

NANOCOMPOSITES DE POLYCETONE ALIPHATIQUE RENFORCÉES AU GRAPHÈNE : VERS UNE ALTERNATIVE DURABLE AUX POLYAMIDES

Par

Omayma BELGACEM

MÉMOIRE PRÉSENTÉ À L'ÉCOLE DE TECHNOLOGIE SUPÉRIEURE
COMME EXIGENCE PARTIELLE À L'OBTENTION DE
LA MAÎTRISE AVEC MÉMOIRE EN GÉNIE MÉCANIQUE
M. Sc. A.

MONTRÉAL, LE 28 AOÛT 2026

ÉCOLE DE TECHNOLOGIE SUPÉRIEURE
UNIVERSITÉ DU QUÉBEC



Omayma Belgacem, 2026



Cette licence [Creative Commons](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/) signifie qu'il est permis de diffuser, d'imprimer ou de sauvegarder sur un autre support une partie ou la totalité de cette œuvre à condition de mentionner l'auteur, que ces utilisations soient faites à des fins non commerciales et que le contenu de l'œuvre n'ait pas été modifié.

PRÉSENTATION DU JURY

CE MÉMOIRE A ÉTÉ EVALUÉ

PAR UN JURY COMPOSÉ DE :

Mme. Emna Helal, directrice de mémoire
Département de génie aérospatial à l'École de technologie supérieure

Mme. Mariia Zhuldybina, présidente du jury
Département de génie électrique à l'École de technologie supérieure

Mme. Gelareh Momen, membre du jury
Département de génie aérospatial à l'École de technologie supérieure

IL A FAIT L'OBJET D'UNE SOUTENANCE DEVANT JURY ET PUBLIC

LE 16 JUIN 2026

A L'ÉCOLE DE TECHNOLOGIE SUPÉRIEURE

REMERCIEMENTS

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à ma directrice de recherche, Prof. Emna Helal, pour son accompagnement, sa patience et ses précieux conseils tout au long de ce travail. Sa rigueur scientifique, sa disponibilité et son soutien constant ont été essentiels à la réalisation de cette étude et m'ont permis de progresser tant sur le plan académique que personnel. Son expertise et ses encouragements m'ont guidée à chaque étape de ce projet et ont grandement contribué à la réussite de ce mémoire.

Je remercie vivement les membres du jury d'avoir accepté d'évaluer ce travail et pour le temps qu'ils ont consacré à son examen.

Je remercie également les techniciens du département de génie, en particulier M. Nabil Mazeghrane, M. Radu Romanica et M. Serge Plamondon, dont l'assistance logistique et technique a grandement facilité la réalisation des travaux expérimentaux et le bon déroulement des activités en laboratoire. J'adresse également mes sincères remerciements à mes collègues Daria, Nourin et Ziani pour leur formation, leur disponibilité et leur soutien tout au long de ce travail.

Je souhaite exprimer ma reconnaissance la plus sincère à ma famille, qui occupe une place centrale dans ma vie et sans qui ce mémoire n'aurait pas pu voir le jour. À mes parents, pour leur amour inconditionnel, leur patience et leur soutien indéfectible, qui m'ont accompagnée et guidée à chaque étape de ce parcours. À mes frères et sœurs, pour leur affection, leurs encouragements constants et leur présence chaleureuse, qui ont été une source inépuisable de réconfort et de motivation. Vous êtes mon pilier, ma force et ma plus grande source d'inspiration. Ce mémoire vous est dédié avec tout mon amour.

Merci à vous tous de m'avoir toujours encouragée à poursuivre mes études et à profiter de cet incroyable ascenseur social qu'est l'école

Nanocomposites de polycétone aliphatique renforcées au graphène : Vers une alternative durable aux polyamides

Omayma BELGACEM

RÉSUMÉ

La polycétone aliphatique (PK) est un polymère technique émergent présentant des propriétés mécaniques et barrières compétitives par rapport aux polymères techniques conventionnels tels que le polyamide 66 (PA66), tout en offrant une empreinte environnementale plus faible. Toutefois, sa stabilité thermique modérée lors du compoundage ainsi que les difficultés associées à sa mise en œuvre à l'état fondu limitent son utilisation dans des applications techniques exigeantes.

