

Titre de la thèse	Conception de revêtements de protection biosourcés et auto-réparants pour l'environnement marin et études de leurs durabilités
Ecole Doctorale	ED548
Laboratoire(s)	MAPIEM
Discipline	CHIMIE
Directeur(s) de thèse Encadrant(s)	Pascal Carriere (MAPIEM) Sophie Berlioz (MAPIEM) Houssam Hajjoul (MIO) Emmanuel Richaud (PIMM –Arts et Métiers)

Description du sujet de recherche

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. Dans ce contexte, l'université de Toulon, à travers son pôle de recherche transverse, Mer Environnement Développement Durable, a initié des amorces de projets de recherche pour identifier les verrous à lever dans ce secteur technologique : EOLEMED. L'un d'eux concerne spécifiquement la durée de vie de ces machines prévue pour **20 à 30 ans de fonctionnement en environnement marin plus ou moins agressif (UV, humidité, etc,...)**. L'essentiel du vieillissement des matériaux **qui reste à maîtriser sur cette échelle de temps [1,2], se concentre sur les pales des éoliennes** en matériaux composites qui atteignent 80 m **et surtout sur leurs revêtements de protection**. En effet, la durabilité de ces revêtements barrières est primordiale pour protéger l'ensemble de la structure. On connaît désormais assez bien les mécanismes (chimiques, physiques...) conduisant à la perte des propriétés. En revanche, le prolongement de leur durée de vie pour atteindre 30 années de fonctionnement (par l'utilisation de **matériaux auto cicatrisants**), et le développement de **résines biosourcées** offrant un meilleur compromis entre cout énergétique et propriétés d'usage, l'évaluation de leur endommagement in situ au sein même de la structure dans laquelle ils sont confinés restent des questions ouvertes.

C'est précisément sur ces deux derniers points que le sujet de thèse porte. Cela se fera en continuant d'explorer les relations structure-stabilité dans les époxy partiellement biosourcées et en intégrant des sondes de fluorescences qui permettront d'apprécier le niveau d'endommagement et la durée de vie résiduelle des pièces époxy. Ce sujet est ainsi en phase

avec le récent rapport « **faire de la France une économie de rupture technologique** » dans lequel les nouvelles générations durables de matériaux composites haute performance et les produits biosourcés sont considérés comme des *marchés émergents* nécessitant **une concentration de moyen et un soutien des pouvoirs publics**. Cet axe de recherche qui allie **activités marines** et **développement durable** est au cœur des thèmes de recherche portés par l'université autour de *l'axe mer* et concrétisé par le pôle transverse MEDD.

Les époxyes constituent une vaste famille de polymères thermodurcissables dont les membres diffèrent par la nature du prépolymère, de son durcisseur, qui conditionne ensuite viscosité, réactivité du mélange réactif et propriétés à court et long terme du mélange polymérisé. Elles sont généralement réservées à des marchés de hautes performances, où les problématiques de vieillissement sont couteuses et les coûts d'inspections et de maintenance sont critiques. L'objectif est ici de développement de nouvelles gammes d'époxyes partiellement **biosourcées** (et potentiellement avec une gamme de propriétés plus large **en intégrant l'auto-réparation**), et d'y incorporer des traceurs se prêtant au Contrôle Non Destructif in situ, en y incorporant des sondes de fluorescence spécifiques à un mode de dégradation (physique, chimique ou mécanique), employables par exemple pour des nouveaux marchés tel que l'éolien offshore. Le sujet de thèse se décomposera en 4 parties :

1. La synthèse et la caractérisation de réseaux partiellement ou totalement bio-époxyes qui contiendraient typiquement de la DGEBA (prépolymère classique), des huiles de lins époxydées, et des durcisseurs apportant l'auto-réparation.
2. L'étude de leurs vieillissements thermiques [3], mécaniques et humides. Ce travail s'appuiera sur les équipements de vieillissements du MAPIEM et les nouveaux équipements acquis dans le cadre du projet EOLEMED. Le vieillissement humide et le vieillissement mécanique n'ont été que partiellement abordés à notre connaissance dans la littérature ce qui contribuera au développement d'une recherche à haut impact pour l'étude et la caractérisation de ces nouveaux matériaux biosourcés et auto-réparants.
3. La fonctionnalisation de copolymères blocs PEO/PPO/PEO (achetés dans le commerce) avec des sondes fluorescentes, puis la caractérisation des matrices étudiées ci-dessus avec ces matériaux. Ici, le travail s'appuiera sur l'expertise reconnue de l'Université de Toulon en fluorescence en partenariat avec le laboratoire MIO et la plateforme PACEM du Pôle Spectroscopie Optiques Imagerie de l'équipe CEM (chimie de l'environnement marin) mais aussi au leadership dans la caractérisation locale des propriétés thermiques et mécaniques du MAPIEM [4,5,6].
4. L'étude du vieillissement humide, mécanique (fatigue) de ces matériaux, sera corrélée aux spectres de fluorescence de ces matériaux au cours du vieillissement. L'idée originale de cette thèse consiste à proposer pour chaque mode de vieillissement une sonde de fluorescence spécifique qui permettra plus tard aux ingénieurs « de terrain » d'identifier le mode et le niveau d'endommagement du matériau époxy, afin d'adapter la réponse en terme de maintenance et de réparation. Ce concept s'appuie sur les résultats d'une thèse antérieure montrant la réponse des sondes à un vieillissement purement humide [7].

