

Offre de thèse CIFRE - TOULOUSE

Airbus CRT	Softmat, UMR CNRS 5623, Université de Toulouse	ICA, Université de Toulouse, UMR CNRS 5312
 https://www.airbus.com/en	 https://softmat.fr/	 https://ica.cnrs.fr/

Contexte

Le « Central Research & Technology » (CRT) d'Airbus a pour vocation à travailler sur des projets d'intérêt technologique pour l'ensemble des divisions d'Airbus. Ses différents projets visent à développer des nouvelles briques technologiques pour les futures générations de produits Airbus et à acquérir de l'expertise sur des technologies de pointe.

Les projets du département « Matériaux » du CRT (1XRM) se focalisent sur le développement et l'étude de nouveaux matériaux hautes performances ainsi que sur leur technique de fabrication. Un des axes de développement du domaine Matériaux est orienté vers l'étude et le développement de matériaux dont les propriétés doivent permettre de répondre aux perspectives de réparabilité, reprocessabilité et recyclage tout en conservant voire en augmentant les performances actuelles.

Dans ce sens, une nouvelle voie d'exploration s'est progressivement ouverte ces dernières années avec la montée en maturité des chimies vitrimères. Dans cette génération de matériaux il existe aujourd'hui plusieurs variétés de chimie qui mettent en œuvre des mécanismes de réversibilité de création de réseau covalent adaptable (CAN). A ce jour et dans notre contexte industriel de produits pour l'aéronautique, les systèmes thermodurcissables de type époxy/amine avec cette capacité d'adaptation sont étudiés dans différentes combinaisons de constituants avec plus ou moins de succès en fonction des exigences de mise en œuvre et d'utilisation finale. L'aspect durabilité de ces matériaux du fait de leur particularité et l'efficacité des propriétés attendues lié à cette chimie réversible pose question sur la qualité, fiabilité des composites réalisés à partir de ces systèmes. Si l'on prend par exemple l'assemblage de pièces composites, assembler puis séparer les pièces sont déjà des actions testées pour diverses applications [1]. L'adhésion de polymère entre eux est un phénomène complexe qui implique une grande variété de mécanismes (Fig.1).

Les vitrimères permettent majoritairement le mécanisme de type I (covalent bond) comme on le rencontre dans le cas d'utilisation de process d'assemblage de structures de type co-bonding et préférentiellement de co-curing. Cependant, avec des liaisons covalentes et des adhésifs structuraux thermodurcissables la séparation n'est plus envisageable. C'est pourquoi la thèse va étudier des colles vitrimères aux propriétés compatibles avec les requis d'un assemblage structural aéronautique.

Le phénomène d'adhésion est également sous-jacent dans le cas d'une recherche de réparabilité ou d'auto-réparabilité pour par exemple réparer les dommages consécutifs à un impact ou absorber des micro-fissurations ou encore réduire l'impact du fluage et défauts résultants.

Dans le cas de mise en œuvre pour du formage, les matériaux vitrimères peuvent être de bons candidats si toutefois la relaxation du réseau et la mise en forme sont compatibles et le cas échéant permettent de conserver les propriétés initiales.

Afin de garantir l'adhésion, la réparabilité, le recyclage dans certains cas comme le réassemblage, reprocessabilité, consolidation de copeaux par exemple, il est donc nécessaire de caractériser, quantifier, suivre les liaisons qui se forment au cours des processus de mise en œuvre.