Dans ce contexte, l'incorporation de nanoplaquettes de graphène apparaît comme une stratégie prometteuse. Grâce à leurs remarquables propriétés thermiques, lubrifiantes et mécaniques, ces charges nanocarbonées peuvent agir comme des additifs multifonctionnels capables d'améliorer simultanément la processabilité, la stabilité thermique et les performances mécaniques de la PK.

L'objectif de ce travail est d'évaluer le potentiel du graphène pour améliorer la processabilité ainsi que les propriétés thermiques, mécaniques et thermomécaniques de la PK commerciale et des composites PK renforcés par fibres de verre (GF). À cette fin, deux grades de graphène multicouche (FLG), nommés FLG₁ et FLG₂ et différant par leur surface spécifique, ont été incorporés séparément dans la matrice PK par mélange à l'état fondu afin de préparer des nanocomposites PK/FLG. Par la suite, des composites hybrides PK/FLG/GF ont également été élaborés afin de combiner les effets de renforcement du graphène et des fibres de verre.

Les propriétés thermiques, mécaniques et thermomécaniques des matériaux élaborés ont été étudiées par analyse thermogravimétrique (TGA), calorimétrie différentielle à balayage (DSC), analyse mécanique dynamique (DMA), ainsi que par des essais mécaniques de traction et de flexion. Les résultats montrent que l'ajout de graphène améliore la processabilité de la PK, notamment par une réduction du couple de mélange lors du malaxage à l'état fondu. De plus, une amélioration de la stabilité thermique à haute température a été observée, suggérant un potentiel prometteur pour l'amélioration de la résistance au feu des composites.

L'étude du comportement de cristallisation indique que le graphène agit comme agent nucléant, modifiant la cinétique de cristallisation de la PK tout en restreignant la mobilité segmentaire des chaînes macromoléculaires à l'interface PK/graphène. Cet effet, confirmé par les analyses DMA, est plus prononcé pour le grade FLG₂, doté de la surface spécifique la plus élevée, indiquant une interaction interfaciale plus forte avec la matrice polymère.

Du point de vue mécanique, les nanocomposites présentent une augmentation notable de la rigidité et de la résistance, particulièrement en flexion et en présence du grade FLG₂. Par exemple, l'incorporation de FLG₂ entraîne une augmentation progressive du module d'Young atteignant environ 27 % à 5 % massique de FLG₂, tandis que les augmentations maximales du

VIII

module et de la résistance en flexion étaient respectivement de 61 % et 47 %, pour une teneur de 1 % en FLG₂. Enfin, l'incorporation simultanée de faibles teneurs en FLG comprises entre 0.5 et 1 % massique et de 15 à 30 % massique de fibres de verre conduit à un effet synergique, se traduisant par une augmentation de la rigidité et de la résistance, particulièrement en flexion. Cet effet est attribué à une meilleure interaction à l'interface PK/GF en présence de FLG. Il a été observé que l'incorporation de 0.5 à 1 % massique de FLG₂ permettait de substituer au moins 5 % massique de fibres de verre tout en maintenant des performances mécaniques équivalentes ou supérieures.

Ces résultats démontrent que le graphène constitue un additif multifonctionnel efficace pour optimiser les performances de la PK tout en préservant son potentiel en tant que polymère technique durable.

Mots-clés :

Polycétone aliphatique, polymères techniques durables, nanoplaquettes de graphène, nanocomposites polymères, stabilité thermique, processabilité.

