradiation préalable sur le comportement des polymères en termes de dégradation et de libération de carbone organique. Ceci peut s'expliquer

principalement par la succession des processus auxquels ils sont soumis. Lors de la radiolyse en solution, la quantité de COD est plus faible, probablement parce qu'une partie de l'énergie des radiations est absorbée par l'eau. Cette absorption réduit la formation de fragments organiques, car l'énergie des radiations est répartie entre la radiolyse de l'eau et celle des plastiques. En revanche, lors de la radiolyse à sec, l'intégralité de l'énergie des radiations est absorbée directement par le polymère, favorisant ainsi une dégradation plus intense et la libération de quantités beaucoup plus importantes de fragments organiques, et donc de COD.

En appliquant la même méthodologie que dans les chapitres précédents, et en analysant les acides sélectionnés, dont les choix ont été justifiés dans la discussion du chapitre III, nous avons observé des variations dans la présence et les quantités de ces acides, en fonction du polymère étudié.

Les premières observations révèlent que, comme pour les autres types de dégradations étudiées dans les chapitres III et IV, les acides identifiés et leurs concentrations ne reflètent pas directement les valeurs de carbone organique dissous (COD). Cette divergence s'explique par le fait que notre analyse se concentre exclusivement sur certains acides ciblés, tandis que la mesure du COD inclut non seulement ces acides, mais également d'autres petites molécules organiques ainsi que divers fragments de chaînes polymériques générés au cours de la dégradation.

Un exemple à l'appui de cette hypothèse est que, lors de la comparaison des quantités d'acides libérées dans ces conditions, il est observé que le PVC pur libère une plus grande quantité d'acides que le PVC sanitaire. Cette observation ne concorde pas avec les valeurs de carbone organique dissous, qui sont supérieures pour le PVC sanitaire. Cette différence s'explique par le fait que notre analyse se concentre exclusivement sur les acides sélectionnés, tandis que la COD inclut l'ensemble des molécules organiques présentes dans la solution.

Une autre observation particulièrement intéressante est que les quantités d'acides mesurées dans les solutions de dégradation des plastiques préalablement irradiés sont significativement plus élevées que celles observées dans les solutions de dégradation des plastiques par radiolyse en solution. Les explications et hypothèses formulées précédemment pour expliquer ces différences de quantités entre les deux types de dégradation restent pertinentes dans ce contexte. En effet cela peut s'expliquer par le fait que les plastiques ont d'abord subi un processus de radiolyse, ce qui accroît le taux de rupture des chaînes polymériques et favorise ainsi la libération d'acides.

Les quantités d'acide phtalique observées dans les solutions des deux types de dégradation viennent renforcer ces hypothèses. En effet, dans les solutions de dégradation du PVC sanitaire préalablement irradié, la concentration d'acide phtalique est presque deux fois plus élevée que celle mesurée dans les solutions de dégradation du même plastique par radiolyse en solution. De plus, cet acide est également détecté dans les solutions de dégradation du PVC nucléaire irradié, alors qu'il n'était pas présent auparavant. L'analyse de l'extrait du produit final de cette expérience, à savoir le PVC irradié après mise en contact avec la solution alcaline, aurait pu fournir des éléments de confirmation supplémentaires pour nos hypothèses, en montrant qu'il reste peu ou pas de phtalates dans l'extrait des PVC industriels. Cependant, comme cela a déjà été souligné, cette analyse n'a pas pu être réalisée en raison du comportement des produits, qui se sont agglutinés comme une colle au fond des flacons.

L'acide phtalique est largement étudié dans la littérature et a toujours été détecté dans les solutions de dégradation, ainsi que sur le polymère lui-même (Chantreux, 2021 ; Colombani, 2007 et CEA, 2014). Sa présence est particulièrement marquée dans des conditions basiques, en raison de la forte concentration d'ions hydroxydes, puisqu'il est formé par l'attaque du site électrophile de la fonction ester des phtalates par ces ions. Cependant, les quantités d'acide phtalique varient considérablement, non seulement en fonction des conditions de dégradation, mais aussi en fonction de la composition du polymère. Par exemple, Chantreux (2021), qui a travaillé avec des PVC contenant une quantité plus élevée d'additifs, a constaté que l'acide phtalique constitue le composé majoritaire, représentant entre 54 et 61 % des acides carboxyliques présents dans les solutions de lixiviation.

L'acide chloroacétique a également été détecté dans ces études, aussi bien dans les PVC irradiés que dans leurs solutions de dégradation. Sa présence est généralement attribuée à la dégradation de la chaîne de PVC par oxydation et rupture de chaîne. Une autre hypothèse suggère que l'acide chloroacétique pourrait également être formé à partir de l'acide acétique par un mécanisme radicalaire. Dans ce processus, le radical formé réagit avec un atome de chlore, introduisant un atome de chlore par substitution sur le groupe méthyle, ce qui mène à la formation de l'acide chloroacétique. Quant à l'acide dichloroacétique, son mécanisme de formation pourrait s'expliquer par une série d'attaques radicalaires suivies de recombinaisons successives, se produisant à divers endroits sur la chaîne alkyle des acides carboxyliques, et conduisant à sa formation ainsi que d'autres composés chlorés.

Chantreux (2021) a également identifié d'autres composés chlorés avec une chaîne carbonée plus longue, tels que la 4-chloro-2-butanone et la 1-chloro-3-pentanone. Leur présence est

attribuée à la radiooxydation des additifs, plutôt qu'à une dégradation directe de la chaîne de PVC. Plus précisément, la présence de chlore dans ces composés pourrait résulter de réactions de recombinaison radicalaire entre un radical chloré ($\text{Cl}^\bullet$) et les cétones issues de la radiooxydation des additifs. Bien que cette hypothèse soit cohérente et rationnelle, elle n'exclut pas entièrement la possibilité que certains de ces composés puissent également dériver de la chaîne polymérique.

L'acide succinique a également été identifié par Chantreux (2021) dans les solutions de lixiviation de PVC pur irradié à 2 MGy, bien qu'il n'ait pas été détecté dans les PVC formulés, une observation qui diffère de nos résultats, où il est apparu même dans les PVC industriels. L'absence de cet acide pourrait alors s'expliquer par la composition spécifique des PVCs examinés, ou encore par la teneur plus élevée en additifs dans les PVC formulés, lesquels pourraient avoir un effet protecteur en limitant la formation d'acide succinique.

Dans les solutions de lixiviation de résine PVC irradiée à 4 MGy, Chantreux (2021) a détecté que l'acide malonique représentait environ 23 % des acides carboxyliques. Nos résultats montrent également la présence de cet acide, bien qu'à un taux d'environ 10 %, ce qui semble cohérent avec la dose plus faible de 2,5 MGy utilisée dans notre étude. Cependant, nous observons que l'acide malonique est plus abondant dans le PVC sanitaire, contrairement aux observations de Chantreux, qui note de faibles quantités, voire une absence de ce composé. Bien que le mécanisme exact de formation de l'acide malonique ne soit pas encore clair, il pourrait résulter à la fois de la dégradation de la chaîne polymérique et de réactions impliquant les additifs présents dans le PVC. Ces différences pourraient être attribuées à des variations dans les formulations de PVC, aux types d'additifs utilisés, aux conditions spécifiques d'irradiation, ou encore aux caractéristiques propres des matériaux étudiés dans chaque recherche.

En ce qui concerne l'acide glutarique, celui-ci est également détecté dans l'étude de Chantreux (2021) en faibles quantités, et, comme dans nos résultats, ses concentrations sont généralement plus faibles dans les PVC industriels que dans le PVC pur. Chantreux n'observe ce composé qu'à des doses supérieures, à partir de 4 MGy.

V.4 Conclusion

Cette étude met en évidence l'impact de la radiolyse et de l'hydrolyse sur la structure chimique de divers polymères, en révélant des transformations importantes dans leurs propriétés et dans la nature des produits libérés. Les analyses infrarouges ont démontré

l'apparition de bandes caractéristiques des carbonyles dans tous les polymères étudiés, indiquant la formation de fonctions chimiques telles que les acides, cétones et esters, signatures typiques de la radio-oxydation. La nature et l'intensité de ces modifications dépendent du type de polymère et de la dose d'irradiation appliquée, soulignant la complexité des processus de dégradation induits.

Les analyses GC-MS permettent de différencier les effets de l'irradiation sur chaque type de polymère. Pour le PVC pur, les produits de dégradation sont peu solubles, limitant leur détection. Le PVC sanitaire, cependant, présente une dégradation plus marquée des chaînes carbonées sous irradiation, avec fragmentation en alcanes plus courts et détection notable d'hexacosane, qui pourrait provenir d'additifs malgré la radiolyse. Dans le polyéthylène, la concentration en alcools est multipliée par dix après irradiation, ce qui suggère non seulement la formation de nouvelles molécules d'alcool, mais aussi une libération progressive de molécules emprisonnées dans la matrice polymérique, rendues plus accessibles par la fragmentation.

La radiolyse influence également les solutions de dégradation, où une baisse significative du pH est observée. La quantification du carbone organique dissous (COD) révèle aussi des variations importantes, liées à la composition chimique propre de chaque polymère et à leur éventuelle pré-irradiation.

Enfin, en comparant les conditions de dégradation et les quantités de composés organiques libérés, cette étude met en évidence que l'irradiation préalable amplifie la dégradation chimique lors de l'hydrolyse qui s'ensuit. Les observations confirment que, pour les polymères irradiés, l'énergie absorbée accélère les ruptures de chaînes et libère des fragments plus réactifs, augmentant significativement les quantités de COD et des acides détectés.

Chapitre VI : Conclusion générale

Ce travail s'est inscrit dans le cadre des recherches sur la dégradation des polymères, en se focalisant sur le polyéthylène (PE) et le chlorure de polyvinyle rigide (PVC), deux matériaux majeurs dans les déchets organiques, y compris ceux de type MA-VL issus du stockage nucléaire. L'objectif principal était de mieux comprendre les mécanismes de libération des produits de dégradation, gazeux et hydrosolubles, sous l'effet de la radiolyse et de l'hydrolyse.

La synthèse bibliographique a permis de situer l'état actuel des connaissances. Elle a montré que, si la photolyse, la migration des additifs et la formation de microplastiques ont été largement étudiées, la libération des produits hydrosolubles reste encore peu explorée, particulièrement dans le cas d'une irradiation suivie d'une hydrolyse. Les travaux existants sur le stockage des déchets nucléaires soulignent le rôle potentiel de ces produits de dégradation hydrosolubles (PDH) dans la modification de la mobilité des radionucléides, mais les données restent fragmentaires, notamment pour le PVC rigide et le PE. Cette lacune a motivé l'ensemble de nos investigations expérimentales.