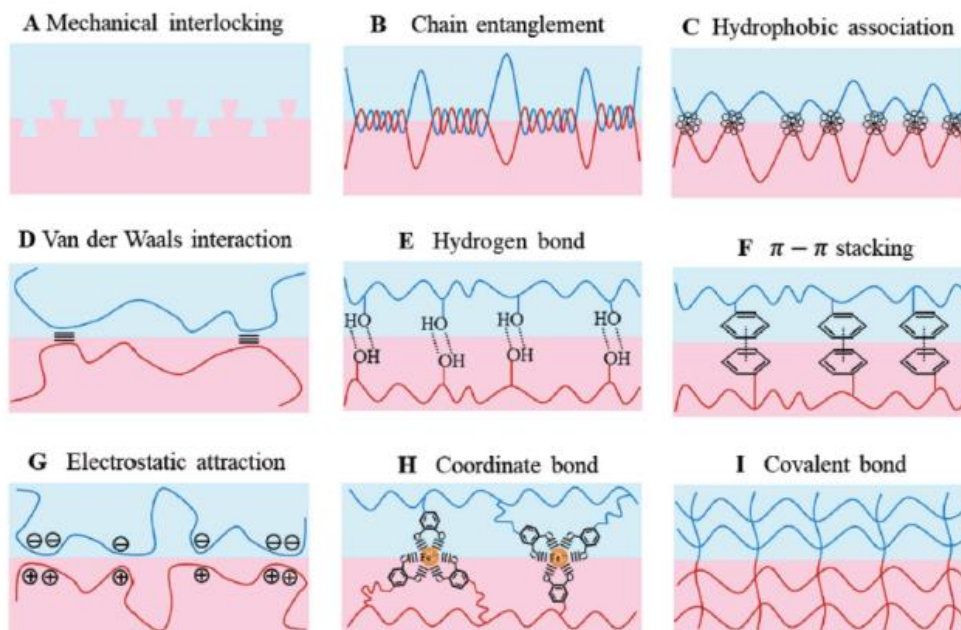


Fig. 1. Mécanismes d'interactions possibles entre deux surfaces collées [1]

Objectif de la thèse :

L'objectif de la thèse proposée est d'étudier des points de vue chimique et physique (nature des liaisons entre adhésif et substrats) et mécanique les collages structuraux avec adhésif vitrimère. Les formulations vitrimères développées devront répondre totalement aux requis des adhésifs structuraux aéronautiques notamment en termes :

- de mise en œuvre dans le cadre d'une fabrication en co-curing avec des prepreps carbone/époxy ;
- de tenue en température avec une Tg suffisamment élevée ;
- de reprise d'humidité et
- de caractéristiques mécaniques.

L'équipe P3R (Polymerization Processes by Radical Polymerization) du laboratoire SOFTMAT possède une forte expertise en chimie dynamique ainsi que sur l'analyse des relations structures-propriétés, notamment par rhéologie, de matériaux stimulables tels que les CANs (Covalent Adaptable Networks) et les vitrimères avec plusieurs articles publiés sur le sujet depuis 2020, dont certaines en collaborations avec l'ICA [2-10].

Aux échelles de la chimie et de la physique, il est envisagé d'utiliser différents techniques expérimentales (FTIR, XPS, RMN état solide... [11,12]) pour caractériser les fonctions réactives résiduelles à la surface de substrats composites ou métalliques et évaluer et décrire l'évolution de la morphologie du réseau et de la mobilité moléculaire des vitrimères.

Il s'agira aussi d'étudier les capacités de ces adhésifs à supporter des désassemblages et recollages successifs grâce aux propriétés vitrimères et de contrôler l'évolution des liaisons entre substrat et adhésif après chaque réassemblage. L'étude de paramètres clés comme le degré d'avancement et la température de transition vitreuse au cours des cycles d'assemblage (collage)/désassemblage est essentielle pour déterminer la durée de vie réelle de ces matériaux.

Du point de vue mécanique, dans un premier temps il s'agira de produire les objets nécessaires à l'étude des adhésifs vitrimères :

- des stratifiés carbone/époxy qui serviront ensuite de substrats ;

- des sandwichs à âme NIDA NOMEX fabriqués soit en co-cuisson (co-curing) soit en co-collage (co-bonding) ou encore en collage secondaire (secondary bonding) ;
- des joints collés simple ou double recouvrement avec des substrats composites.

Deux échelles seront étudiées : micromécanique avec des essais d'adhésion fibre matrice en fonction des formulations de vitrimère (tests de pull-out) et macromécanique avec différents tests de tenue mécanique des collages structuraux (single lap, mode I, ...) ou de collage de peaux sur des âmes de structures sandwich (tambour grimpant par exemple) sur la plage des températures d'usage en aéronautique. Ces essais seront reconduits à l'issu de chaque recollage afin d'évaluer les potentielles évolutions des caractéristiques mécaniques de l'adhésif.

