

## PROPOSITION DE SUJET POUR UN CONTRAT DOCTORAL

<p><b>Laboratoire</b> LaSIE</p>
<p><b>Titre de la thèse</b> Vieillessement physique de revêtements organiques pour environnements marins</p>
<p><b>Direction de la thèse</b> <i>directeur-trice-s (grade, HDR) et éventuels co-directeur-trice-s</i> S. Mallarino 50% (MCF HDR) &amp; S. Touzain 50% (PR)</p>
<p><b>Adéquation scientifique avec les priorités de l'établissement</b></p> <p>Axe Transition énergétique : « <b>Bâti durable</b>, éco-efficacité énergétique en milieu urbain, <b>durabilité des matériaux et des structures, impacts environnementaux</b> et sociaux ».</p> <p>Notre sujet vise à améliorer la durabilité des revêtements polymères (peinture anticorrosion) dédiés aux structures métalliques en environnement marin (atmosphérique et/ou eau de mer). Il s'agit ici de renforcer la compréhension des mécanismes de dégradation afin de pouvoir proposer de nouvelles formulations de peinture plus durables conduisant à moins de maintenance (moins de déchets) d'où des économies financières, d'énergie et de matière première d'origine fossile.</p>
<p><b>Descriptif du sujet</b> <i>(enjeux scientifiques, applicatifs, sociétaux...)</i></p> <p>Le <b>pont de Tasdon à la Rochelle</b> a été fermé à la circulation le 10 novembre 2023 car l'édifice, érigé en 1912, est rongé par la rouille et donc, se trouve extrêmement fragilisé. Les couches de peintures anticorrosion, peu ou pas entretenues, n'auront pas réussi à le sauver...</p> <p>En effet, en milieu naturel, les matériaux polymères (comme les peintures anticorrosion) sont exposés à des environnements agressifs (température, eau, UV, contraintes mécaniques, embruns salins, ...), entraînant une altération de leurs propriétés fonctionnelles communément nommé <b>vieillessement</b>. Deux catégories de vieillissements peuvent alors être distinguées : le vieillissement physique et le vieillissement chimique. Le premier se différencie du second par l'absence de modification de la structure chimique du polymère [1]. On y distingue principalement les processus de relaxation structurale (relaxation structurale isotrope, relaxation d'orientation et la post-cristallisation) et les phénomènes de transport tels que la migration d'adjuvant et l'absorption de solvant. Le vieillissement par relaxation structurale est un phénomène lié à l'instabilité propre aux matériaux amorphes au-dessous de leur température de transition vitreuse (<math>T_g</math>) et peut être décrit comme une évolution vers l'équilibre [2-7].</p> <p>En effet, lors du refroidissement d'un polymère (suite à sa mise en œuvre notamment), sa mobilité moléculaire diminue de plusieurs ordres de grandeur lors de la vitrification. Les changements de conformations du réseau nécessaires pour atteindre l'équilibre thermodynamique sont alors trop lents face à la vitesse de refroidissement imposée. A l'état vitreux, le matériau se fige donc dans un état métastable hors équilibre. Grâce à sa mobilité résiduelle, le matériau va alors se réorganiser et tenter d'adopter des conformations de plus en plus stables afin de se rapprocher de l'état d'équilibre conformationnel. L'évolution de son état structural, traduite par le vecteur <math>\vec{v}</math> sur la Figure 1, est appelé vieillissement par relaxation structurale ou, plus communément, <b>vieillessement physique (VP)</b> dans la littérature.</p>

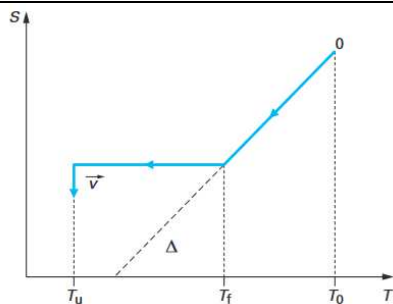


Figure 1 : Schématisation de la variation, en fonction de la température, d'une variable S liée à la conformation des chaînes, qu'elle soit structurale ou thermodynamique [1].