L'étude expérimentale a révélé des comportements distincts entre le PVC et le PE. La dégradation du PVC, fortement influencée par le pH, se caractérise par une déshydrochloruration rapide, entraînant la libération d'ions chlorure et d'acide chlorhydrique, ainsi que par la formation de structures conjuguées et hydroxylées. Cette réactivité est à l'origine d'une augmentation notable du carbone organique dissous et de la libération d'acides et d'alcools, confirmant la vulnérabilité des plastifiants aux réactions d'hydrolyse. En revanche, le PE, malgré sa robustesse chimique, subit une oxydation progressive de ses chaînes carbonées, formant des radicaux libres et des groupes oxygénés, qui conduisent à l'apparition de composés solubles et à une diminution du pH, mais de manière plus lente et régulière que pour le PVC.

La radiolyse, étudiée dans des conditions aqueuses représentatives de celles rencontrées dans le centre de stockage, a mis en évidence des mécanismes plus complexes que ceux prévus théoriquement. Pour le PVC, la déshydrochloruration reste dominante, mais l'oxydation et la recombinaison radicalaire interviennent rapidement, modulées par la présence d'additifs dans les formulations industrielles. Pour le PE, la coupure homolytique des liaisons C–C et C–H initie la formation de radicaux libres, conduisant ensuite à l'apparition d'alcènes et de carbonyles par oxydation. La production gazeuse, notamment de H₂ et de CO₂, varie selon le polymère et le milieu, soulignant l'influence combinée du pH, de la dose d'irradiation et de la

chimie du matériau.

L'étude spécifique du PVC irradié en milieu alcalin a démontré que l'irradiation préalable amplifie les phénomènes de dégradation chimique lors de l'hydrolyse subséquente. Les analyses IR et GC-MS ont montré que les ruptures de chaînes sont plus nombreuses et que des fragments plus réactifs, incluant des alcools, acides et esters, sont libérés en quantité accrue, confirmant le rôle synergique de l'énergie absorbée et des conditions chimiques du milieu.

Dans l'ensemble, ce travail met en évidence plusieurs points clés :

- Les mécanismes de dégradation sont fortement dépendants de la structure chimique du polymère, du pH et de la température.
- La radiolyse précède et amplifie la libération de produits hydrosolubles lors de l'hydrolyse, augmentant ainsi le potentiel de contamination chimique de l'environnement. Dans le cas du stockage de déchets radioactifs, ces composés pourraient également réagir avec des radionucléides, modifiant leur mobilité et leur comportement dans les milieux confinés.
- Les produits de dégradation hydrosolubles représentent une voie de libération encore peu étudiée pourtant importante. Ces composés peuvent facilement se dissoudre et se déplacer dans l'eau, favorisant la dispersion de substances réactives. Dans le cas du stockage des déchets nucléaires, ils pourraient aussi interagir avec des radionucléides et en modifier le comportement ou la mobilité.
- Les additifs et formulations industrielles influencent la vitesse de dégradation, mais n'empêchent pas la libération de composés réactifs. Nos analyses montrent que le PVC pur ne contient pas d'additifs détectables, alors que le PVC sanitaire en contient plusieurs, capables de ralentir partiellement certaines réactions. Quoi qu'il en soit, des produits hydrosolubles et des gaz réactifs sont libérés dans tous les cas, reflétant la complexité des mécanismes de dégradation lors de l'irradiation et de l'hydrolyse.

Ces résultats apportent une contribution nouvelle à la compréhension des mécanismes chimiques impliqués dans la dégradation environnementale et nucléaire des plastiques, en fournissant des données quantitatives et qualitatives sur les produits gazeux et hydrosolubles formés. Ils soulignent l'importance de considérer non seulement la photolyse et la formation

de microplastiques, mais également la production de PDH, pour évaluer le comportement à long terme des polymères dans l'environnement et dans les systèmes de confinement des déchets.

Enfin, cette étude ouvre des perspectives de recherche importantes : approfondir la caractérisation des interactions entre PDH et éléments métalliques, étendre les investigations à d'autres polymères couramment présents dans les déchets, et modéliser la cinétique de dégradation en conditions environnementales réalistes. Ces travaux futurs permettront de mieux anticiper les impacts environnementaux et radiologiques des plastiques, en intégrant les aspects chimiques et physiques de leur dégradation.

Références Bibliographiques

- Aikin, A.C., Herman, J.R., Maier, E.J., McQuillan, C.J., 1982. Atmospheric chemistry of ethane and ethylene. *Journal of Geophysical Research*, 87, 3105–3118. DOI: 10.1029/JC087iC04p03105.
- Allen, D.W., Leathard, D.A., Smith, C., McGuinness, J.D., 1987. Effects of gamma-irradiation on hindered phenol antioxidants in poly(vinyl chloride) and polyolefins. *Chemistry and Industry*, 198-199.
- Arakawa, K., Seguchi, T., Yoshida, K., 1986. Radiation-induced gas evolution in chlorine- containing polymer. Poly(vinyl chloride), chloroprene rubber, and chlorosulfonated- polyethylene. *International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part C. Radiation Physics and Chemistry*, 27, 157-163. DOI: 10.1016/1359-0197(86)90150-5.
- Arkiş, E., Balköse, D., 2005. Thermal stabilisation of poly(vinyl chloride) by organotin compounds, *Polymer Degradation and Stability*, 88, 46-51.
- Audouin, L., Andre, A., Verdu, J., 1994. Concentration and temperature dependence of plasticizer diffusion into plasticized PVC. *Journal of Vinyl Technology* 16, 57-61. DOI: 10.1002/vnl.730160114.
- Audouin, L., Andre, A., Verdu, J., 1994. Concentration and Temperature Dependence of Plasticizer Diffusion Into Plastificized PVC. *Journal of Vinyl Technology* 16, 57-61. DOI: 10.1002/vnl.730160114.
- Audouin, L., Colin, X., Fayolle, B., Richaud, E., Verdu, J., 2012. Polymères en ambiance nucléaire comportement à long terme, 158 pp.
- Bacaloglu, R., Fisch, M., 1995. Degradation and stabilization of poly (vinyl chloride). V. Reaction mechanism of poly(vinyl chloride) degradation. *Polymer Degradation and Stability* 47, 33-57. DOI: 10.1016/0141-3910(94)00086-N.
- Bagel-Boithias, S., Sauton-Miranda, V., Bourdeaux D., Tramier, V., Boyer, A., Chopineau, J., 2005. Leaching of diethylhexyl phthalate from multilayer tubing into etoposide infusion solutions. *American Journal of Health-System Pharmacy*, 62(2), 182-8.
- Baston, G., Cowper, M., Davies, P., Dawson, J., Farahani, B., Heath, T., Schofield, J., Smith, V., Watson, S., Wilson, J., 2017. The Impacts of PVC Additives and Their Degradation Products on Radionuclide Behaviour, UK, p. 155.
- Beneš, M., Milanov, N., Matuschek, G. et al. Thermal degradation of PVC cable insulation studied by simultaneous TG-FTIR and TG-EGA methods. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 78, 621–630 (2004). DOI: 10.1023/B:JTAN.0000046123.59857.ad.
- Bengough, W.I. and I.K. Varma, 1966. The thermal degradation of polyvinylchloride in solution--III. The effect of solvent on the kinetics of dehydrochlorination. *European Polymer Journal* 2, 49-59.
- Bernard, L., Bourdeaux, D., Pereira, B., Azaroual, N., Barthélémy, C., Breysse, C., Chennell, P., Cueff, R., Dine, T., Eljezi, T., Feutry, F., Genay, S., Kambia, N., Lecoer, M., Masse, M.,

- Odou, P., Radaniel, T., Simon, N., Vaccher, C., Verlhac, C., Yessaad, M., 71 Décaudin, B., Sautou, V., 2017. Analysis of plasticizers in PVC medical devices: Performance comparison of eight analytical methods. *Talanta*, 162, 604-611. DOI: 10.1016/j.talanta.2016.10.033.
- Bernard, L., Eljezi, T., Clauson, H., Lambert, C., Bouattour, Y., Chennell, P., Pereira, B., Sautou, V., on behalf of the ARMED Study Group, 2018. Effects of flow rate on the migration of different plasticizers from PVC infusion medical devices. *Plos One*, 13. DOI: 10.1371/journal.pone.0192369.
- Billamboz, N., 2007. Radiolyse du système eau/polyéthylène : application au stockage d'eau tritiée en bonbonne polyéthylène, thèse de doctorat. Université de Franche-Comté, France, 188 pp.
- Billamboz, N., Grivet, M., Foley, S., Baldacchino, G., Hubinois, J.-C., 2010. Radiolysis of the polyethylene/water system: Studies on the role of hydroxyl radical. *Radiation Physics and Chemistry*, 79, 36-40. DOI: 10.1016/j.radphyschem.2009.08.016.
- Bolland, J.L., Gee, G., 1945. Kinetic studies in the chemistry of rubber and related materials. II. The kinetics of oxidation of unconjugated olefins. *Transactions of the Faraday Society*, 42, 236-243. DOI: 10.1039/TF9464200236.
- Boughattas, I., 2014. Etude de la dégradation thermique du PVC: Effet couplé de l'irradiation et de la température, thèse de doctorat. Université de Caen Basse-Normandie, Caen, France, 227 pp.
- Bourdeaux, D., Yessaad, M., Chennell, P., Larbre, V., Eljezi, T., Bernard, L., Sautou, V., 2016. Analysis of PVC plasticizers in medical devices and infused solutions by GC-MS. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 118, 206-213. DOI: 10.1016/j.jpba.2015.10.034.
- Braun, D., 1981. Branching characteristics of polyvinyl chloride. *Development in polymer degradation*, 3, 101.
- Brede, O., Hermann, R., Wojnarovits, L., Stephan, L., Taplick, T., 1989. Time-resolved characterization of radiation-generated species in molten polyethylene. *International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part C. Radiation Physics and Chemistry* 34, 403-413. DOI: 10.1016/1359-0197(89)90253-1.
- Buchalla, R., Boess, C., Bogl, K., 1999. Characterization of volatile radiolysis products in radiation-sterilized plastics by thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry: screening of six medical polymers. *Radiation Physics and Chemistry*, 56, 353-367. DOI: 10.1016/S0969-806X(99)00311-4.
- Buxton, G. V., 2003. The Radiation Chemistry of Liquid Water: Principles and Applications. Charged Particle and Photon Interactions with Matter, 331-363. DOI: 10.1201/9780203913284.ch12.
- Buxton, G. V., Bydder, M., Salmon, G. A., 1998. Reactivity of Chlorine Atoms in Aqueous Solution Part 1 the Equilibrium $\text{Cl}^{\text{MNSbd}} + \text{Cl} \cdot \text{Cl}_2^-$. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 94, 653-657. DOI: 10.1039/A707377A.
- Carrega, M., 2007. Matériaux polymères. 2 ème édition ed, ed. l.u. nouvelle, Paris: DUNOD
- CEA, 2014. Inventaires de matières organiques et complexants dans les colis MA-VL (Rapport

