

CONCLUSION GENERALE

"It seems to me that the test of **Do we understand a particular subject in physics is Can we make a mechanical model of it ?**". Tels étaient les propos de Thomson (*Baltimore Lectures*, 1904).

Notre objectif était d'optimiser l'utilisation des modèles mécaniques afin de mieux exploiter les données viscoélastiques expérimentales des systèmes polymères multiphasés en général, et des mélanges de polymères en particulier, en vue de cerner les différents aspects de la synergie qui s'établit entre les propriétés individuelles des constituants, la morphologie et l'activité aux interphases de ces systèmes hétérophasés. Il nous importait notamment de montrer que l'apport de la modélisation mécanique à l'étude des propriétés viscoélastiques des systèmes polymères multiphasés ne se limite pas à la seule prédiction de leur comportement viscoélastique : bien plus que cela, celle-ci permet d'accroître la potentialité d'exploitation des thermogrammes viscoélastiques et d'accéder ainsi à des informations, inaccessibles par ailleurs, relatives aux propriétés *effectives* des constituants mélangés.

Dans une première étape, nous nous sommes attachés à analyser la microstructure du réseau *ex*-DGEBA-MCDEA en termes d'aptitude à la mobilité moléculaire aux courte et grande distances. L'étude au viscoélasticimètre de ce réseau thermodurci (commun à tous les mélanges de polymères que nous avons utilisés) a permis de mettre en évidence trois processus relaxationnels distincts : les relaxations sous-vitreuses β (qui se manifeste vers -70°C pour une fréquence de sollicitation de 1Hz) et ω (vers 60°C à 1Hz) et la relaxation principale α associée à la transition vitreuse (à 186°C à 1Hz). Nous avons également entrepris d'analyser l'influence de l'eau et du vieillissement physique sur les caractéristiques de ces relaxations sous-vitreuses. Cette étape initiale relative au seul réseau thermodurci nous a servi de référence pour évaluer l'intensité des modifications microstructurales de la phase TD induites par la présence des TP dans les différents mélanges de polymères TD/TP étudiés.

Nous avons ensuite étudié le comportement viscoélastique des mélanges binaires TD/TP contenant 10% ou 20% massiques du thermoplastique PEI. Des écarts observés entre les résultats obtenus par spectrométrie mécanique et d'autres issus d'une étude menée parallèlement par calorimétrie différentielle à balayage ont suscité notre intérêt. Cela nous a conduit à bien distinguer sur les thermogrammes viscoélastiques expérimentaux, la contribution des effets liés au couplage mécanique entre les phases macromoléculaires, des modifications microstructurales des différentes chaînes TD et TP induites par les interactions physico-chimiques pouvant s'établir entre elles du fait de leurs affinités respectives et de leur proximité. Une telle séparation a été opérée au moyen du modèle mécanique auto-cohérent à (2+1) phases de Christensen et Lo permettant la prise en compte de l'arrangement géométrique des phases polymères propre à chacun des mélanges binaires TD/TP. De cette analyse, il ressort la confirmation de l'importance de s'affranchir de la contribution liée au ***couplage mécanique entre phases, y compris dans les mélanges de polymères***, avant d'entamer la discussion des thermogrammes viscoélastiques expérimentaux en termes de modification de l'aptitude à la mobilité moléculaire. Nos résultats ont notamment mis en évidence le fait que l'intensité de cette contribution peut aller jusqu'à masquer les modifications microstructurales réelles du réseau TD en présence du TP.

Toujours dans le cadre de l'étude des systèmes binaires, nous avons proposé une nouvelle représentation des données viscoélastiques d'un mélange qui consiste à porter l'évolution d'une grandeur proportionnelle au rapport des énergies dissipée et totale emmagasinée lors d'un cycle de sollicitation mécanique, en fonction du module de son module complexe d'élasticité. Cette représentation peut bien évidemment être effectuée soit à partir des données viscoélastiques expérimentales, soit à partir des données "théoriques" issues du modèle mécanique de Christensen et Lo permettant la prise en compte de la morphologie *globale* des mélanges. En combinant ainsi de manière originale nos résultats expérimentaux et "théoriques", nous avons pu montrer que cette nouvelle représentation des données viscoélastiques permet une *première estimation qualitative de la morphologie* du mélange multiphasé étudié.

