

Sujet de thèse : Propriétés dépendantes du temps dans les verres polymères sous pression : du vieillissement physique à la complexité microstructurale

Encadrement scientifique

Direction : Pr Laurent Delbreilh, Université de Rouen Normandie, GPM UMR CNRS 6634

Co-direction : Dr Nicolas Delpouve, Université de Rouen Normandie, GPM UMR CNRS 6634

Laboratoire d'accueil

Groupe de Physique des Matériaux (GPM), UMR CNRS 6634 – Université de Rouen Normandie

Département / équipe : Systèmes Désordonnés et Polymères (SDP)

Financement / début

Contrat doctoral (alloc d'établissement / MESR, 2 300 euros brut/mois) – démarrage: octobre 2026

Contexte scientifique

De nombreux polymères sont utilisés en conditions de pression élevée dans des environnements industriels exigeants (transport et production, réseaux gaz/hydrogène, systèmes hydrauliques, structures soumises à fortes contraintes). Dans ces situations, la pression agit directement sur la densité et la mobilité moléculaire, et influence des phénomènes dépendants du temps qui conditionnent la durabilité : évolution des propriétés mécaniques, fluage, sensibilité à l'endommagement et stabilité en service.

Parmi ces phénomènes, le vieillissement physique occupe une place centrale. Il s'agit d'une évolution lente, réversible, d'un polymère vitreux maintenu sous sa transition vitreuse : le matériau se densifie progressivement et ses propriétés évoluent même à température constante. Si le vieillissement physique est bien documenté à pression atmosphérique, son comportement sous haute pression – et surtout le lien direct entre état structural et dynamique moléculaire pendant la densification – reste insuffisamment compris.

Cette thèse propose d'utiliser la pression comme variable expérimentale de contrôle pour construire des protocoles rigoureux (notamment isothermes) et relier, de manière quantitative, dynamique segmentale, relaxation structurale et évolution microstructurale. Le matériau d'étude sera un polymère biosourcé largement utilisé, le PLA (acide polylactique), étudié sur une série de masses molaires et dans des états où la microstructure peut devenir complexe (amorphe / semi-cristallin).

Objectifs

L'objectif général est d'établir une description quantitative des propriétés dépendantes du temps des verres polymères sous pression, en combinant mesures dynamiques in situ et caractérisations thermiques/structurales. Plus précisément, la thèse vise à :

- Établir une base de référence à l'équilibre sous pression : mesurer la dynamique segmentale du PLA en fonction de la température et de la pression, et quantifier la sensibilité à la densité.
- Développer et analyser le vieillissement physique isotherme sous pression : appliquer des sauts et paliers de pression sous la transition vitreuse, et suivre en temps réel l'évolution de la dynamique au cours du vieillissement.
- Traiter la complexité du vieillissement : tester si l'évolution peut être décrite par une seule échelle de temps interne ou si plusieurs mécanismes sont nécessaires pour interpréter certaines composantes lentes.
- Relier dynamique, masse molaire et microstructure : comprendre comment la masse molaire et les états semi-cristallins (amorphe vs semi-cristallin, fractions amorphes de mobilités différentes) modifient la dynamique et la cinétique de vieillissement, et comment la pression influence l'apparition/évolution de ces microstructures entre transition vitreuse et fusion.

Programme expérimental (approche et étapes)

Le projet repose sur une combinaison d'outils disponibles au GPM :

- Spectroscopie diélectrique large bande (BDS), incluant le dispositif sous pression hydrostatique (suivi direct de la dynamique moléculaire)
- Calorimétrie (DSC) et calorimétrie rapide (FSC) pour qualifier les états structuraux et quantifier la relaxation structurale (signature enthalpique).
- Caractérisations structurales adaptées aux états semi-cristallins (par exemple diffraction RX selon besoins et accès).

En ce qui concerne les objectifs scientifiques, le projet s'articule autour de trois axes :

Axe A — Dynamique segmentale à l'équilibre sous pression (référence)

- Cartographier la dynamique du PLA sous pression sur des fenêtres pertinentes en température.
- Extraire des paramètres robustes décrivant la sensibilité de la dynamique à la pression/densité.
- Construire la référence nécessaire pour interpréter les états hors équilibre (vieillissement).

Axe B — Vieillissement physique isotherme sous pression : suivi en temps réel

- Mettre en place des protocoles « saut de pression + palier isotherme » sous la transition vitreuse.
- Suivre l'évolution au cours du temps par BDS sous pression (signature dynamique pendant la densification).
- Caractériser en parallèle la relaxation structurale via DSC/FSC sur des états sélectionnés, avec une procédure adaptée pour conserver l'état structural lors du retour aux conditions ambiantes.
- Confronter les résultats à des cadres de description du vieillissement (variables fictives, modèles phénoménologiques) et tester des hypothèses récentes sur la complexité cinétique.

Axe C — Masse molaire et complexité microstructurale sous pression

- Étudier une série de PLA (de faible à forte masse molaire) afin d'établir des corrélations entre paramètres dynamiques, cinétiques de vieillissement et masse molaire.
- Construire des protocoles entre transition vitreuse et fusion pour explorer l'apparition d'états semi-cristallins et leur influence sur la dynamique amorphe.
- Relier les signatures dynamiques (BDS) aux signatures thermiques (DSC/FSC) et structurales, en tenant compte de la coexistence de fractions amorphes de mobilités différentes dans certains états.

Ouverture / collaborations scientifiques

Le projet s'inscrit dans une dynamique d'équipe et pourra s'appuyer sur des échanges scientifiques avec des partenaires académiques internationaux sur la thématique vieillissement/dynamique.

Profil recherché

Nous recherchons un(e) candidat(e) motivé(e), ayant :

- un Master 2 ou diplôme d'ingénieur en physique, science des matériaux, polymères ou domaine proche ;
- un goût marqué pour l'expérimentation (rigueur, autonomie progressive, soin métrologique) ;
- un intérêt pour les matériaux vitreux, la dynamique moléculaire, le vieillissement et/ou les polymères semi-cristallins ;
- une capacité à analyser des données et à rédiger scientifiquement (programmation de base appréciée : Python/Matlab, etc.) ;
- un anglais scientifique opérationnel.

Candidature (contact)

Pr Laurent Delbreilh : laurent.delbreilh@univ-rouen.fr

Dr Nicolas Delpouve : nicolas.delpouve1@univ-rouen.fr

(Dossier : CV + relevés de notes + lettre de motivation + contacts de référence)