- PNGMDR 2013-2015).
- Chantreux, M., 2021. Étude de la dégradation par radiolyse et/ou hydrolyse basique de PVC présents dans les stockages de déchets radioactifs, thèse de doctorat. Aix-Marseille Université, France, 285 pp.
- Chapiro, A., 1964. Radiation Chemistry of Polymers. Radiation Research Supplement, 4, 179-191. **DOI:** 10.2307/3583578.
- Chapiro, A., 1988. Chemical modifications in irradiated polymers. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 32, 111-114. **DOI:** 10.1016/0168-583X(88)90191-7.
- Chapiro, A., 1995. General consideration of the radiation chemistry of polymers. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 105, 5-7. **DOI:** 10.1016/0168-583X(95)00861-6.
- Chapiro, E., 1962. Interscience. Journal of Polymer Science Part A: General Papers, 1, 2237-2237.
- Close L.G., Gilbert, R.D., Fornes, R.E., 1977. Poly(Vinyl Chloride) Degradation - A Review, Polymer-Plastics Technology and Engineering 8 , 177-198.
- Colombani, J., 2007. Etude de la radiolyse gamma du polychlorure de vinyle : Application à l'étude de la dégradation par irradiation et par lixiviation du PVC industriel, thèse de doctorat. Université Paul Cézanne, Marseille, France, 288 pp.
- Colombani, J., Herbette, G., Rossi, C., Jousset-Dubien, C., Labed, V., Gilardi, T., 2009. Leaching of plasticized PVC: Effect of irradiation. Journal of Applied Polymer Science 112, 1372-1377. **DOI:** 10.1002/app.29612.
- Costagliola, A., Vandenborre, J., Blain, G., Baty, V., Haddad, F., Fattahi, M., 2017. Radiolytic Dissolution of Calcite under Gamma and Helium Ion Irradiation. The Journal of Physical Chemistry C, 121, 24548-24556. DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b07299.
- Czaspski, G., 1968. Radical yield as a function of pH and scavenger concentration. Radiation chemistry 1, 8, 106-130. **DOI:** 10.1021/ba-1968-0081.ch008.
- Davenas, J., Stevenson, I., Celette, N., Cambon, S., Gardette, J.L., Rivaton, A., Vignoud, L., 2002. Stability of polymers under ionising radiation: The many faces of radiation interactions with polymers. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms 191, 653–661. **DOI:** 10.1016/S0168-583X(02)00628-6.
- Dawson, J., 2013. The potential for non-aqueous phase liquid production from irradiated PVC and Vinylesterstyrene (VES). Report to NDA RWMD.
- Decker, C., 1976. Oxidative Degradation of Poly(Vinyl Chloride). Journal of Applied Polymer Science, 20, 3321-3336. **DOI:** 10.1002/app.1976.070201213.
- Decker, C., 1976. Oxidative Degradation of Poly(Vinyl Chloride). Journal of Applied Polymer Science, 20, 3321-3336. **DOI:** 10.1002/app.1976.070201213.

- Demertzis, P. G., Franz, R., Welle, F., 1999. The Effects of g-Irradiation on Compositional Changes in Plastic Packaging Films. *Packaging Technology and Science*, 12, 119-130. **DOI:** 10.1002/(SICI)1099-1522(199905/06)12:3<119::AID-PTS460>3.0.CO;2-G.
- Dodi, A., 2008. Influence des complexants organiques sur le relâchement des métaux. Intérêt des techniques chromatographiques et électrophorétiques pour leur recherche. Université d'Aix-Marseille 3, Marseille, France, 246 pp.
- Dole, M. (Ed.), 1973. *The Radiation Chemistry of Macromolecules*, Vol. 2. Academic Press, New York and London.
- Draganic, Z.D., Draganic, I.G., 1971. The radiation chemistry of water. Academic Press, INC. New York, 26, 1-242.
- Ejlertsson, J., Karlsson, A., Lagerkvist, A., Hjertberg, T., Svensson, B.H., 2003. Effects of co-disposal of wastes containing organic pollutants with municipal solid waste—a landfill simulation reactor study. *Advances in Environmental Research*, 7, 949–960. DOI: 10.1016/S1093-0191(02)00099-0.
- Ekelund, M., Edin, H., Gedde, U.W., 2007. Long-term performance of poly(vinyl chloride) cables. Part 1: Mechanical and electrical performances. *Polymer Degradation and Stability* 92, 617-629.
- El Mazry, C., Correc, O., Colin, X., 2012. A new kinetic model for predicting polyamide 6-6 hydrolysis and its mechanical embrittlement. *Polymer Degradation and Stability*, 97, 1049-1059. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2012.03.003.
- Elliot, A. J., Bartels, D. M., 2008. The Reaction Set, Rate Constants and g-Values for the Simulation of Radiolysis of Light Water over the Range 20° - 350°C Based on Information Available in 2008. AECL report153-127160-450-001.
- Endo, K., 2002. Synthesis and Structure of Poly(Vinyl Chloride). *Progress in Polymer Science* 27, 2021-2054.
- Faouzi, M. A., Dine, T., Luyckx, M., Gressier, B., Goudaliez, F., Mallevais, M. L., Brunet, C., Cazin M., Cazin, J.C., 1994. Leaching of diethylhexyl phthalate from PVC bags into intravenous teniposide solution. *International Journal of Pharmaceutics*, 105(1), 89-93.
- Fayolle, B., Verdu, J., 2005. Vieillessement physique des matériaux polymères. *Techniques de l'Ingénieur*, COR108 V1, 1-15. **DOI:** 10.51257/a-v1-cor108.
- Fromentin, E., 2017. Lixiviation des polymères irradiés : caractérisation de la solution et complexation des actinides, thèse de doctorat. Université Pierre et Marie Curie, Paris, France, 576 pp.
- Gardette J. L., Gaume t S., Lemaire J., 1989. Photooxidation of poly(vinyl chloride). 1. A reexamination of the mechanism, *Macromolecules* 22, 2576-2581. **DOI:** 10.1021/ma00196a005.
- Gardette, J.-L., Lemaire, J., 1991. Photothermal and thermal oxidations of rigid, plasticized and pigmented poly(vinyl chloride). *Polymer Degradation and Stability*, 34, 135-167. DOI:

- 10.1016/0141-3910(91)90117-A.
- Gaylord, N.G., Adler, G., 1963. Radiation chemistry of polymeric systems high polymers, A. Chapiro, ed., interscience, New York, 1962, xvi + 712 pp. \$21.00 Journal of Polymer Science Part A: General Papers, 1, 2237-2237. **DOI:** 10.1002/pol.1963.100010646.
- George, G.A., Celina, M., Vassallo, A.M., Cole-Clarke, P.A., 1995. Real-time analysis of the thermal oxidation of polyolefins by FT-IR emission. Polymer Degradation and Stability, 48, 199-210. DOI: 10.1016/0141-3910(95)00035-K.
- Getoff, N., 1996. Radiation-induced degradation of water pollutants - State of the art. Radiation Physics and Chemistry 1996, 47, 581-593. **DOI:** 10.1016/0969-806X(95)00059-7.
- Getoff, N., 1996. Radiation-induced degradation of water pollutants - State of the art. Radiation Physics and Chemistry 1996, 47, 581-593. **DOI:** 10.1016/0969-806X(95)00059-7.
- Geyer, R., Jambeck, J.R., Law, K.L., 2017. Production, use, and fate of all plastics ever made. Science Advances 3, e1700782.
- Girois, S., Chabrol A., 2004. Stabilisation du PVC, Techniques de l'Ingénieur.
- Gulmine J.V., Janissek P.R., Heise H.M., Akcelrud L., 2003. Degradation profile of polyethylene after artificial accelerated weathering. Polymer Degradation and Stability 79, 385–397. **DOI:** 10.1016/S0141-3910(02)00338-5
- Gulmine, J.V., Janissek, P.R., Heise, H.M., Akcelrud, L., 2002. Polyethylene characterization by FTIR. Polymer Testing, 21, 557-563. DOI: 10.1016/S0142-9418(01)00124-6.
- Gumargalieva, K.Z., Ivanov, V.B., Zaikov, G.E., Moiseev, J.V., Pokholok, T.V., 1996. Problems of ageing and stabilization of poly(vinyl chloride). Polymer Degradation & Stability, 52, 73-79.
- Gupta, V.P., Pierre, L.E.S., 1979. Thermal Degradation of Poly (vinyl Chloride): Effect of Oxygen on the Thermal Degradation of Poly (vinyl Chloride) The Effect of Oxygen on the Rates of HCl Evolution and Spin. Journal of Polymer Science 17, 797-806.
- Hart, E.J., Thomas, J.K., Gordon, S., 1964. A Review of the Radiation Chemistry of Single-Carbon Compounds and Some Reactions of the Hydrated Electron in Aqueous Solution. Radiation Research Supplement, 4, 74-88. **DOI:** 10.2307/3583570.
- Hayon, E., 1968. Primary radicals in the radiation chemistry of water and aqueous solutions. Radiation chemistry of aqueous systems, 157-209.
- Hegazy, E. A., Seguchi, T., Machi, S., 1981. Radiation-induced oxidative degradation of poly(vinyl chloride). Journal of Applied Polymer Science, 26, 2947-2957. DOI: 10.1002/app.1981.070260911.
- Hirschler, M.M., 2005. Hydrogen chloride evolution from the heating of poly(vinyl chloride) compounds. Fire and Materials 29, 367-382.
- Hjertberg, T. and Söivik, E.M., 1978. The influence of HCl on the thermal degradation of poly(vinyl chloride). Journal of Applied Polymer Science, 22, 2415-2426. **DOI:** 10.1002/app.1978.070220902.