Graphene-Reinforced Aliphatic Polyketone Nanocomposites: Towards Sustainable Alternatives to Polyamides

Omayma BELGACEM

ABSTRACT

Aliphatic polyketone (PK) is an emerging engineering polymer exhibiting competitive mechanical and barrier properties compared with conventional engineering polymers such as polyamide 66 (PA66), while offering a lower environmental footprint. However, its moderate thermal stability during compounding and the difficulty associated with its melt processing limit its use in technical applications.

In this context, the incorporation of graphene nanoplatelets appears to be a promising strategy. Owing to their remarkable thermal, lubricating, and mechanical properties, these nanocarbon fillers can act as multifunctional additives capable of simultaneously improving the processability, thermal stability, and mechanical performance of neat PK and PK/glass fibers composites.

The objective of this work is to evaluate the potential of graphene to enhance the processability as well as the thermal, mechanical, and thermomechanical properties of commercial PK and glass fiber (GF) reinforced PK composites. To this end, two grades of few-layer graphene (FLG), named FLG₁ and FLG₂ and differing in their specific surface area, were separately incorporated into the PK matrix through melt compounding to prepare PK/FLG nanocomposites. Subsequently, hybrid PK/FLG/GF composites were also developed to combine the reinforcing effects of both graphene and glass fibers.

The thermal, mechanical, and thermomechanical properties of the prepared materials were investigated using thermogravimetric analysis (TGA), differential scanning calorimetry (DSC), dynamic mechanical analysis (DMA), as well as tensile and flexural mechanical tests. The results show that the addition of graphene improves the processability of PK, particularly through a reduction in the mixing torque during melt mixing. Furthermore, an improvement in thermal stability at high temperatures was observed, suggesting a promising potential of graphene for enhancing the fire resistance performance of the composites.

The crystallization behaviour study indicates that graphene acts as a nucleating agent, modifying the crystallization kinetics of PK while restricting the segmental mobility of macromolecular chains at the PK/graphene interface. This latter effect, confirmed by DMA analysis, is more pronounced for the highest surface area FLG₂ grade, indicating a stronger interfacial interaction with the polymer matrix.

From a mechanical standpoint, the nanocomposites exhibit a noticeable increase in stiffness and strength, especially under flexural deformation and in the presence of FLG₂ grade. For instance, the incorporation of FLG₂ leads to a progressive increase in Young's modulus,

reaching approximately 27% at 5 wt% FLG₂ while the maximum increase in flexural modulus and strength were respectively 61% and 41%, at 1% FLG₂. Finally, the simultaneous incorporation of low FLG contents in the range 0.5 to 1 wt% and 15 to 30 wt% GF leads to a synergistic effect, resulting in increased stiffness and strength, especially in the flexural mode, and attributed to better interaction at the interface PK/GF in the presence of FLG. It was seen that the incorporation of 0.5 to 1 wt% FLG₂ could substitute at least 5 wt% GF in the hybrid composites while maintaining equivalent or better mechanical performance.

These results demonstrate that graphene is an effective multifunctional additive for optimizing the performance of PK and its glass fibers reinforced composites while maintaining its potential as a sustainable engineering polymer.

Keywords:

Aliphatic polyketone, sustainable engineering polymers, graphene nanoplatelets, polymer nanocomposites, thermal stability, processability.

