

PROPOSITION DE SUJET DE THESE (Overture en 2007)

Domaine de recherche : modélisation moléculaire, physico-chimie des polymères

Sujet : MODELISATION MOLECULAIRE DE LA DIFFUSION DE MOLECULES DE MASSE INTERMEDIAIRE DANS LES MATRICES POLYOLEFINES.

Contexte

Parce que la diffusion modifie la réactivité des additifs (ex. antioxydants) et leur capacité à se désorber, la compréhension et la maîtrise des processus de diffusion moléculaire au sein des matériaux plastiques est particulièrement importante pour l'optimisation de leur durée de vie et leurs fonctions d'usage. Il n'existe pas aujourd'hui de modèles généraux pour prédire les coefficients de diffusion des molécules natives ou dégradées de type additifs (masses molaires comprises entre 100 et 1000 g.mol⁻¹) dans les matrices polymères enchevêtrées. Les travaux de thèse visent à étudier, à l'échelle moléculaire, les mouvements coopératifs du système polymère+additif responsables de la translation et donc de la marche aléatoire de l'additif au sein de la matrice.

Ces travaux s'inscrivent dans un Contrat de Programme de Recherche interdisciplinaire du CNRS 2006-2010 « Composite Polymer Ageing » (acronyme COPOLA) auquel participent 14 unités de recherche du CNRS, du CEA et de l'INRA et d'industriels (EDF, Nexans, Laborelec). Le sujet proposé s'appuie sur une collaboration entre une équipe de l'Institut Charles Sadron spécialisée dans la théorie et la simulation des polymères et une équipe de l'Institut National de Recherche Agronomique attachée à la maîtrise du risque de contamination des aliments par les substances des matériaux des emballages.

Descriptif

A la différence de la diffusion des gaz, la translation ou la réorientation des molécules de masse intermédiaire de type additifs requiert une succession de mouvements coopératifs des chaînes du polymère. L'amplitude des fluctuations requises pour leur translation dépend fortement de la taille, la rigidité et la forme de la molécule diffusante. Les premières dynamiques moléculaires ont confirmé les effets très significatifs du confinement et du piégeage de ces molécules. Ces effets entropiques sont particulièrement importants pour les molécules présentant de nombreux plans de symétrie. Ils conduisent à de nombreux changements de conformations ou de réorientations, qui ne sont pas accompagnés par une translation du centre de masse sur le long terme. Afin d'étudier plus largement ces effets sur des échelles de temps plus importantes (au-delà de la centaine de nanosecondes), des modèles dits « gros grains » d'additifs prototypes et du polymère seront réalisés et étudiés. Certains résultats identifiés (type de mouvement, énergie d'activation) pourront bénéficier d'une vérification expérimentale en Résonance Paramagnétique Electronique (RPE) pour des sondes paramagnétiques et en microscopie confocale à balayage laser pour des sondes fluorescentes.

Méthodes utilisées : dynamique moléculaire semi empirique, physique statistique (des connaissances en programmation seront appréciées).

Intitulé du DEA souhaité: Matière Condensée, Chimie et Physico-chimie de la Matière, Chimie et Physico-chimie des Polymères, Chimie informatique et Théorique, Physico-chimie des Matériaux Macromoléculaires, Polymères, Spectrométries et Physico-chimie Structurales ou tout DEA incluant un volet physico-chimie théorique.

Responsable de thèse : Hendrik Meyer (hmeyer@ics.u-strasbg.fr)

La majorité des travaux sera effectuée à l'Institut Charles Sadron à Strasbourg.

Formulaire téléchargeable: <http://www.sg.cnrs.fr/drh/emploi-nonperm/pdf/dossier-bdi-06.pdf>

Correspondants : Olivier Vitrac, Chargé de Recherche INRA

vitrac@ensia.fr, tel. +33 (0)169 935 063 – fax. +33 (0)169 915 185

Hendrik Meyer, Chargé de Recherche CNRS

hmeyer@ics.u-strasbg.fr, tel. +33 (0)388 414 032 – fax. +33 (0)388 414 099