- Hounsham, I.D., Titow, W. V., 1984. Fillers in PVC, Elsevier Ed., PVC Technology, New-York.
- Kacarevic-Popovic, Z., Kostoski, D., Novakovic, L., Miljevic, N., Secerov, B., 2004. Influence of the irradiation conditions on the effect of radiation on polyethylene. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 69, 1029-1041. **DOI:** 10.2298/JSC0412029K.
- Kastner, J., G. Cooper, D., Milan, M., Dodd, P., Yargeau, V., 2012. Aqueous leaching of di-2-ethylhexyl phthalate and “green” plasticizers from poly(vinyl chloride). *Science of the total environnement* 432, 357- 364
- Kevy, S.V., Jacobson, M.S., 1982. Hepatic Effects of a Phthalate Ester Plasticizer Leached from Poly(vinyl Chloride) Blood Bags Following Transfusion. *Journal of Environmental Health Perspectives* 45, 57-64.
- Khelidj, N., Colin, X., Audouin, L., Verdu, J., Monchy-Leroy, C., Prunier, V., 2006. Oxidation of polyethylene under irradiation at low temperature and low dose rate. Part I. The case of "pure" radiochemical initiation. *Polymer Degradation and Stability*, 91, 1593–1597. **DOI:** 10.1016/j.polymdegradstab.2005.09.011.
- Khelidj, N., Colin, X., Audouin, L., Verdu, J., Monchy-Leroy, C., Prunier, V., 2006. Oxidation of polyethylene under irradiation at low temperature and low dose rate. Part II. Low temperature thermal oxidation. *Polymer Degradation and Stability*, 91, 1598–1605. **DOI:** 10.1016/j.polymdegradstab.2005.09.012.
- Kim, J. H., Kim, S.H., Lee, C.H., Nah, J.W., Hahn, A., 2003. DEHP migration behavior from excessively plasticized PVC sheets. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 24(3), 345-349.
- Kim, J.H., Kim, S. H., Lee, C.H., Nah, J.W., 2003. DEHP Migration Behavior from Excessively Plasticized PVC Sheets. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 24, 345-349. **DOI:** 10.5012/BKCS.2003.24.3.345.
- Kong, C.S., Yoon, G.H., Khang, G., Rhee, J. M., Lee, H.B., 2002. Stabilization of nontoxic PVC formulation for gamma irradiation sterilization, II. Effect of antioxidants. *Bio-Medical Materials and Engineering* 2002, 12, 211-224.
- Krauskopf, L. G., 1973. Studies on the toxicity of phthalates via ingestion. *Environmental Health Perspectives*, 3, 61-72. **DOI:** [10.1289/ehp.730361](https://doi.org/10.1289/ehp.730361).
- Krylova, S.V., Ovckinnikov, Y.V., Kulikova, A.Y., Pavlinov, L.I., Litvinov, N.I., LYuTovA, T.M., 1979. Effect of plasticizers on the behaviour of polyvinyl chloride in V-irradiation 9.
- L. Audouin, X. Colin, B. Fayolle, E. Richaud, J. Verdu, 2012. *Polymères en ambiance nucléaire comportement à long terme*, 158 pp.
- Labeed, V., Obeid, H., Ressayre, K., 2013. Effect of Relative Humidity and Temperature on PVC Degradation under Gamma Irradiation: Evolution of HCl Production Yields. *Radiation Physics and Chemistry*, 84, 26-29. **DOI:** 10.1016/j.radphyschem.2012.06.052.
- Lamoureux, C., Cochin, F., 2012. Study of Long Term Behavior of Intermediate Level Long Lived

- Waste Packages: An Overview of the R&D Approach and Results. *Procedia Chemistry* 7, 559-566.
- Lawton, E.J., Balwit, J.S., 1961. Electron paramagnetic resonance study of irradiated chloride. *Journal of Physical Chemistry*, 65, 815-822. DOI: 10.1021/j100823a026.
- Lawton, E.J., Balwit, J.S., 1961. Electron paramagnetic resonance study of irradiated chloride. *Journal of Physical Chemistry*, 65, 815-822. DOI: 10.1021/j100823a026.
- Le Caër, S., 2011. Water Radiolysis: Influence of Oxide Surfaces on H₂ Production under Ionizing Radiation. *Water*, 3, 235-253. DOI: 10.3390/w3010235.
- Leadbitter, J., Day, J.A., Ryan, J.L., 1994. *Lubricants*, Rapra Technology Limited Ed., PVC: Compounds, Processing and Applications, Shawbury, 154 pp.
- Legendre, B., Guillot, F., Pellerin, F., 1983. Quality control of plastified vinyl polychlorure submitted to irradiation, using thermic procedures. *Annales Pharmaceutiques Françaises*, 41, 367-371.
- Lerke, I., Szymański, W., 1977. Radiation yield of hydrogen chloride in gamma-irradiated poly(vinyl chloride) stabilized by epoxy compounds. *Journal of Applied Polymer Science*, 21, 2067-2075. DOI: 10.1002/app.1977.070210806.
- Lerke, I., Szymański, W., 1983. Stabilization of gamma-irradiated poly(vinyl chloride) by epoxy compounds. II. Production of hydroperoxides in gamma-irradiated PVC-stabilizer mixtures. *Journal of Applied Polymer Science*, 28, 513-518. DOI: 10.1002/app.1983.070280207.
- Li, C., Xu, J., Chen, D., Xiao, Y., 2016. Detection of phthalates migration from disposable tablewares to drinking water using hexafluoroisopropanol-induced cationic surfactant coacervate extraction. *Journal of Pharmaceutical Analysis*, 6, 292–299. DOI: 10.1016/j.jpha.2016.04.002
- Loff, S., Kabs, F., Subotic, U., Schaible, T., Reinecke, F., Langbein, M., 2002. Kinetics of diethylhexyl-phthalate extraction from polyvinylchloride-infusion lines. *Journal of Parental and Enteral Nutrition*, 26(5), 305-309.
- Loff, S., Kabs, F., Subotic, U., Schaible, T., Reinecke, F., Langbein, M., 2002. Kinetics of diethylhexyl-phthalate extraction From polyvinylchloride-infusion lines. *Journal of Parental and Enteral Nutrition*, 26, 305-309. DOI: 10.1177/0148607102026005305.
- Lu, L., Kumagai, S., Kameda, T., Luo, L., Yoshioka, T., 2019. Degradation of PVC waste into a flexible polymer by chemical modification using DINP moieties. *RSC Advances*, 9, 28870–28875. DOI: 10.1039/C9RA05081G
- Maléchaux, A., Colombani, J., Amat, S., Marque, S.R.A., Dupuy, N., 2021. Influence of gamma irradiation on electric cables models: study of additive effects by mid-infrared spectroscopy. *Polymers*, 13, 1451. DOI: 10.3390/polym13091451.
- Marceneiro, S., Alves, R., Lobo, I., Dias, I., Pinho, E., M.A. Dias, A., G. Rasteiro, M., Herminio C. C. de Sousa, 2018. Effects of poly(vinyl chloride) morphological properties on the rheology/aging of plastisols and on the thermal/leaching properties of films formulated using

- non-conventional plasticizers. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 57(5), 1454-1467.
- Mark, J.E., 1999. *Polymer Data Handbook*. Oxford University Press, New York.
- Marongiu, A., Faravelli, T., Bozzano, G., Dente, M., Ranzi, E., 2003. Thermal degradation of poly(vinyl chloride). *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 70, 519-553. DOI: 10.1016/S0165-2370(03)00024-X.
- Marturano, V., Cerruti, P., Ambrogi, V., 2017. Polymer additives. *Physical Sciences Reviews*, 2, 20160130. DOI: 10.1515/psr-2016-0130.
- Matsui, T., Takano, T., Takayama, S., Ito, M., Narisawa, I., 2002. Degradation of crosslinked polyethylene in water by gamma-irradiation. *Radiation Physics and Chemistry*, 63, 193-200. DOI: 10.1016/S0969-806X(01)00229-8.
- Matsui, T., Takano, T., Takayama, S., Ito, M., Narisawa, I., 2002. Degradation of crosslinked polyethylene in water by gamma-irradiation. *Radiation Physics and Chemistry*, 63, 193-200. DOI: 10.1016/S0969-806X(01)00229-8.
- McCaig, M.S., Paul, D.R., 1999. Effect of UV crosslinking and physical aging on the gas permeability of thin glassy polyarylate films. *Polymer*, 40, 7209-7225. DOI: 10.1016/S0032-3861(99)00125-1.
- Mendizabal, E., Cruz, L., Jasso, C. F., Burillo, G., Dakin, V. I., 1996. Radiation crosslinking of highly plasticized PVC. *Radiation Physics and Chemistry*, 47, 305-309. DOI: 10.1016/0969-806X(94)00183-K.
- Mersiowsky, I., 2002a. Fate of PVC polymer, plasticizers, and stabilizers in landfilled waste. *Journal of Vinyl and Additive Technology* 8, 36-44.
- Mersiowsky, I., 2002b. Long-term fate of PVC products and their additives in landfills. *Progress in Polymer Science* 27, 2227-2277.
- Mersiowsky, I.; Weller M.; Ejlertsson J., 2001. Fate of plasticised PVC products under landfill conditions: A laboratory-scale landfill simulation reactor study. *Water Research* 35, 3063-3070.
- Miller, A.A., 1959. Radiation Chemistry of Polyvinyl Chloride. *Journal of Physical Chemistry*, 63, 1755-1759. DOI: 10.1021/j150580a045.
- Mkacher, I., 2012. Vieillessement thermique des gaines PE et PVC de câbles électriques, thèse de doctorat. École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, France, 226 pp.
- Moss, S., Zweifel, H., 1989. Degradation and stabilization of high density polyethylene during multiple extrusions. *Polymer degradation and stability* 25, 217- 245.
- Murphy, J., 2001. *Additives for Plastics Handbook*.
- Ohnishi, S., Sugimoto, S., Nitta, I., 1963. Electron spin resonance study of radiation oxidation of polymers. IIIA. Results for Polyethylene and Some General Remarks*. *Journal of Polymer Science Part A*: 1, 605-623. DOI: 10.1002/pol.1963.100010204.