Ce phénomène n'implique pas nécessairement une interaction avec l'environnement. Sa cinétique ne dépend que des paramètres thermodynamiques (température T, contrainte  $\sigma$ ). Elle est reliée à la mobilité moléculaire du système qui est d'autant plus lente que la différence  $T_g - T_v$  est grande (où  $T_v$  est la température de vieillissement) et elle est auto-ralentie [2]. L'amplitude du VP, quant à elle, dépend du temps et de la température à laquelle le matériau est placé. On assiste alors conjointement à une augmentation de la compacité des unités structurales, une diminution de la fraction de volume libre et des propriétés thermodynamiques (volume spécifique, enthalpie, entropie). La diminution de la mobilité moléculaire du réseau va également impacter les propriétés mécaniques [8–10] (diminution de la complaisance en fluage et augmentation du module de relaxation [4,11,12], augmentation de la contrainte au seuil haut de plasticité [12] et surtout, une fragilisation plus ou moins importante du matériau [1,13]) ainsi que le comportement diffusif [14]. Il faut enfin noter qu'il suffit d'élever la température au-dessus de  $T_g$  pour **rajeunir le matériau** et effacer les effets du VP [1,15].

Le VP peut entraîner une variation significative des propriétés d'utilisation, qui, une fois qu'elles dépassent un seuil acceptable (critère de fin d'usage), conduisent à la détérioration du matériau. Un seul mécanisme de dégradation est facilement identifiable, mais dès lors que des couplages entrent en jeu, la compréhension des phénomènes devient alors beaucoup plus complexe. De récentes études montrent un couplage plastification (due à l'eau) et VP, avec action réciproque de l'un sur l'autre [16,17] en considérant des résines ou des matériaux composites utilisés dans le transport ou le domaine maritime. Ainsi, une compétition existe entre la plastification due à l'eau, générée par le **vieillessement hygrothermique (VH)**, et la rigidification due au VP. D'une manière générale, la plupart des études sur le VP concerne les matériaux polymères massifs ou composites, pour des applications maritimes notamment, dans le contexte général de la production d'énergie renouvelable en milieu marin (éoliennes, hydroliennes). Récemment, nous avons d'ailleurs participé au projet ANR MEVEF (Maîtrise des Effets du Vieillessement sur l'Endommagement en Fatigue des matériaux composites stratifiés pour les EMR immergés ANR-10-IEED-0006-23) qui a montré un couplage fort entre vieillissement hygrothermique et mécanique. Ainsi, le vieillissement physique suscite un regain d'intérêt ces dernières années et de nombreuses équipes de recherche entreprennent des travaux concernant l'étude des relations structure-propriétés, afin de mieux comprendre les mécanismes impliqués pour, à terme, **évaluer correctement la durabilité/vieillessement des structures en environnement marin**.

Cependant, ces différents questionnements restent peu abordés dans le cas des revêtements organiques qui pourtant jouent un rôle protecteur essentiel pour les structures en contact avec le milieu marin (immérgé, zone de marnage, milieu atmosphérique chloruré, ...). Perera [18,19] a été l'un des premiers à étudier l'effet du VP sur la durabilité des revêtements mais, tout comme Croll et al. [20], il n'a pas pleinement considéré le couplage avec les mécanismes d'absorption d'eau. **A ce jour, aucun lien direct n'a donc été établi entre VP et mécanismes d'absorption d'eau dans les revêtements.**

Depuis 2016, nous avons donc entrepris de répondre à cette question (Thèse Y. Elkebir, 2019 [21]). Grâce à une cinétique contrôlée de refroidissement, le système modèle époxy DGEBA-Jeffamine230 a été obtenu avec et sans VP. Grâce à des tests de vieillissement hydrothermique, nous avons pu étudier l'influence du VP sur les mécanismes d'absorption d'eau et déterminer les quantités d'eau absorbée, les coefficients de diffusion et le gonflement de films libres ou de revêtements appliqués sur substrat métallique. Nos résultats montrent une diminution de la quantité d'eau absorbée, mais une augmentation des coefficients de diffusion en présence de VP. L'influence de la quantité de VP (différentes valeurs) n'a cependant pas été abordé dans ces travaux préliminaires ce qui a conduit aux travaux de thèse de M. I. Kada (2023). Il s'agit ici de préciser l'influence de différents taux de VP (obtenus par différents paliers [ $T_r(^{\circ}C)$ ,  $t_r(s)$ ] de refroidissement) sur les mécanismes de prise en eau du système DGEBA-Jeffamine230, avec un effort particulier sur la détermination du taux de VP par DSC modulée et son estimation à temps infini, modélisée grâce à l'approche Kohlrausch-Williams-Watts (KWW). Des essais de rajeunissement (effacement du VP) ont aussi été entrepris pour découpler l'effet du VP de celui du vieillissement hygrothermique (VH) sur les mécanismes d'absorption d'eau et les propriétés physico-chimiques et mécaniques. De plus, des systèmes initialement avec et sans VP, ayant subi une sorption puis une désorption sous vide, présentent des taux de VP et des propriétés mécaniques identiques en fin de désorption. Lors de la seconde sorption cependant, malgré des cinétiques et des valeurs à saturation identiques, les propriétés mécaniques diffèrent. Ces résultats préliminaires sont certainement à mettre en parallèle avec la notion de distribution des fonctions de relaxation, de manière similaire aux travaux récents de B. Queennenec [22].

