

Titre de la thèse	Suivi multi-échelle du vieillissement de matériaux composites et revêtements recyclables en milieu marin : design de sondes de fluorescence adaptées pour le suivi in-situ
Ecole Doctorale	ED548
Laboratoire	MAPIEM
Discipline	Chimie et Matériaux
Directeur(s) de Thèse & Encadrant(s)	Directeur de thèse : Pascal Carriere Co-encadrante : Annie Praud Co-encadrant : Armand Fahs

## Description du sujet de recherche

*Contexte, originalité et pertinence par rapport à l'état de l'art :*

**Les énergies marines renouvelables** dans leur ensemble (hydroliennes, éoliennes en mer, ...) font partie des objectifs de spécialisation intelligente de plusieurs régions en France et dans le monde. Au premier rang de cet axe d'innovation, la région Sud PACA revendique une position de leader autour de la technologie plus ciblée de **l'éolien off-shore flottant**. Le parc expérimental de trois éoliennes installées au large de Fos/mer fin 2023 sera bientôt élargi à un parc d'exploitation d'une douzaine d'éoliennes flottantes (2032) dont EDF renouvelables vient d'obtenir la concession. **L'objectif est d'allonger la durée de vie de ces machines à 30 ans en milieu marin qui présente un environnement plus ou moins agressif** (UV, humidité, érosion, ...). *La question du vieillissement sur cette échelle de temps [1,2] et du recyclage en fin de vie, des pales d'éoliennes notamment, reste à maîtriser.* En particulier, de l'exploitation jusqu'à la fin de vie programmée des parcs éoliens, **l'évaluation de leur endommagement in situ, interrogeable à distance, au sein même de la structure** dans laquelle ils sont confinés restent des questions ouvertes et d'importance majeure tant scientifiques, que techniques et économiques. Cette problématique s'intègre complètement dans l'axe de recherche Mer et développement durable de l'université de Toulon.

En premier lieu, il convient de préciser que dans le domaine du vieillissement des polymères, **l'usage de sondes fluorescentes est une idée assez récente**, peu couverte par la littérature et **ce seulement sur des cas de vieillissement photochimique [3]. Les résultats préliminaires obtenus au laboratoire MAPIEM montrent que les études en question sont très discutables.** En effet, **elles ne prennent pas en compte l'évolution de l'absorbance du matériau au cours du vieillissement**, en particulier, dans leur domaine de longueurs d'onde d'excitation et d'émission. Par conséquent, le lien entre l'évolution de la fluorescence et les conséquences du vieillissement sur les propriétés physico-chimiques ou mécaniques des polymères est fort mal corrélé. **Nous avons montré qu'il est nécessaire de concevoir des sondes de fluorescence adaptées à nos applications en vieillissement. Par exemple, des sondes qui émettent dans le rouge pour le vieillissement photochimique ou thermique.** Il devient alors **indispensable de synthétiser à façon et de qualifier ces sondes de fluorescence** pour nos applications en vieillissement.

En second lieu, le rôle de la présence d'eau dite « libre » et d'eau dite « liée » au réseau polymère sur les propriétés locales et macroscopiques des réseaux polymères est aujourd'hui admise et modélisable pour ce type de vieillissement physique par diffusion d'eau. Cependant, les relations entre la quantité de ces deux types d'eau et la dégradation chimique des réseaux sur les propriétés locales et macroscopiques sont complexes. En effet, **les conséquences de ces vieillissements chimiques et physiques sont difficilement modélisées faute de quantification de ces deux mécanismes, de leurs potentielles synergies durant le vieillissement.** Il s'agira alors de concevoir **des sondes spécifiques à la quantification de la présence d'eau**, dites **solvatochromes**, et **des sondes sensibles aux produits de dégradation des réseaux**, dont l'évolution de la polarité du réseau est un traceur, **dites sondes polaires**. Ces deux types de sondes seront appliquées à un concept que nous avons amorcé au laboratoire consistant à nano ou micro-structurer des réseaux tridimensionnels par des copolymères à blocs amphiphiles. Ces structurations servent de réservoir de stockage de l'eau, réduisant ainsi l'eau libre dans le réseau tridimensionnel. Ainsi, l'eau résiduelle, principalement sous forme liée, dans la résine est beaucoup plus faible en présence des copolymères à blocs. La nanostructuration maintient ainsi les propriétés mécaniques initiales en limitant les dégradations classiquement subies au cours de vieillissement humide **améliorant la durabilité du matériau**. Les sondes de fluorescence, par leurs positionnements judicieusement choisis *dans le réseau et sur les copolymères à blocs*, permettront **de cartographier à l'échelle sub-micronique, les différents types d'eau et les lieux d'amorce et de développement de la dégradation du matériau**.