- Ohnishi, S.-I., Sugimoto, S.-I., Nitta, I., 1963. Electron Spin Resonance Study of Radiation Oxidation of Polymers. IIIB. Polypropylene and Poly(Vinyl Chloride). *Journal of Polymer Science Part A: General Papers*, 1, 625-637. DOI: 10.1002/pol.1963.100010205.
- Onozuka, M., Asahina, M., 1969. On the Dehydrochlorination and the Stabilization of Polyvinyl Chloride. *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews* 3, 235-280.
- Palma, G., Carenza, M., 1970. Degradation of Poly(Vinyl Chloride). I. Kinetics of Thermal and Radiation-Induced Dehydrochlorination Reactions at Low Temperatures. *Journal of Applied Polymer Science* 14, 1737-1754. DOI: <https://doi.org/10.1002/app.1970.070140708>.
- Paluselli, A., Fauvelle, V., Galgani, F., Sempéré, R., 2019. Phthalate Release from Plastic Fragments and Degradation in Seawater. *Environmental Science & Technology* 53, 166-175.
- Partridge, R.H., 1970a. Electron trapping and hydrogen-atom reactions in irradiated polyethylene. *The Journal of Chemical Physics* 52, 1277-1285. DOI: 10.1063/1.1673126.
- Partridge, R.H., 1970b. Excitation energy transfer in alkanes. II. Experimental demonstration. *The Journal of Chemical Physics*, 52, 2491-2500. DOI: 10.1063/1.1673333.
- Phillips, R. W., Phillips, Roger Winston, 1969. Photolysis of condensed allyl chloride. *Journal of the American Chemical Society*, 91, 3418-3423. DOI: 10.1021/ja01041a003.
- Plastics Europe, 2022. *Plastics - the Facts 2022*.
- PlasticsEurope, 2017. *Plastics – the Facts 2017*
- Rabek, J.F., 1995. *Polymer photodegradation — mechanisms and experimental methods*. Polymer photodegradation, Chapman & Hall, London. DOI: 10.1007/978-94-011-1274-1.
- Rakita, P.E., Fouré, M., 1984. Gamma radiation stabilization of PVC. *Journal of Vinyl Technology*, 6, 73-76. DOI: 10.1002/vnl.730060206.
- Raymonda, J.W., Simpson, W.T., 1967. Experimental and theoretical study of sigma-bond electronic transitions in alkanes. *The Journal of Chemical Physics* 47, 430-448. DOI: 10.1063/1.1711913.
- Regueiro, J., Breidbach, A., Wenzl, T., 2015. Derivatization of bisphenol A and its analogues with pyridine-3-sulfonyl chloride: multivariate optimization and fragmentation patterns by liquid chromatography/Orbitrap mass spectrometry. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 29, 1473–1484. DOI: 10.1002/rcm.7242.
- Reich, L., Stivala, S., 1969. *Autoxidation of hydrocarbons and polyolefins*, New York, Marcel Dekker, 527 pp.
- Rivaton, A., Cambon, S., Gardette, J.-L., 2004. Radiochemical aging of ethylene-propylene-diene monomer elastomers. I. Mechanism of degradation under inert atmosphere. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 42, 1239-1248. DOI: 10.1002/pola.11095.
- Rivaton, A., Cambon, S., Gardette, J.-L., 2005a. Radiochemical ageing of EPDM elastomers.: 2. Identification and quantification of chemical changes in EPDM and EPR films γ -irradiated under oxygen atmosphere. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B:*

- Beam Interactions with Materials and Atoms 227, 343–356. **DOI:** 10.1016/j.nimb.2004.09.008.
- Rivaton, A., Cambon, S., Gardette, J.-L., 2005b. Radiochemical ageing of EPDM elastomers. 3. Mechanism of radiooxidation. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 227, 357-368. **DOI:** 10.1016/j.nimb.2004.09.009.
- Royaux, A., 2017. Compréhension des mécanismes de perte de plastifiant et d'exsudation des PVC plastifiés, thèse de doctorat. Université Paris-Seine, Paris, 206 pp.
- Royer, S.J., Ferrón, S., Wilson, S.T., Karl, D.M., 2018. Production of methane and ethylene from plastic in the environment. PLoS One, 13, e0200574. DOI: 10.1371/journal.pone.0200574.
- Russell, G.A., 1957. Deuterium-isotope Effects in the Autoxidation of Alkyl Hydrocarbons. Mechanism of the Interaction of Peroxy Radicals¹. Journal of the American Chemical Society, 79, 3871–3877. DOI : 10.1021/ja01571a068.
- Saillenfait, A., Laudet, A., 2005. Phtalates. EMC - Toxicologie-Pathologie, 2, 1-13. **DOI:** 10.1016/S1155-1925(05)39195-6.
- Salovey, R., Gebauer, R.C., 1972. Chain Scission during the Irradiation of Poly(Vinyl Chloride). Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry, 10, 1533-1537. DOI: 10.1002/pol.1972.150100521.
- Salovey, R., Luongo, J.P., 1970. Radiolysis of poly(vinyl chloride). Journal of Polymer Science (A1), 8, 209-214. DOI: 10.1002/pol.1970.150080119.
- Saunois, M., Bousquet, P., Poulter, B., Peregon, A., Ciais, P., Canadell, J.G., Dlugokencky, E.J., Etiope, G., Bastviken, D., Houweling, S., Janssens-Maenhout, G., Tubiello, F.N., Castaldi, S., Jackson, R.B., Alexe, M., Arora, V.K., Beerling, D.J., Bergamaschi, P., Blake, D.R., et al., 2016. The global methane budget 2000–2012. Earth System Science Data, 8, 697–751. **DOI:** 10.5194/essd-8-697-2016
- Seguchi, T., Hashimoto, S., Kawakami, W., Kuriyama, I., 1981. Radiation induced oxidative degradation of polymers—I: Oxidation region in polymer films irradiated in oxygen under pressure. Radiation Physics and Chemistry, 17, 195–201. DOI: 10.1016/0146-5724(81)90331-9.
- Seguchi, T., Hayakawa, N., Tamura, N., Katsumura, Y., Tabata, Y., 1988. Radiation effects of paraffins as polymer model compounds – I. Evolved gas analysis. International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part C. Radiation Physics and Chemistry 32, 753-760. **DOI:** 10.1016/1359-0197(88)90164-6.
- Shin, S. M., Jeon, H. S., Kim, Y. H., Yoshioka, T., Okuwaki, A., 2002. Polymer Degradation and Stability, 78, 511-517.
- Spadaro, G., Alessi, S., Dispenza, C., 2017. Ionizing radiation-induced crosslinking and degradation of polymers, Chapter 7, 16pp.

- Spinks, J.W.T., Woods, R.J., 1990. An introduction to radiation chemistry. United States: John Wiley and Sons Inc, 22.
- Stevens, G.C., Clarke, R.M., Hart, E.J., 1972. Radiolysis of Aqueous Methane Solutions. *The Journal of Physical Chemistry*, 76, 3863-3867. **DOI:** [10.1021/j100669a032](https://doi.org/10.1021/j100669a032).
- Stuart, B. (2004). *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. John Wiley & Sons.
- Suljovrujić, E., Kostoski, D., Dojčilović J., 2001. Charge trapping in gamma irradiated low-density polyethylene. *Polymer Degradation and Stability*, 74, 167-170. **DOI:** [10.1016/S0141-3910\(01\)00150-1](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(01)00150-1).
- Summers, J.W., E.B., 1991. Rabinovitch, The effects of polyvinyl chloride hierarchical structure on processing and properties. *Journal of Vinyl Technology* 13, 54-59
- Szymanski, W., Lerke, I., Smietanska, G., 1974. Investigations on the radiation stability increase of poly(vinyl chloride). I. Radiation yield of hydrogen chloride in pure poly(vinyl chlorides) irradiated by γ -60Co. *Nukleonika* 19, 323-328.
- Tabb, D.L., Koenig, J.L., 1975. Fourier Transform Infrared Study of Plasticized and Unplasticized Poly(vinyl chloride). *Macromolecules*, 8, 929-934. **DOI:** [10.1021/ma60048a043](https://doi.org/10.1021/ma60048a043).
- Tagawa, S., Hayashi, N., Yoshida, Y., Washio, M., Tabata, Y., 1989. Pulse radiolysis studies on liquid alkanes and related polymers. *International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part C. Radiation Physics and Chemistry* 34, 503-511. **DOI:** [10.1016/1359-0197\(89\)90053-2](https://doi.org/10.1016/1359-0197(89)90053-2).
- Teuten, E., Saquing, J., Knappe, D., Barlaz, M., Jonsson, S., Björn, A., Rowland, S., Thompson, R., Galloway, T., Yamashita, R., Ochi, D., Watanuki, Y., Moore, C., Viet, P., Tana, T., Prudente, M., Boonyatumanond, R., Zakaria, M., Akkhavong, K., Takada, H., 2009. Transport and release of chemicals from plastic to the environment and to wildlife. *Philosophical transactions of the Royal Society of London. Series B, Biological sciences* 364, 2027-2045.
- Torikai, A., Takeuchi, A., Fueki, K., 1986. The effect of temperature on the photodegradation of polystyrene. *Polymer Degradation and Stability* 14, 367-375. **DOI:** [10.1016/0141-3910\(86\)90040-6](https://doi.org/10.1016/0141-3910(86)90040-6).
- Torres-García, J.L., Ahuactzin-Pérez, M., Fernández, F.J., Cortés-Espinosa, D.V., 2022. Bisphenol A in the environment and recent advances in biodegradation by fungi. *Chemosphere*, 303, 134940. **DOI:** [10.1016/j.chemosphere.2022.134940](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.134940).
- Tran van, H. and A. Guyot, 1991. Polaron mechanism in the thermal degradation of poly(vinyl chloride). *Polymer Degradation and Stability* 32, 93-103.
- Tran, V.H., et al., 1992. Poly(vinyl chloride) dehydrochlorination via the polaron mechanism. *C* 37, 209-216.
- Ungar, G., 1981. Radiation effects in polyethylene and n-alkanes. *Journal of Materials Science* 16, 2635-2656. **DOI:** [10.1007/BF00552946](https://doi.org/10.1007/BF00552946).