**Ainsi, ce sujet de thèse vise à comprendre plus formellement l'influence du VP, initial ou généré lors du VH, sur les mécanismes d'absorption d'eau et les propriétés physico-chimiques et mécaniques, en fonction de la microstructure des revêtements époxy afin de mieux appréhender la durabilité de ces matériaux utilisés en milieu marin pour lutter contre la corrosion.** Ce sujet impliquant l'étude de systèmes modèles relève d'une approche plus fondamentale qu'industrielle, même s'il permet *in fine* de vérifier la représentativité des essais de vieillissement accéléré (VA) vis-à-vis du vieillissement naturel (VN), et, dans ces conditions, un financement privé est difficilement accessible. C'est pourquoi nous soumettons cette proposition à l'AAP de sujets de thèse du LUDI en considérant que les avancées de ce travail seront évidemment transposables aux revêtements organiques plus complexes (peintures chargées) et/ou aux matériaux polymères massifs et composites. Le détail des différentes tâches est donné dans la suite.

WP 1	<p><b>Choix des différentes résines époxy / définition des fractions de volume libre et des taux de VP</b></p> <p>Puisque la microstructure du polymère semble fortement impliquée dans l'apparition du VP et dans les mécanismes de diffusion de l'eau, il semble opportun de la questionner. Ceci peut raisonnablement être entrepris à l'aide de différents systèmes époxy modèles obtenus avec différents durcisseurs. Il s'agit ici d'obtenir des systèmes complètement réticulés (étude stœchiométrique initiale) dont la Tg humide est compatible avec des tests de vieillissement hygroscopique classiques (Tg humide &gt; 70°C). Des films libres seront réalisés afin de déterminer les propriétés chimiques (FTIR), thermiques (DSC) et mécaniques (DMA, traction) des différents systèmes pour différentes quantités de VP obtenues en contrôlant l'étape de refroidissement. Au moins 3 systèmes époxy différents seront testés.</p>
WP 2	<p><b>Vieillessement des systèmes à différents teneurs en VP</b></p> <p>Des vieillissements hygroscopiques (VH) cycliques seront réalisés en solution saline (NaCl 30g/L afin de simuler l'eau de mer) à différentes températures de vieillissement pour les différents systèmes du WP1. Il s'agira ici de quantifier l'évolution du VP pendant le VH et de déterminer les paramètres associés à la sorption de l'eau, les variations dimensionnelles des films libres (mesurées par DMA) et des revêtements (mesurées par SECM), et les propriétés physico-chimiques et mécaniques. Les influences réciproques de l'eau, de l'interface polymère/métal, du VP et de la température seront précisées. Notons que la variation des propriétés mécaniques sera suivie par des essais de DMA in situ incluant des chambres d'immersion et/ou de RH contrôlée.</p>
WP 3	<p><b>Rajeunissement et historique thermique</b></p> <p>Afin de décorrélérer les effets du VP et du VH, des essais de rajeunissement seront réalisés. De plus, les effets de l'effacement du VP (rajeunissement) et de l'historique thermique (WP2) seront questionnés grâce à la mise en place de cycles thermiques en conditions sèches ou humides, en partant de systèmes avec différentes quantités de VP. Il s'agira ici de relier la mobilité moléculaire (et ses éventuelles relaxations dépendantes de l'historique) aux modifications des cinétiques de sorption et des propriétés. Des essais de VN en milieu immergé seront également réalisés et les résultats seront comparés à ceux obtenus en VA, couplant VH et VP. Cette partie permettra de questionner l'emploi abondant dans la littérature des essais VA pour simuler le VN.</p>
WP 4	<p><b>Modélisation numérique des cinétiques de VP</b></p> <p>Les résultats escomptés de cette thèse permettront de proposer des lois de comportement afin de préciser les modèles de durabilité des revêtements organiques et plus largement, des polymères et composites. Une étape modélisation des cinétiques de VP forcément nécessaire sera donc entreprise, à l'aide de différents modèles (TNM, KAHR, KWW), à l'issue des résultats expérimentaux des précédents WP.</p>