TABLE DES MATIÈRES

	Page
INTRODUCTION	3
CHAPITRE 1 REVUE DE LA LITTERATURE	5
1.1 Introduction.....	5
1.2 Polycétone aliphatique.....	5
1.2.1 Structure	5
1.2.2 Historique	8
1.2.3 Propriétés	8
1.2.3.1 Propriétés thermiques.....	9
1.2.3.2 Propriétés mécaniques	9
1.2.3.3 Propriétés chimiques	10
1.2.3.4 Propriétés barrière	13
1.2.4 Applications	13
1.2.5 Comparaison de la PK avec les polymères techniques conventionnels.....	14
1.3 Composites et Nanocomposites à base de polycétone aliphatique	17
1.3.1 Généralités.....	17
1.3.1.1 Les nanoparticules carbonées	18
1.3.1.2 Les renforts fibreux.....	20
1.3.2 Propriétés des composites et nanocomposites à base de PK.....	22
1.3.2.1 Propriétés mécaniques	22
1.3.2.2 Propriétés thermiques.....	26
1.3.2.3 Propriétés électriques.....	33
1.3.3 Comparaison synthétique des principaux travaux.....	35
1.4 Conclusion	39
CHAPITRE 2 OBJECTIF DU PROJET DE RECHERCHE.....	41
2.1 Objectif général.....	41
2.2 Objectifs spécifiques	41
CHAPITRE 3 MATERIAUX ET METHODOLOGIE	41
3.1 Introduction.....	41
3.2 Matériaux	41
3.3 Fabrication et mise en forme des nanocomposites PK/graphène et des composites hybrides PK/graphène /fibre de verre	45
3.4 Caractérisation	49
3.4.1 Caractérisation chimique.....	50
3.4.2 Caractérisation thermique	50
3.4.2.1 Analyse thermogravimétrique (TGA).....	51
3.4.2.2 Analyse calorimétrique différentielle (DSC).....	51
3.4.3 Caractérisation microscopique	52

3.4.4	Caractérisation thermomécanique	53
3.4.5	Caractérisation Mécanique	53
3.4.5.1	Essais de traction.....	53
3.4.5.2	Essais de Flexion.....	54
3.5	Conclusion	55
CHAPITRE 4 RESULTATS ET DISCUSSION		57
4.1	Introduction.....	57
4.2	Nanocomposite PK/ graphène.....	58
4.2.1	Processabilité.....	58
4.2.2	Caractérisation chimique.....	61
4.2.3	Stabilité thermique	63
4.2.3.1	Analyse thermogravimétrique.....	63
4.2.3.2	Analyse calorimétrique différentielle	67
4.2.4	Microscopie électronique à balayage	76
4.2.5	Performance thermomécanique.....	77
4.2.6	Performance mécanique	80
4.2.6.1	Traction	80
4.2.6.2	Flexion	82
4.3	Composites hybrides PK/graphène/fibre de verre	84
4.3.1	Microscopie électronique à balayage	84
4.3.2	Performance thermomécanique.....	86
4.3.3	Performance mécanique	89
4.3.3.1	Traction	89
4.3.3.2	Flexion	92
4.4	Conclusion	94

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1	Propriétés thermiques de la PK.....	9
Tableau 1.2	Propriétés mécaniques typiques de la polycétone aliphatique.....	10
Tableau 1.3	Comparaison des principales structures et propriétés des polycétones aliphatiques, polyamides et polyoxyméthylènes Tiré de Kwon (2023) et You (2021).....	16
Tableau 1.4	Valeurs de la conductivité électrique des matériaux à base de PK.....	33
Tableau 1.5	Comparaison synthétique des principaux travaux sur les nanocomposites à base de PK.	36
Tableau 3.1	Caractéristiques de la PK utilisée.	44
Tableau 3.2	Les différentes propriétés de deux grades de graphène utilisés.....	44
Tableau 3.3	Formulations des nanocomposites PK/FLG et PK/GF/FLG préparés.....	47
Tableau 4.1	Résultats des analyses TGA.....	64
Tableau 4.2	Analyse des résultats DSC pour la PK étuvée.....	68