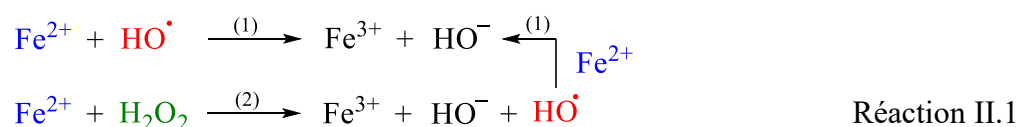
- Unmüßig, B., Althoff, J., Schmid, L., Wilson, S., Lévi-Alvarez, D., 2020. Plastic Atlas 2020: Facts and Figures about the World of Synthetic Polymers. Heinrich Böll foundation.
- Venkataramanan, R., Burckart, G.J., Ptachinski, R.J., Blaha, R., Logue, L.W., Bahnson, A., Giam, C.S., Brady, J.E., 1986. Leaching of diethylhexyl phthalate from polyvinyl chloride bags Into Intravenous cyclosporine solution, *Journal of Hospital Pharmacy*, 43(11), 2-2800.
- Verney, V., 2011. Rhéologie, oxydation et vieillissement des polymères. *Rhéologie*, 20, 1-6.
- Vinhas, G. M., Maior, R. M. S., Almeida, Y. M. B. D., 2004. Radiolytic degradation and stabilization of poly(vinyl chloride). *Polymer Degradation and Stability* 83, 429-433. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2003.08.005.
- Wang, Q., Nagy, S., 1999. Improving γ -Radiation Stability of PVC-a Review. *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 5, 4-11. DOI: 10.1002/vnl.10300.
- Wang, Q., Nagy, S., 1999. Improving γ -Radiation Stability of PVC-a Review. *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 5, 4-11. DOI: 10.1002/vnl.10300.
- Williams, G.E., Gerrard, D.L., 1983. An investigation of some aspects of the photodegradation of plasticized PVC. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 21, 1491-1504. DOI: [10.1002/pol.1983.170210521](https://doi.org/10.1002/pol.1983.170210521).
- Winkler, D.E., 1959. Mechanism of polyvinyl chloride degradation and stabilization. *Journal of Polymer Science*, 35, 3-16. DOI:10.1002/pol.1959.120351280
- Wypych, G., H., 2008. PVC degradation and stabilization. 2nd ed., Toronto, Canada: ChemTech Publishing, 500pp.
- Wypych, J., Polyvinyl chloride degradation. 1985, Amsterdam, New York: Elsevier.
- Yamamoto T., Yasuhara, A., 1999. Quantities of Bisphenol from plastic waste samples. *Chemosphere* 38, 2569-2576.
- Yamamoto, T., Yasuhara, A., Shiraishi, H., Nakasugi, O., 2001. Bisphenol A in hazardous waste landfill leachates. *Chemosphere*, 42, 415-418. DOI: 10.1016/s0045-6535(00)00079-5.
- Allen, D.W., Leathard, D.A., Smith, C., McGuinness, J.D., 1987. Effects of gamma-irradiation on hindered phenol antioxidants in poly(vinyl chloride) and polyolefins. *Chemistry and Industry*, 198-199.
- Yue, L., Shui, M., & Xu, Z. (2001). THE INFRA-RED AND RAMAN SPECTRA OF ULTRA-FINE CALCITE. *Spectroscopy Letters*, 34(6), 793–802. <https://doi.org/10.1081/SL-100107901>.
- Zahran, A.H., Hegazy, E.A., Ezz Eldin, F.M., 1985. Radiation effects on poly (vinyl chloride)—I. gas evolution and physical properties of rigid PVC films. *Radiation Physics and Chemistry* (1977), 26, 25-32. DOI: 10.1016/0146-5724(85)90028-7.
- Zahran, A.H., Hegazy, E.A., Ezz Eldin, F.M., 1985. Radiation effects on poly (vinyl chloride)—I. gas evolution and physical properties of rigid PVC films. *Radiation Physics and Chemistry* (1977), 26, 25-32. DOI: 10.1016/0146-5724(85)90028-7.
- Zhu, H.M., Jiang, X.G., Yan, J.H., Chi, Y., Cen, K.F., 2008. TG-FTIR analysis of PVC thermal degradation and HCl removal. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 82, 1-9.

Zolotova, N., Kosyreva, A., Dzhililova, D., Fokichev, N., Makarova, O., 2022. Harmful effects of the microplastic pollution on animal health: a literature review. PeerJ, 10, e13503. DOI : 10.7717/peerj.13503.

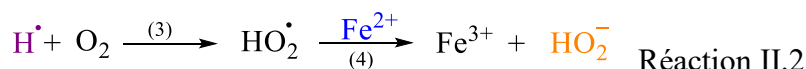
Annexes

Annexe 1 : Compréhension du mécanisme réactionnel – Calcul du rendement radiolytique

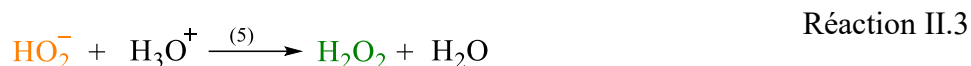
L'irradiation de cette solution engendre la génération des espèces radiolytiques oxydantes et réductrices : $\text{HO}^\bullet$, H_2O_2 , $\text{H}^\bullet$ et é_{hyd} . La molécule de fer ferreux Fe^{2+} présente dans la solution, va subir une oxydation directe en réagissant avec deux espèces distinctes : le radical hydroxyle $\text{HO}^\bullet$ (Voie 1) et le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 (Voie 2). Il faut noter qu'au niveau de la voie 2, la réaction d'oxydation de Fe^{2+} génère l'ion ferrique Fe^{3+} , l'hydroxyde OH^- , et le radical hydroxyle $\text{HO}^\bullet$. Ce dernier, une fois formé, réagit à son tour avec les ions Fe^{2+} suivant la voie 1. Par conséquent, le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 est capable d'oxyder deux molécules de Fe^{2+} (voie 2+1).



En présence d'oxygène, le radical hydrogène $\text{H}^\bullet$ se convertit en radical perhydroxyle $^\bullet\text{HO}_2$ qui peut aussi jouer le rôle d'un oxydant de la molécule Fe^{2+} via la réaction II.2.



L'anion HO_2^- formé est instable en milieu acide et se transforme rapidement en peroxyde d'hydrogène via la réaction X. La formation de H_2O_2 entraîne alors une double oxydation du Fe^{2+} suivant la réaction X. Par suite, le radical perhydroxyle peut oxyder 3 molécules de Fe^{2+} (voie 4 $\rightarrow$ 5 $\rightarrow$ 2 $\rightarrow$ 1).



Finalement, étant donné que le pH de la solution est inférieur au pK_a de l'électron hydraté ($\text{pK}_a \text{ é}_{\text{hyd}} = 9,6$), ce dernier sera capté par les protons et se transforme en radical $\text{H}^\bullet$ (réaction II.4). Ce dernier est également capable d'oxyder trois molécules de Fe^{2+} (voie 3 $\rightarrow$ 4 $\rightarrow$ 5 $\rightarrow$ 2 $\rightarrow$ 1).



En conclusion, le bilan de toutes ces réactions conduit au rendement radiolytique de formation de l'ion ferrique Fe^{3+} énoncé par l'équation suivante :

$$G(\text{Fe}^{3+}) = G(\text{HO}^\bullet) + 2 G(\text{H}_2\text{O}_2) + 3 [G(^\bullet\text{HO}_2) + G(\text{H}^\bullet) + G(\text{é}_{\text{hyd}})]$$

Annexe 2 : Calcul de débit de dose

• Calcul de débit de dose

Après l'irradiation, une analyse UV-visible a été effectuée sur chaque échantillon considérant comme blanc, une solution de Fricke non irradié. Ce contrôle permet de calculer la quantité de Fe^{2+} oxydé en l'absence d'irradiation et la soustraire de la quantité de Fe^{3+} formée après irradiation. Une absorbance du pic à 304 nm a été bien détectée et met en évidence la formation d'anion ferrique Fe^{3+} . Le suivi spectrophotométrique de la solution de Fricke a été réalisée pour les 18 positions à plusieurs pas de temps (10 min, 20 min, 40 min et 50 min).

La dose chimique (DC) se calcule à partir de la concentration en ions ferriques $[\text{Fe}^{3+}]$ suivant l'équation suivante :

$$DC = \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{G(\text{Fe}^{3+})} \quad \text{avec} \quad [\text{Fe}^{3+}] = \frac{\text{Abs}}{\epsilon \text{ Fricke}} \quad \text{Soit} \quad DC = \frac{\text{Abs}}{G(\text{Fe}^{3+}) * \epsilon \text{ Fricke}}$$

Avec

Abs : Absorbance

$G(\text{Fe}^{3+}) ({}^{137}\text{Cs}(\gamma)) = 1,59 \cdot 10^{-6}$ (Spinks et Woods, 1990)

$\epsilon \text{ Fricke} = 2161 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$

Un ajustement linéaire de ces données expérimentales est réalisé afin de connaître les pentes des droites. A partir de ces pentes, le débit de dose de chaque position est alors déduit. La courbe représentative de la dose chimique en fonction du temps de l'échantillon N°6 est présentée ci-dessous comme exemple. Il faut noter que le calcul des débits de dose a été fait qu'une seule fois en raison de la courte durée de lancement d'expérimentation (deux semaines).