Lorsque l'on souhaite prédire et améliorer la durée de vie d'un matériau (polymère par exemple), on peut résumer l'approche de la manière suivante :

- étude des réactions chimiques responsables de la dégradation
- étude de leurs conséquences sur les propriétés finales du matériau

- identification de critères de fin de vie
- évaluation de solutions pour ralentir le mécanisme de vieillissement (stabilisants) ou ses conséquences (matériaux auto cicatrisants)
- développement d'outils numériques de prédiction

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 [8]. Nous intéressent à des vieillissements thermiques et hydrolytiques, nous comptons donc traiter de deux cas scientifiquement originaux en lien avec des cas industriels d'utilisation des époxy notamment dans le domaine de l'environnement marin. En second lieu, les travaux initiés dans le cadre des cordées de la réussite 2019-2020 avec le laboratoire MIO montrent la pertinence des équipements récemment acquis dans le cadre du projet RESPORE (2015-2022) et des compétences pluridisciplinaires de l'UTLN pour porter ce projet.

Enfin, le partenariat avec le laboratoire PIMM des Arts et Métiers – ParisTech, nous permettra d'avoir accès aux équipements de vieillissement thermiques et mécaniques mais aussi à l'intégration de nos données expérimentales, notamment en fluorescence pour alimenter leur approche de modélisation analytique de ces vieillissements.

Nous positionnant sur des matrices avec des formulations biosourcées (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), nous visons principalement un impact scientifique (publications et communications dans des conférences) dans les points 1 et 2 mais surtout 3 où la réponse de la sonde fluorescente serait reliée à un abattement des propriétés d'usage (mécaniques par exemple). Le point 4 de cette thèse pourrait permettre la prise de brevet.

MOTS-CLES : biopolymères auto-réparants, vieillissement en environnement marin, fluorescence

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] Dupuis, A., Perrin, FX., Torres, A.U., Habas, JP., Belec, L. Chailan, JF., *Photo-oxydative degradation behavior of linseed oil based epoxy resin* Polym. Deg. Stab. 135 (2017), 73)
- [4] Onard, S., Martin, I., Chailan, JF; Crespy, A., Carriere, P., *Nanostructuring in Thin Epoxy-Amine Films Inducing Controlled Specific Phase Etherification: Effect on the Glass Transition Temperatures* Macromolecules (9):3485–3493
- [5] Carriere P., Onard, S. Martin, I., Chailan, JF., *Adjustable amine-epoxy composition in stratified thin film : a useful tool for establishing relationships between the local glass transition temperature at the interphase and the network structure*, Journal of Applied Polymer Science 132(2015), app.42078
- [6] Nguyen-Tri P., Ghassemi P., Carriere, P., Assadi A.A, Nguyen D.D., *Recent Progressive Use of Advanced Atomic Force Microscopy in Polymer Science: A Review* doi 10.20944/preprints202003.0082.v1 (mars 2020)
- [7] Thèse Maï Hong Nguyen de l'UTLN soutenue en décembre 2017 «Application de la spectroscopie de fluorescence 3D à la caractérisation des réseaux polymères thermodurcis : influence de la mobilité macromoléculaire et du vieillissement hydrolytique» directeurs de thèse : JF Chailan, P. Carriere
- [8] Rapp, G., Poutougnigni, E.P, Gardette JL., Bussiere, PO., Therias, S., *Impact of thermal oxidation of polymers on features of fluorescent probes* Polymer Degradation and Stability 157 (2018)pp 63-69

Compétences attendues et personnes à contacter

Le(la) doctorant(e) aura de fortes compétences en chimie et physico-chimie des polymères et leurs caractérisations multi-échelles tant thermomécaniques que spectroscopiques. Des connaissances dans le domaine du vieillissement, de la stabilisation des polymères ainsi que les mécanismes d'auto-réparations seraient un plus.

Des aptitudes au travail en équipe, la maîtrise de la communication et l'esprit d'initiative sont nécessaires au bon déroulement de la thèse en plus d'une analyse critique de ses résultats.

Contacts MAPIEM : Pascal Carrière : pascal.carriere@univ-tln.fr
Sophie Berlioz : berlioz@univ-tln.fr
Houssam Hajjoul : hajjoul@univ-tln.fr

Partenaires MIO : Stéphane Mounier, Houssam Hajjoul