A notre connaissance, notre approche multi-échelle **couplant différents facteurs de vieillissement et différentes géométries** (films libres et revêtement) reste marginale car elle implique différents domaines scientifiques (physico-chimie des polymères, interfaces et protection anticorrosion), **ce qui est rare au niveau national ou international**. Cela rend compte sans aucun doute du **caractère ambitieux de notre projet**.

- [1] B. Fayolle, J. Verdu, Vieillessement physique des matériaux polymères, Tech. l'ingénieur. (2005) 19.
- [2] L.C.E. Struik, Physical aging in amorphous polymers and other materials, Elsevier, Amsterdam, 1978.
- [3] J.M. Hutchinson, Physical aging of polymers, Prog. Polym. Sci. 20 (1995) 703–760.
- [4] E. Kong, Physical aging in epoxy matrices and composites, in: K. Dušek (Ed.), Epoxy Resins Compos. IV, Springer Berlin / Heidelberg, 1986: pp. 125–171.
- [5] A. Lee, G.B. McKenna, Effect of crosslink density on physical ageing of epoxy networks, Polymer (Guildf). 29 (1988) 1812–1817.
- [6] C. G.'Sell, G.B. McKenna, Influence of physical ageing on the yield response of model DGEBA/poly(propylene oxide) epoxy glasses, Polymer (Guildf). 33 (1992) 2103–2113.
- [7] G. Guero, T. Vu-Khanh, Mechanisms of Physical Aging in Polypropylene, in: Part. Contin. Asp. Mesomech., 2010: pp. 63–72.

- [8] D.J. Plazek, J.H. Magill, I. Echeverría, I.-C. Chay, Viscoelastic behavior of 1,3,5 tri  $\alpha$ -naphthyl benzene (will the real TaNB please stand up), J. Chem. Phys. 110 (1999) 10445–10451.
- [9] M.R. Tant, G.L. Wilkes, Physical aging studies of semicrystalline poly(ethylene terephthalate), J. Appl. Polym. Sci. 26 (1981) 2813–2825.
- [10] L. Ladouce, Déformation non élastique homogène et hétérogène du poly(éthylène terephthalate) amorphe et semi cristallin, Thèse de l'université de Lyon, 1995.
- [11] E.S.-W. Kong, G.L. Wilkes, J.E. McGrath, A.K. Banthia, Y. Mohajer, M.R. Tant, Physical aging of linear and network epoxy resins, Polym. Eng. Sci. 21 (1981) 943–950.
- [12] S. Etienne, N. Hazeg, E. Duval, A. Mermet, A. Wypych, L. David, Physical aging and molecular mobility of amorphous polymers, J. Non. Cryst. Solids. 353 (2007) 3871–3878.
- [13] A. Le Guen-Geffroy, Marine ageing and fatigue of carbon/epoxy composite propeller blades, Thèse de l'université de Bretagne Occidentale, 2019.
- [14] P. Pekarski, J. Hampe, I. Böhm, H.-G. Brion, R. Kirchheim, Effect of aging and conditioning on diffusion and sorption of small molecules in polymer glasses, Macromolecules. 33 (2000) 2192–2199.
- [15] R.D. Bradshaw, L.C. Brinson, Physical aging in polymers and polymer composites: an analysis and method for time-aging time superposition, Polym. Eng. Sci. 37 (1997) 31–44.
- [16] A. Le Guen-Geffroy, P.-Y. Le Gac, B. Habert, P. Davies, Physical ageing of epoxy in a wet environment: Coupling between plasticization and physical ageing, Polym. Degrad. Stab. 168 (2019).
- [17] D. Gibhardt, C. Buggisch, D. Meyer, B. Fiedler, Hygrothermal Aging History of Amine-Epoxy Resins: Effects on Thermo-Mechanical Properties, Front. Mater. 9 (2022).
- [18] D.Y. Perera, Physical ageing of organic coatings, Prog. Org. Coatings. 47 (2003) 61–76.
- [19] D.Y. Perera, Effect of thermal and hygroscopic history on physical ageing of organic coatings, Prog. Org. Coatings. 44 (2002) 55–62.
- [20] S.G. Croll, X. Shi, B.M.D. Fernando, The interplay of physical aging and degradation during weathering for two crosslinked coatings, Prog. Org. Coatings. 61 (2008) 136–144.
- [21] Y. Elkebir, S. Mallarino, D. Trinh, S. Touzain, Effect of physical ageing onto the water uptake in epoxy coatings, Electrochim. Acta. 337 (2020).
- [22] B. Quelennec, Investigation des dynamiques relaxationnelles dans des systèmes époxy pour apporter une meilleure compréhension des effets de vieillissement physiques et chimiques dans le cadre d'applications structurales., Normandie Université, 2022. <https://theses.hal.science/tel-04101662>.