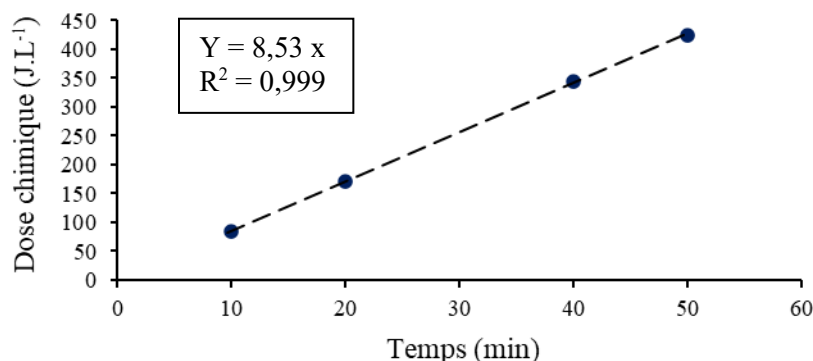


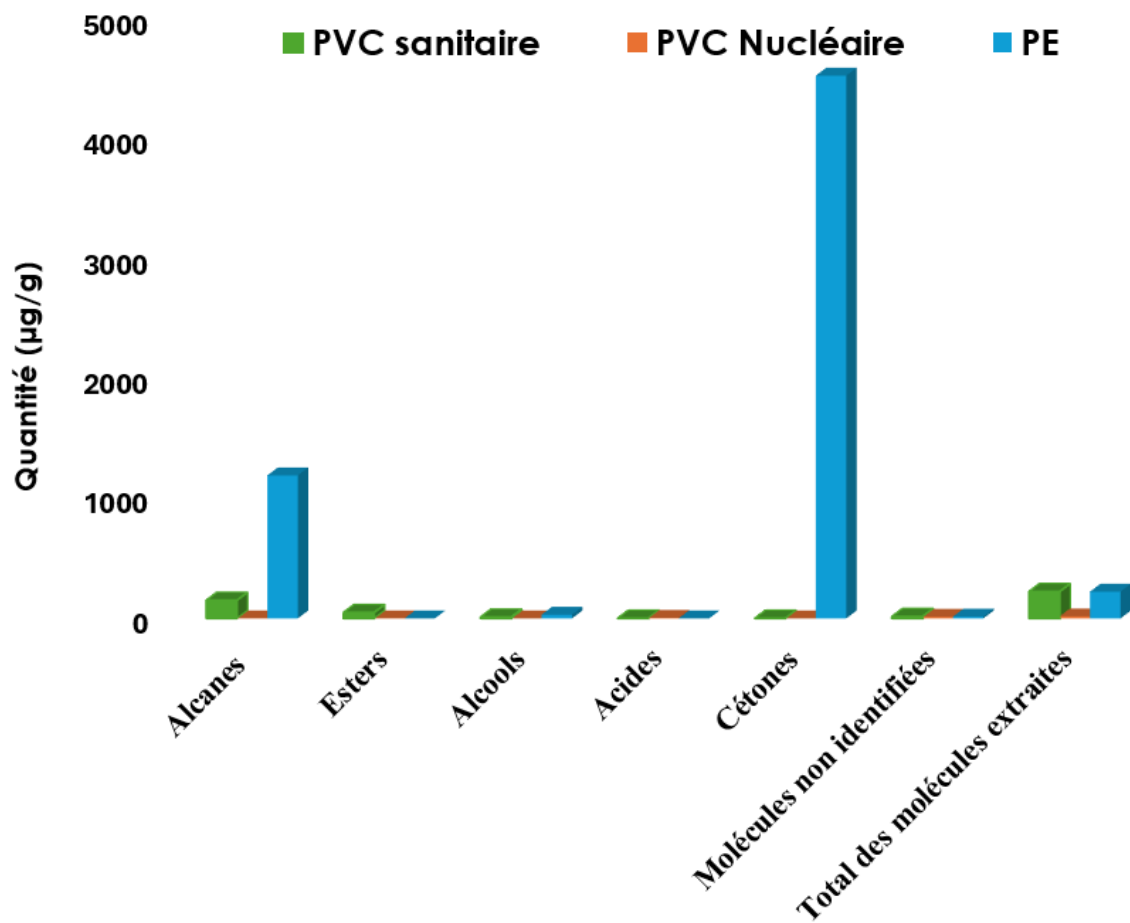
Figure A.1 : La dose chimique exprimé en J.L⁻¹ en fonction du temps (min) (position 6)

Annexe 3 : Tableau des paramètres de la transition de surveillance des réactions multiples avec les ions précurseurs et produits, l'énergie de collision et la lentille RF

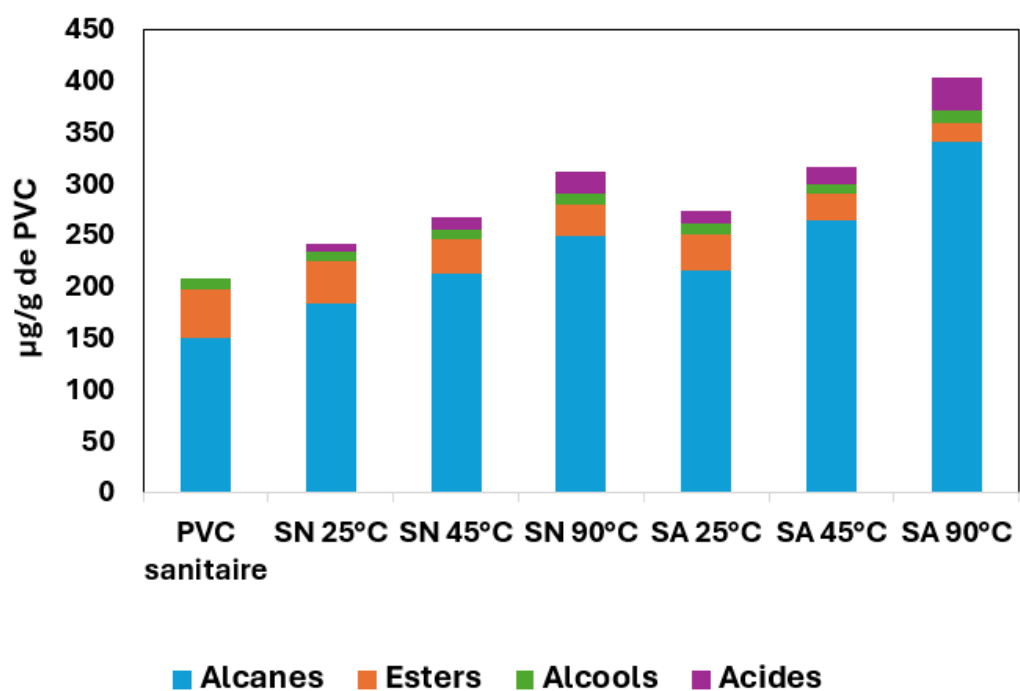
Tableau A.1: Paramètres de la transition de surveillance des réactions multiples avec les ions précurseurs et produits, l'énergie de collision et la lentille RF.

Molécule	T _r (min)	Précurseur (m/z)	Produit (m/z)	Energie de collision (V)	RF Lens (V)
Malonic acid	1.00	103.139	41.444	23	30
		103.139	59.333	10	30
Acetic acid		59.322	41.472	10	30
Succinic acid	1.00	117.048	73.208	10	30
		117.048	99.111	10	30
Chloroacetic acid	-	93.2	93.2	10	30
Glutaric acid	-	131.048	87.151	10	30
		131.048	113.111	10	30
Dichloroacetic acid	2.53	128.839	37.502	10	30
		128.839	85.502	12	30
Adipic acid	2.60	145.078	83.208	10	47
		145.078	101.329	12	47
Phthalic acid	4.40	165.17	77.083	12.5	30
		165.17	121.361	14	30
Pimelic acid	3.86	159.048	95.222	17	30
		159.048	97.169	10	30

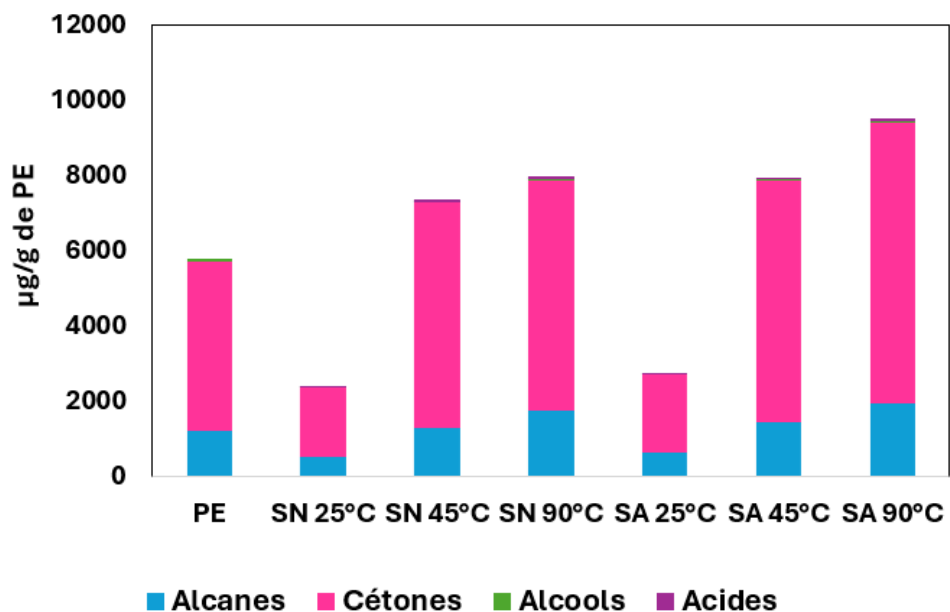
Annexe 4 : Distribution des familles chimiques extraites du PVC sanitaire, nucléaire et PE



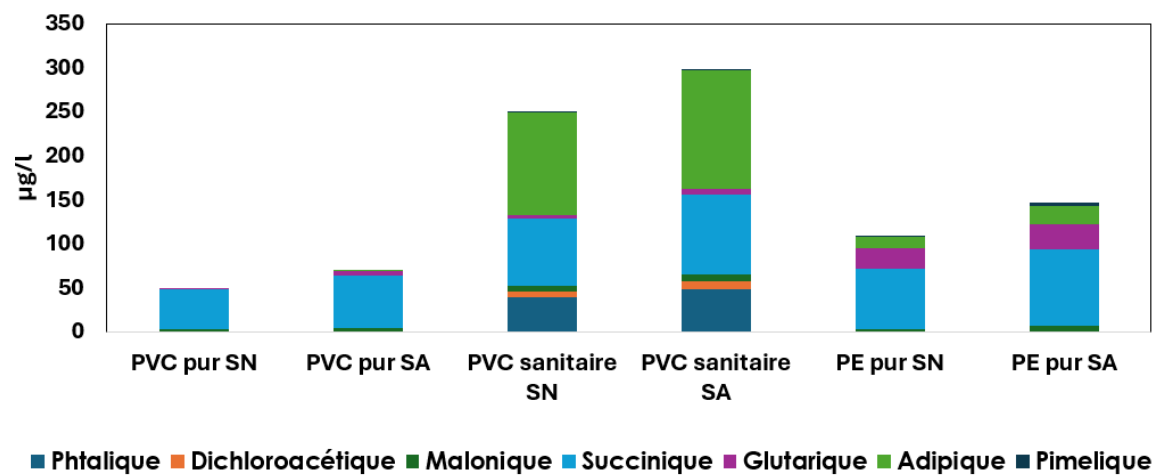
Annexe 5 : La distribution des familles chimiques identifiées dans l'extrait du PVC sanitaire après hydrolyse en solution alcaline (SA) et solution neutre (SN)