Compétences du/de la candidat/e :

Le/la candidat/e recherché/e est titulaire d'un Master Recherche ou d'un titre d'ingénieur en chimie des matériaux avec de bonnes bases en chimie et physique des polymères. Il/elle a des compétences avérées pour les travaux expérimentaux et est prêt/e à s'investir dans des travaux relevant de la fabrication de pièces composites et d'essais mécaniques. D'ailleurs des connaissances initiales dans le domaine mécanique (essais, exploitation des machines) serait fortement apprécié.

Rémunération, durée :

CIFRE AIRBUS environ 30 k€ bruts / an. Durée de la thèse 36 mois. Début souhaité 1^{er} Octobre.

Contacts académiques :

SOFTMAT : marc.guerre@cnrs.fr

ICA : philippe.olivier@utoulouse.fr

Références :

[1] Qian Shi, Chenyu Jin, Zhiqiang Chen, Le An, and Tiejun Wang On the Welding of Vitrimers: Chemistry, Mechanics and Applications. 18 May 2023 - Advanced Functional Materials. <https://doi.org/10.1002/adfm.202300288>

[2] **Marc Guerre**, C. Taplan, J. M. Winne and F. E. D. Prez, Vitrimers: directing chemical reactivity to control material properties. Chem. Sci., 2020, 11, 4855–4870; <https://doi.org/10.1039/D0SC01069C>.

[3] C. Taplan, **Marc Guerre**, J. M. Winne and F. E. D. Prez, Fast processing of highly crosslinked, low-viscosity vitrimers, Mater. Horiz., 2020, 7, 104–110; <https://doi.org/10.1039/C9MH01062A>.

[4] C. Taplan, **Marc Guerre** and F. E. Du Prez, Covalent Adaptable Networks Using β -Amino Esters as Thermally Reversible Building Blocks. J. Am. Chem. Soc., 2021, DOI:10.1021/jacs.1c03316.

[5] Vincent SCHENK « Matériaux composites hautes performances à matrices vitrimères pour applications aéronautiques » Thèse Université de Toulouse, soutenue le 01/12/2023. (Confidentialité de la thèse maintenue par IRT St-Exupéry jusqu'en 2027).

[6] Joséphine de CALBIAC « Composites à matrices vitrières pour applications spatiales » Thèse Université de Toulouse, soutenue le 05/12/2025.

[7] Vincent Schenk, Karine Labastie, Mathias Destarac, **Philippe Olivier**, **Marc Guerre**. Vitrimer composites: current status and future challenges Materials Advances, Royal Society of Chemistry. <http://dx.doi.org/10.1039/d2ma00654e>

[8] Vincent Schenk, Joséphine de Calbiac, Raffaele D'Elia, **Philippe Olivier**, Karine Labastie, Mathias Destarac, **Marc Guerre**. Epoxy Vitrimer Formulation for Resin Transfer Molding: Reactivity, Process,

and Material Characterization ACS Applied Polymer Materials, American Chemical Society, 2024. 6(10), pp.6087-6095. <http://dx.doi.org/10.1021/acsapm.4c00796>.

[9] Vincent Schenk, Raffaele D'elia, **Philippe Olivier**, Karine Labastie, Mathias Destarac, **Marc Guerre**. Exploring the Limits of High Tg Epoxy Vitrimers Produced through Resin Transfer Molding ACS Applied Materials & Interfaces, Washington, D.C.: American Chemical Society, 15(39), p.46357-46367. <http://dx.doi.org/10.1021/acsami.3c10007>.

[10] Vincent Schenk, **Philippe Olivier**, Karine Labastie, Mathias Destarac, **Marc Guerre**. Carbon fibres/RTM6 vitrimer and non-dynamic epoxy thermoset composites: comparative study of manufacturing, mechanical characteristics, water absorption, impact resistance, repairing and compression after impact. Composites Part B, Vo. 304, sept. 2025. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2025.112674>

[11] G. Gillberg, "Polymer surface characterization: An overview", The Journal of Adhesion, 21, 129, 1987, <https://doi.org/10.1080/00218468708074963>

[12] B. Pascual-Jose, R. Teruel-Juanes, S. de la Flor, A. Serra, and A. Ribes-Greus, "Analysis of covalent adaptable networks Based on disulfide exchange through broadband dielectric spectroscopy", Polymer Testing, 145, 108746, 2025, <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2025.108746>.