LISTE DES FIGURES

Figure 0.1	Structure chimique de la PK, PA6 et PA66 Tirée de Avient (Avient).....	4
Figure 1.1	Structure chimique du copolymère et terpolymère de polycétone aliphatique Tirée de Uysal (2024).....	6
Figure 1.2	Structure chimique du POM Tirée de Alamy (2017).....	6
Figure 1.3	Structure chimique de PA6 et PA66 Tirée de Martan (2014).....	7
Figure 1.4	Analyse du cycle de vie : facteur d'émission en CO ₂ des principaux polymères thermoplastiques Tirée de Avient (2024).....	7
Figure 1.5	Résistance chimique de PK, PA6 et PA66 chargé avec des fibres de verre dans une solution d'acide sulfurique 30% (30% H ₂ SO ₄ , 24 HRs, 23°C) Tirée de Avient (2024)	11
Figure 1.6	Spectres ATR-FTIR de l'EPCO vierge et des échantillons dégradés soumis à différentes durées de conditions de dégradation Tirée de Lin (2020)	12
Figure 1.7	Structure de graphène Tirée de Network (2015).....	19
Figure 1.8	Représentations structurales (schématiques) de (a) un MWCNT et (b) un SWCNT (Figure adaptée avec l'autorisation de l'American Chemical Society).....	19
Figure 1.9	Modèle de structure de l'oxyde de graphène Tirée de Hu Y. C (2016).....	20
Figure 1.10	Fibres de carbone et formes de produits : (a) fibres broyées, (b) fibres coupées, (c) fibres filamenteuses, (d) fibres biaxiales, (e) fibres unidirectionnelles, (f) tissu à armure toile, (g) tissu à armure sergé, (h) tissu à armure satin, (i) tissu unidirectionnel Tirée de Ursache (2023).....	21
Figure 1.11	Fibre de verre Tirée de Glass Fibre (2025).....	22
Figure 1.12	Caractéristiques mécaniques des composites de PK avec différents contenus de CF : (a) module d'Young, (b) résistance à la traction, (c) allongement à la rupture, et (d) courbes contrainte-déformation Tirée de Cho J.L (2019).....	24

Figure 1.13	Résistance au cisaillement interfacial (IFSS) entre les résines PK et les fibres de verre Tirée de Pearson (2023).....	25
Figure 1.14	(A) Résistance spécifique à la traction et (B) résistance à la flexion en fonction des courbes de concentration de renforcement pour certains composites fabriqués Tirée de Sansone N.D (2022)	26
Figure 1.15	Conductivités thermiques des composites à base de PK Tirée de Seki (2023).....	27
Figure 1.16	Thermogrammes de PK, MWCNTs, et PK-g-MWCNT examinés par TGA Tirée de Nam (2018).....	29
Figure 1.17	Analyse thermique des composites PK/CF : (a) calorimétrie différentielle à balayage (DSC), (b) analyse thermogravimétrique (TGA) Tirée de Cho (2019)	30
Figure 1.18	Effet synergique effectif de PP/Gnp/GF Tirée de Sanson (2022).....	31
Figure 1.19	Mesures du taux de transmission de vapeur d'eau (WVTR) pour les nanocomposites de PK avec GNP, GNP/Py, et GNP/APy à différentes teneurs en charges Tirée de Jaehun (2017)	32
Figure 1.20	Schéma de la réaction de Paal–Knorr réalisée par la polycétone 30 (PK30) et la glycyl-glycine (Gly-Gly) Tirée de Araya-Hermosilla (2020)	34
Figure 1.21	Résistivité de surface du nanocomposite composée de PK30-Gly-Gly et de rGO réduit (lrGO) à différentes températures et concentrations en charges. (▪) 6 % en poids. (●) 7 % en poids. (▲) 8 % en poids Tirée de Araya-Hermosilla (2020).	34
Figure 1.22	Micrographies SEM à différents grossissements du nanocomposite composé de PK30-Gly-Gly et de hrGO à différents pourcentages en poids. (A, A1) 5 % en poids et (B, B1) 6 % en poids. Les barres d'échelle des images de gauche sont de 500 μ m, et celles des images de droite sont de 20 μ m Tirée de Araya-Hermosilla (2020)	35
Figure 3.1	Images SEM montrant des agglomérations partielles de nanoplaquettes de graphène : (A) FLG ₁ dans une matrice de polyéthylène (B) FLG ₂ dans une matrice PK (teneur de 1%) Tirée de Sultana (2023)	45
Figure 3.2	Étuvage sous température	46
Figure 3.3	Malaxeur interne (Thermo Scientific™ Thermal mixer).....	48