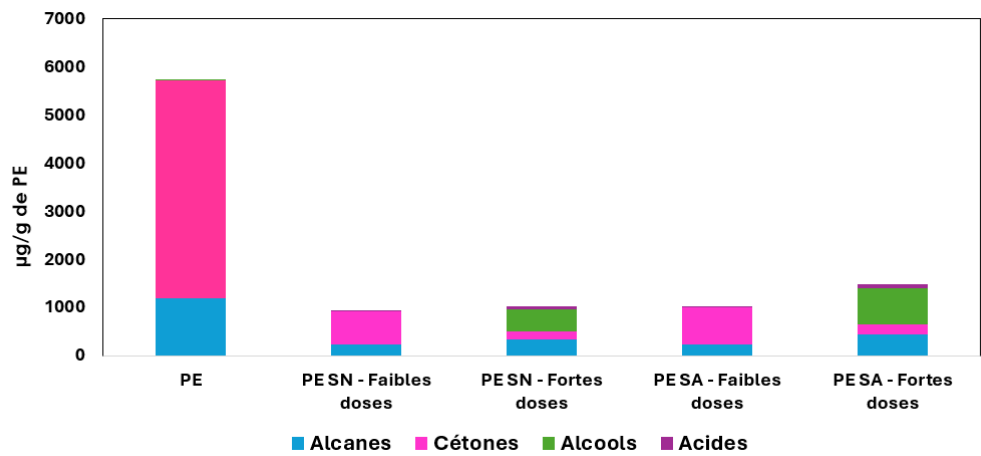
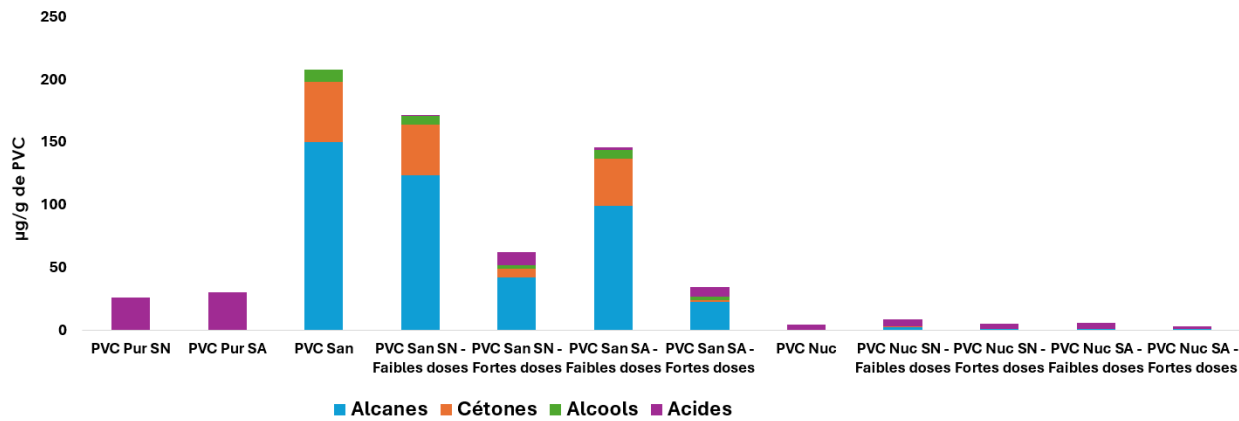
Annexe 6 : Distribution des familles chimiques extraites du PE après hydrolyse en solution neutre (SN) et en solution alcaline (SA)



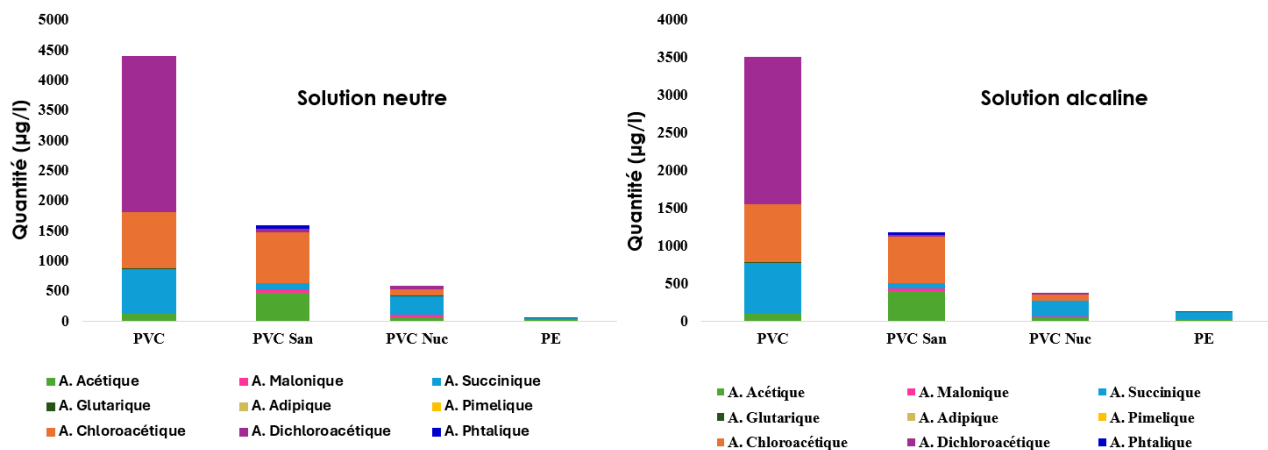
Annexe 7 : Concentrations d'acides détectées à 90°C après hydrolyse



Annexe 8 : Distribution des familles chimiques extraites du PVC et du PE après une radiolyse en solution



Annexe 9 : Concentrations d'acides détectées en solution neutre et alcaline après radiolyse



Hela BEN ZEINEB

Dégradation chimique des plastiques dans l'environnement et en contexte de stockage de déchets radioactifs

Résumé :

Cette thèse s'intéresse à la dégradation du polyéthylène (PE) et du chlorure de polyvinyle rigide (PVC), deux plastiques très présents dans notre quotidien, mais également dans les déchets de moyenne activité à vie longue du stockage nucléaire. Lorsque ces matériaux vieillissent ou sont soumis à l'irradiation, qu'elle soit naturelle (UV) ou provenant de rayons ionisants (rayonnement γ), ils peuvent libérer des gaz et des produits solubles dans l'eau, capables d'interagir avec des éléments métalliques ou radioactifs, notamment en les complexant, ce qui les rendraient plus solubles et susceptible d'être entraîné dans l'environnement. Aussi, comprendre ces mécanismes de transformation est essentiel pour évaluer leur impact non seulement sur l'environnement, mais aussi pour la sécurité des sites de stockage.

Ainsi, l'objectif de ce travail est de caractériser les produits libérés et de mieux comprendre les mécanismes chimiques de dégradation du PE et du PVC rigide en contexte de stockage nucléaire, lorsque ces polymères sont exposés à des rayonnements en présence, ou non de solutions aqueuses. La bibliographie a montré que, si la formation de gaz et la migration de certains additifs sont bien documentées, la majorité des produits hydrosolubles potentiellement formés reste peu étudiée, surtout lorsque l'irradiation est suivie d'une hydrolyse.

Des expériences d'irradiation, en présence, ou non, d'eau ont été menées sur différents types de PVC (pur, sanitaire et utilisé dans des laboratoires de l'industrie nucléaire) et sur du PE, en faisant varier le pH des solutions, la température et la dose d'irradiation. Les analyses infrarouges et chromatographiques (GC-MS) ont révélé la formation de nouveaux groupes chimiques, tels que carbonyles, alcools, acides et esters, ainsi que la rupture partielle des chaînes polymériques. Le PVC se dégrade rapidement par déshydrochloruration, libérant des ions chlorure et de l'acide chlorhydrique qui se solubilise rapidement dans les solutions aqueuses, tandis que le PE se dégrade plus lentement, par oxydation progressive et formation de radicaux libres. La production de gaz, notamment d'hydrogène et de dioxyde de carbone, dépend du polymère et du pH du milieu. Enfin, la combinaison de l'irradiation et de l'hydrolyse a montré un effet amplificateur : l'irradiation préalable favorise la rupture des chaînes et la libération de produits hydrosolubles, augmentant le carbone organique dissous et la réactivité des fragments libérés.

Dans l'ensemble, ce travail met en lumière la complexité des mécanismes de dégradation du PE et du PVC rigide, et apporte des éléments nouveaux pour comprendre la formation de produits solubles et gazeux. Ces résultats offrent une meilleure compréhension du comportement de ces plastiques dans les environnements naturels et dans les sites de stockage des déchets nucléaires.

Mots clés : Dégradation, Hydrolyse, Radiolyse et Plastiques.

Chemical degradation of plastics in the environment and in the context of radioactive waste storage

Summary :

This thesis focuses on the degradation of polyethylene (PE) and rigid polyvinyl chloride (PVC), two plastics widely used in daily life and in industry and present in intermediate-level long-lived nuclear waste. When exposed to aging or irradiation (natural or ionizing radiation), these materials can release gases and water-soluble compounds that may interact with metals or radioactive elements. These complexations can increase the solubility of these elements, making them more likely to be transported into the environment. Therefore, understanding these processes is essential for anticipating their long-term behavior and potential impact on storage sites and the environment.

The main aim of this work is to investigate the chemical mechanisms behind PE and PVC degradation under irradiation and in aqueous conditions, and to identify the compounds released. Previous studies have focused on gas emissions or additive migration, but water-soluble degradation products remain poorly documented, especially when irradiation is followed by hydrolysis.

Irradiation experiments were carried out on several types of PVC (pure, sanitary, and nuclear) and on PE, varying parameters such as pH, temperature, and irradiation conditions. Infrared spectroscopy (IR) and GC-MS analyses showed the formation of carbonyls, alcohols, acids, and esters, as well as partial breakdown of polymer chains. PVC proved particularly sensitive, degrading mainly through dehydrochlorination and releasing chloride ions and hydrochloric acid, while PE degraded more slowly via oxidation and radical formation. Gas production, including hydrogen and carbon dioxide, depended on both the polymer and the medium.

Finally, combining irradiation with hydrolysis amplified degradation: pre-irradiated polymers released more reactive, water-soluble fragments, increasing dissolved organic carbon and chemical reactivity.

Overall, this work highlights the complexity of PE and PVC degradation and provides new insights into the formation of soluble and gaseous products, improving our understanding of plastic behavior in natural and nuclear waste storage environments.

Keywords : Degradation, Hydrolysis, Radiolysis and Plastics.

Institut des Sciences de la Terre d'Orléans
UMR 7327 - CNRS, Université d'Orléans, BRGM,
OSUC

1A, rue de la Férollerie
45071 Orléans Cedex 2, France