En troisième lieu, **les structures composites en fonctionnement en environnement marin subissent des dégradations couplées physico-chimiques et mécaniques, notamment en fatigue** au sein du matériau composite appliqué à l'éolien. L'une des questions non résolues pour convenablement prévoir la durabilité de ces matériaux soumis à ces vieillissements couplés, est *le lieu du siège de cette dégradation en fonction de l'eau absorbée : dans l'interphase entre le renfort et la matrice ou au cœur dans la matrice polymère ?* L'une des hypothèses de la littérature serait une surconcentration d'eau dans l'interphase responsable de la baisse des propriétés mécaniques mais une amorce de rupture au-delà de cette interphase dans la matrice. Ainsi, des sondes de fluorescence sensibles à des variations de mobilité macromoléculaire induite par la rupture de liaisons covalentes, dites **sondes mécanophores**, seront **judicieusement introduites dans l'interphase ou au cœur de la matrice du matériau composite pour identifier les mécanismes de vieillissement en fatigue couplés à une humidité et température contrôlées**. Conjuguer avec les sondes solvatochromiques et de polarités, elles permettront de **clarifier les mécanismes et le siège des amorces de rupture en milieu humide**.

Nous comptons donc traiter de deux cas scientifiquement originaux, des matrices pour les revêtements de protection et des composites en lien avec des cas industriels appliqués aux éoliennes en environnement marin dans la perspective d'amélioration de leur durabilité.

#### Objectifs :

L'objectif principal de la thèse est **de consolider ou développer des modèles analytiques robustes de cinétique de vieillissement en milieu marin intégrant des couplages (physique, chimique, mécanique)**. Ils permettront ainsi de concevoir des matériaux plus résistants à cet environnement grâce à l'identification de l'origine et à la localisation des points faibles de ces matériaux. L'approche consiste alors à **concevoir et synthétiser des sondes spécifiques à chacun des principaux facteurs physico-chimiques du vieillissement en milieu marin : sensibilité à l'eau, aux produits de dégradations, aux ruptures mécaniques de liaisons covalentes**. Ces sondes seront conçues et qualifiées pour être excitées à des longueurs d'ondes différentes afin que chaque réponse du signal permette de différencier et quantifier les différents facteurs provoquant un vieillissement sur un même système d'étude. Elles seront également conçues afin d'être **greffées de manière contrôlée dans la matrice, aux interfaces ou dans les interphases des matériaux hétérogènes** : matrices nano-structurées ou composites à renforts fibreux.

Les réponses moléculaires attendues par la spectroscopie de fluorescence, seront **corrélées à des caractérisations à l'échelle sub-microniques physico-chimiques et thermomécaniques** à partir des différents modes de la microscopie à force atomique (thermique (nanoTA) [4], mécanique, viscoélastique (nanoDMA), spectroscopique

(nano-IR et nano-Raman)). Ainsi, les sondes de fluorescence pourront être calibrées en fonction de l'évolution de leur environnement dans le matériau.

A l'aide de l'ensemble de ces données, **le passage à l'échelle supérieure se fera par l'analyse des cartographies des propriétés mécaniques et viscoélastiques de l'échelle micrométrique à l'échelle millimétrique** par des mesures d'analyses mécaniques statiques ou dynamiques en environnement contrôlé dont le laboratoire MAPIEM est équipé.