Figure 3.4	Moulage par compression à chaud (Accudyne).....	49
Figure 3.5	Granulés de PK Pure + PK/FLG ₂ avant moulage par compression.....	49
Figure 3.6	Éprouvettes de traction de PK/FLG ₂ moulés par compression.....	49
Figure 3.7	Analyseur thermogravimétrique (Pyris Diamond de la compagnie PerkinElmer)	51
Figure 3.8	Microscope électronique à balayage à haute résolution (MEB-FEG, Hitachi SU8230).....	52
Figure 3.9	Spectroscopie mécanique dynamique (DMA) (Anton Paar)	53
Figure 3.10	Machine d'essais universelle, montage de traction.....	54
Figure 3.11	Éprouvettes plates en PK/FGL ₂ en forme rectangulaires	54
Figure 4.1	Exemple de la courbe de variation du couple en fonction du temps de mélange pour la PK Pure.....	59
Figure 4.2	Couple du mélange (zone stable) pour PK pure et les nanocomposites PK/FLGs	60
Figure 4.3	Spectre FT-IR de PK et des masterbatches PK/FLG ₁ 15% et PK/FLG ₂ 15%	62
Figure 4.4	Analyse thermogravimétrique de la PK pure Étuvée et non Étuvée sous air et sous azote.....	64
Figure 4.5	Analyses thermogravimétriques de A) PK/FLG ₁ et B) PK/FLG ₂ ,	65
Figure 4.6	Analyse calorimétrique différentielle de la PK étuvée	68
Figure 4.7	Courbes de deuxième cycle de : A) de chauffage, B) de refroidissement des PK/FLGs	70
Figure 4.8	Taux de cristallinité des PK/FLG	71
Figure 4.9	Évolution de la température de cristallisation (T _c) de la PK pure et des composites A) PK/FLG ₁ 3% et B) PK/FLG ₂ 3% en fonction de la vitesse de refroidissement.	74
Figure 4.10	Évolution du taux de cristallinité en fonction de la vitesse de refroidissement pour PK et PK/GLG 3%.....	75
Figure 4.11	Images SEM du nanocomposite PK/FLG ₂ 1%.....	77

Figure 4.12	Résultats des tests DMA des nanocomposites PK/FLG. (A) Variation de $\tan \delta$ en fonction de la température, (B) module de stockage E' , (C) module de perte E'' , et (D) température de transition vitreuse (T_g).....	79
Figure 4.13	A) Rigidité B) Résistance et C) l'élongation à la rupture pour les PK/FLGs	81
Figure 4.14	Résultats des essais mécaniques A) : le module de flexion, B) : la résistance à la flexion.....	83
Figure 4.15	Images MEB du composite PK/GF 15% (a, b, c) et du composite hybride PK/FLG ₂ 1%GF 14% (d, e, f).....	86
Figure 4.16	Résultats des tests DMA des composites hybrides PK/FLG/GF. (A) Variation de $\tan \delta$ en fonction de la température, (B) module de stockage E' , (C) module de perte E'' , et (D) température de transition vitreuse (T_g).....	87
Figure 4.17	A) Module d'Young, B) Résistance à la traction et C) Allongement à la rupture de la Pk et des nanocomposites hybride PK/FLG ₂ /GF	90
Figure 4.18	Évolution de la résistance à la flexion et du module de flexion des composites hybrides PK/GF/FLG.....	93

LISTE DES ABRÉVIATIONS, SIGLES ET ACRONYMES

CB	Noir de carbone
CNT	Nanotube de carbone
CVD	Dépôt chimique en phase vapeur
DSC	Calorimétrie Différentielle à Balayage
DMA	Analyse Mécanique Dynamique
FLG	Graphène à quelques couches
FTIR	Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier
GF	Fibre de verres
MEB	Microscopie Électronique à Balayage.
MWCNT	Nanotube de carbone multi-parois
PA	Polyamide
PK	Polycétone Aliphatique
POM	Polyoxyméthylène
SG	Graphite synthétique
TGA	Thermogravimétrie (Analyse Thermogravimétrique)
WVTR	Taux de transmission de la vapeur d'eau