**Contexte partenarial** (cotutelle internationale, EU-CONEXUS, partenariat avec un autre laboratoire, une entreprise...)

**Impacts** (scientifiques, technologiques, socio-économiques, environnementaux, sociétaux...)

Les impacts scientifiques et technologiques peuvent être décrits comme suit :

- compréhension des **mécanismes de vieillissements couplés** des résines polymères avec VP
- compréhension de **l'influence de la microstructure** (durcisseurs / pré-polymère) sur le couplage VP/absorption d'eau
- Mise en évidence de l'influence du VP généré lors de essais de VA : questionnement du **calibrage des essais VA** et de leur représentativité vis-à-vis des essais VN
- **optimisation des formulations peintures/polymères pour une plus grande durabilité**

Une plus grande durabilité de ces revêtements polymères amènera donc à :

- une **optimisation des opérations de maintenance** d'où des économies financières, d'énergie et de matière première d'origine fossile.
- une **plus grande sécurité des bâtiments, des infrastructures et des équipements**, contribuant ainsi à réduire les risques d'accidents et de dommages matériels et à protéger les personnes qui utilisent ces structures.

**Programme de travail du doctorant** (tâches confiées au doctorant)

Bibliographie, réalisation des échantillons polymères, essais de vieillissement et caractérisations (électrochimiques, DSC, DMA, IR-TF, essais de traction), synthèse et présentation des résultats, communications orales et écrites, rédaction manuscrit de thèse et articles associés.

**Calendrier de réalisation**

Année 1 :

- Réalisation de films libres, présentant différents taux de vieillissement physique, pour caractérisation des propriétés physico-chimiques et mécaniques initiales, avec différents systèmes époxy/durcisseur.
- Réalisation d'éprouvettes revêtues, présentant différents taux de vieillissement physique.

Année 2 :

- Vieillissement d'échantillons modèles en immersion (VA et VN), puis caractérisation des modes de sorption et de l'évolution des propriétés physico-chimiques et mécaniques ; Comparaison des modes de vieillissement VA et VN ;
  - Mise en évidence des couplages VP/VH ; Décorrélation VP/VH par essais de rajeunissement.
- Année 3 :
- modélisation des cinétiques de VP (modèles KWW et autres).
  - Rédaction du manuscrit de thèse.

**Accompagnement du doctorant / Fonctionnement de la thèse** (*accompagnement humain, matériel, financier, en particulier pour la prise en charge du fonctionnement de la thèse et des dépenses associées*)

Au niveau local, le sujet de thèse impliquera les Dr. S. Mallarino, D. Trinh et le Pr. S. Touzain du LaSIE, c'est-à-dire tous les membres de la thématique Peintures, polymères et composites, de l'opération Protection des Matériaux et Revêtements, de l'axe Durabilité, Microstructure, Protection et Revêtements du LaSIE.

Matériel : La thématique Peintures, polymères et composites dispose déjà de tous les équipements de caractérisation (outils électrochimiques et de caractérisation des polymères) et de vieillissement des matériaux.

Moyens financiers : contrats et prestations externes (ligne budgétaire CNRS presta\_paint).