#### Retombées attendues :

En premier lieu, il convient de préciser que les données attendues grâce à l'introduction de sondes de fluorescence lors **des étapes précoces du vieillissement permettront d'alimenter les modèles numériques de prédiction du comportement de ces matériaux au cours du temps**. En effet, l'apport de la localisation des phénomènes de dégradation est actuellement mal connu et souvent ignoré, ce qui rend ces modèles de prédiction peu fiables.

En second lieu, les compétences internationalement reconnues dans le développement avancé des différents modes de la microscopie à force atomique (viscoélasticité, nano-IR) [9, 10] par le Prof. Philippe Leclère, et l'accueil possible et aisé du(de la) doctorant(e) dans son laboratoire, permettront de **lever le verrou scientifique de la quantification locale de l'eau dans des systèmes nanostructurés ou composites et de ses effets sur les propriétés et la durabilité de ces matériaux, discuter et soumis à une intense controverse depuis des dizaines d'années**.

En troisième lieu, **la stratégie de stockage et la fixation de l'eau est une idée assez récente**, les stratégies usuelles et moyennement efficaces consistant généralement à **intégrer des composés fluorés ou silesquioxanes très coûteux et faisant parti des polluants « éternels » de la famille de PFAS**.

**Nous comptons donc apporter la preuve scientifique de cette voie originale, plus écologiquement responsable, pour améliorer la durabilité de ces matériaux en lien avec des cas industriels d'utilisation des époxyx notamment dans le domaine de l'environnement marin** (nautisme, structure off-shore, ...).

Enfin, en choisissant des matrices avec des formulations biosourcées dont on apporte la propriété vitrimère (qui sont en général beaucoup étudiées dans le domaine de la synthèse et des propriétés initiales, mais peu abordées du point de vue de la durabilité), à recyclabilité démontrée, nous visons deux objectifs :

- principalement un impact scientifique (publications à fort impact et communications dans des conférences) orientée vers les biomatériaux susceptibles de déboucher sur des collaborations au niveau européen grâce à l'originalité de l'approche scientifique et des méthodes développées avec des laboratoires spécialisés dans la modification chimique de ces matrices naturelles
- mais aussi un impact auprès des industriels qui cherchent à diversifier les matrices pour sortir de matières pétrosourcées et qui soient également recyclable en fin de vie.

Pour terminer, ce projet est supporté par le Pr Philippe Leclère, de l'Université de Mons, pour lequel nous serons en mesure de lui apporter des matériaux complexes et toutefois contrôlés afin de confronter les différents modes de la microscopie à force atomique qu'il développe et complémentaires des outils de caractérisations du MAPIEM sur des matériaux d'intérêts pour notre laboratoire.

Mots clés : biovitrimères nanostructurés, vieillissement humide, Microscopies à Force Atomique, viscoélasticité, spectroscopies

#### Références :

[1] **Recent Advances in Composite Materials for Wind Turbine Blades**, Edited by Dr. Brahim Attaf ISBN 978-0-9889190-0-6 (2013) Kalkhoran V.A., Davood S.M., Mohammadichap B., CHAP 13 *Life time prediction* pp 222-228

[2] Zhang, W.; Srivastava, I.; Zhu, Y.-F.; Picu, C. R.; Koratkar, N. *Heterogeneity in epoxy nanocomposites initiates crazing : significant*

improvements in fatigue resistance and toughening, *Small*, **2009**, 5, 1403–1407.