Enfin, nous avons analysé le comportement viscoélastique d'un mélange ternaire de polymères à matrice thermodurcissable et inclusions thermoplastiques PPE compatibilisé par un agent réactif. Compte tenu de la réactivité du copolymère employé pour compatibiliser le mélange TD/TP, nous ne disposons au niveau expérimental que de très peu d'informations relatives à l'interphase générée *in situ* au cours de la mise en œuvre du mélange. Toutefois, au travers de l'étude du comportement viscoélastique du système ternaire TD/TP compatibilisé, nous avons pu mettre en évidence la présence aux alentours de 60°C d'une relaxation additionnelle, révélatrice de l'interphase, et dont les caractéristiques viscoélastiques sont influencées de manière significative par l'histoire thermique des échantillons. C'est au moyen du modèle mécanique à (n+1) phases de Hervé et Zaoui que nous avons pu compléter notre étude expérimentale de ce système. Plus précisément, nous avons exploré les possibilités d'utilisation de ce modèle mécanique (qui permet la prise en compte de l'interphase comme une phase à part entière) pour améliorer la compréhension du comportement viscoélastique du mélange, par le biais de la caractérisation viscoélastique de sa zone interfaciale effective. Ceci nous a conduit à développer une utilisation originale du modèle mécanique auto-cohérent à (3+1) phases, retenue sous l'appellation *mode inverse*, qui se différencie de l'utilisation courante des modèles mécaniques (retenue par analogie sous l'appellation *mode direct*) consistant à prédire le comportement viscoélastique d'un système multiphasé à partir des caractéristiques de ses constituants séparés, par son objectif qui est d'estimer les propriétés viscoélastiques effectives d'une phase au sein même du matériau polymère multiphasé. La mise au point du *mode inverse* a nécessité d'avoir recours à différents systèmes polymères multiphasés "modèles" que nous avons choisis dans la littérature. A l'issue de cette étape indispensable, nous avons pu appliquer sereinement le modèle mécanique à (3+1) phases en *mode inverse* en vue d'accéder aux propriétés viscoélastiques réelles de l'interphase du mélange ternaire TD/TP compatibilisé. Les résultats d'une telle *extraction du comportement viscoélastique individuel de l'interphase* sont inaccessibles par ailleurs et nous ont permis, au moyen de leur combinaison avec les résultats expérimentaux, d'associer la relaxation d'interphase observée sur le thermogramme viscoélastique expérimental du mélange ternaire TD/TP compatibilisé à une *transition micromécanique*. Nous considérons que l'observation d'une telle contribution additionnelle sur le thermogramme viscoélastique d'un matériau polymère multiphasé est à la fois *révélatrice* de la présence d'une interphase au sein de la microstructure du matériau et *indicateur* d'une importante mobilité des segments moléculaires qui se trouvent dans la région interfaciale.

Afin d'accroître la potentialité des quelques "outils" issus de la modélisation mécanique proposés au fil de ce manuscrit, il pourrait s'avérer intéressant :

- d'envisager le développement d'une approche mécanique capable de prédire le comportement viscoélastique de systèmes multiphasés présentant une morphologie de type bicontinu.

Ceci permettrait notamment l'estimation de la contribution, sur les thermogrammes viscoélastiques, des effets liés au couplage mécanique entre des phases bicontinues.

- de chercher à affiner encore l'extraction des propriétés de la zone interfaciale qu'il est nécessaire, au niveau expérimental, d'imaginer avec des frontières "floues" mais qu'il est incontournable d'assimiler dans l'approche mécanique auto-cohérente, à une phase homogène intermédiaire entre deux autres phases homogènes.

Certes, ceci pourrait sans doute être réalisable au moyen d'un modèle mécanique auto-cohérent au nombre de phases supérieur à $(3+1)$, c'est-à-dire permettant de subdiviser à souhait la zone interfaciale de sorte à rendre compte du gradient de propriétés (et de composition) occulté lorsque cette phase intermédiaire est considérée homogène.

Il nous paraît toutefois plus raisonnable d'orienter les travaux futurs vers une approche conceptuellement différente de la modélisation mécanique (qui consiste à porter un regard macroscopique sur des phénomènes régis, en fait, à l'échelle des molécules). Une telle démarche devrait être capable de reproduire ce qui se passe effectivement à l'échelle moléculaire à partir de ce qu'il nous est possible d'observer expérimentalement (ou de prédire au moyen de l'approche mécanique) à l'échelle macroscopique. Entre autres, notre regard se porte notamment vers les techniques de Dynamique Moléculaire...