[3] Onard S, Martin I., Chailan J.F., M.; Crespy, A., Carriere, P., *Nanostructuration in Thin Epoxy-Amine Films Inducing Controlled Specific Phase Etherification : Effect on the Glass Transition Temperature*, *Macromolecules* 2011, 53 , 3485–3493

[4] Rapp, G., Poutougnigni, E.P, Gardette J.L., Bussiere, P.O., Therias, S., *Impact of thermal oxidation of polymers on features of fluorescent probes* *Polymer Degradation and Stability*, **2018**, 157, 63-69

[5] Montarnal, D.; Capelot, M.; Tournilhac, F.; Leibler, L. *Silica-like Malleable Materials from Permanent Organic Networks*. *Science* **2011**, 334 (6058), 965–968

[6] Assengone Ootogo Be, S., Fahs, A., Belec, L., Belkessam S., Louarn, G., Chailan, J.F., *Multiscale investigation of the effect of sizing chemistry on the adhesion and interfacial properties of glass fiber-reinforced epoxy composites*, *Polymer Composites*, **2022**, pc.27064 (13p).

[7] Assengone Ootogo Be, S., Belec, L., Fahs, A., Martin, I., Louarn, G., Chailan, J.F., *Impact of the sizing reactivity of glass fibers on composites hydrothermal aging*, *Polymer Degradation and Stability*, **2023**, 215, 110426

[8] Llacer Martinez, J., Moerman, D., Douh ret, O., Noirfalise, X., Quarti, C., Lazzaroni, R., Th ron, D., Leclère, P. *Nanoscale Studies at the Early Stage of Water-Induced Degradation of CH3NH3PbI3 Perovskite Films Used for Photovoltaic Applications*, *ACS Applied Nano Materials*, **2020**, 8268-8277

[9] Thoren, P. A., Borgani, R., Forchheimer, D., Dobryden, I., Claesson, P., Kassa, H. G., Leclère, P., Wang, Y., Jaeger, H., & Haviland, D. *Modeling and Measuring Viscoelasticity with Dynamic Atomic Force Microscopy*. *Physical Review Applied*, **2018**, 024017 (13)

## Encadrement et conditions matérielles pour le doctorant

---

La thèse se déroulera au laboratoire MAPIEM avec un plein accès aux locaux, équipements et matériels nécessaire au bon déroulement de la thèse. L'ensemble des équipements nécessaire sont acquis et en fonctionnement. Un bureau et un ordinateur seront mis à disposition du (de la) doctorant(e).

Des périodes financées de mobilité au sein du LPNE (UMONS) permettront l'utilisation d'équipements de pointes et de la compétence du laboratoire dans le domaine des caractérisations à l'échelle locale (nanoDMA et nanoIR). Dès le financement du (de la) doctorant(e) acquis, une convention sera établie entre les deux laboratoires.

L'encadrement sera réalisé au MAPIEM par le Dr Pascal Carriere pour l'orientation des travaux et les compétences acquises dans le domaine des vitrim res, de la fluorescence et des vieillissements de réseaux de polymères, par le Dr Annie Praud pour les travaux de synthèse des sondes de fluorescence et le Dr Armand Fahs pour les caractérisations locales et les vieillissements.

Des visioconférences seront organisées régulièrement avec le Prof. Philippe Leclère afin de discuter des résultats, d'optimiser les séjours et de proposer des sujets de stage en appuis à ce sujet de thèse.

## Compétences attendues et personnes à contacter

---

### Compétences attendues :

Le (la) doctorant(e) aura de fortes compétences en chimie, synthèse et physico-chimie des polymères et de leurs caractérisations multi-échelles tant thermomécaniques que spectroscopiques. Des connaissances dans le domaine du vieillissement, de la stabilisation et des propriétés d'auto-réparations seraient un plus. Des aptitudes du travail en équipe pluridisciplinaire, la maîtrise de la communication et l'esprit d'initiative sont nécessaire au bon déroulement de la thèse en plus d'une analyse critique de ses résultats.

### Personne(s)   contacter :

Dr Pascal Carriere : [pascal.carriere@univ-tln.fr](mailto:pascal.carriere@univ-tln.fr)

Dr Annie Praud : [annie.praud-tabaries@univ-tln.fr](mailto:annie.praud-tabaries@univ-tln.fr)

Dr Armand Fahs : [armand.fahs@univ-tln.fr](mailto:armand.fahs@univ-tln.fr)