LISTE DES SYMBOLES ET UNITÉS DE MESURE

E	Module d'élasticité (GPa)
E'	Module de stockage (MPa)
E''	Module de Perte (MPa)
$\tan \delta$	Facteur d'amortissement
T_c	Température de cristallisation (°C)
T_f	Température de fusion (°C)
T_g	Température de transition vitreuse (°C)
T_d	Température de décomposition (°C)
W_t	Poids total (g).

INTRODUCTION

Les polymères occupent aujourd'hui une place centrale dans la vie moderne grâce à leur légèreté, leur faible coût et leur grande polyvalence. Ils sont massivement utilisés dans des secteurs variés tels que l'emballage, la construction, l'électronique, le médical ou encore le transport, représentant plus de 400 millions de tonnes produites chaque année dans le monde (Foundation., 2023). Parmi eux, les polymères techniques, tels que les polyamides (PA) et les polyoxyméthylènes (POM), sont particulièrement employés dans des applications exigeantes, notamment dans l'électronique, le transport et le secteur médical. Cependant, la majorité de cette production repose encore sur des polymères issus de la pétrochimie dont la fabrication et la gestion en fin de vie engendrent une empreinte carbone élevée et des impacts environnementaux considérables.

Dans un contexte de transition écologique, la recherche de polymères techniques à faible impact environnemental et offrant des performances mécaniques et thermiques compétitives constitue un enjeu majeur pour l'industrie des matériaux (Muthuraj, 2018). C'est dans cette perspective qu'a émergé la polycétone aliphatique (PK), un copolymère ou terpolymère, selon les monomères utilisés, obtenu par la copolymérisation du monoxyde de carbone (CO) avec des oléfines légères telles que l'éthylène et le propylène en faible proportion (1-10%) (Hussein, 2018) et qui a été lancé commercialement en 2015.

La PK présente un profil environnemental avantageux, avec une empreinte carbone significativement plus faible que plusieurs polymères techniques et de commodité, pouvant atteindre une réduction allant jusqu'à 60 % par rapport au polyamide 66 (PA66) par exemple (Avient, 2024). De plus, la PK offre une excellente imperméabilité aux gaz et une résistance chimique supérieure à celle de plusieurs polymères techniques conventionnels (Agostinelli, 2007), ce qui en fait un candidat attractif pour des applications dans les domaines de l'automobile, de l'emballage ou encore de l'électronique (Nam, 2018).

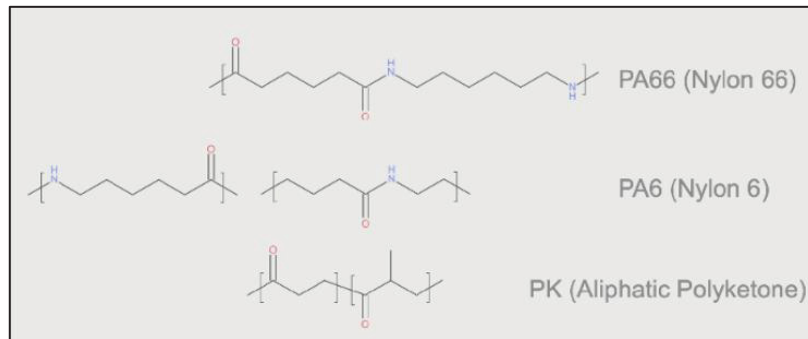


Figure 0.1 Structure chimique de la PK, PA6 et PA66
Tirée de Avient (Avient)

La structure chimique régulière de la polycétone aliphatique (PK), illustrée dans la figure 0.1, lui confère une cristallinité élevée, une rigidité notable, ainsi qu'une résistance exceptionnelle aux produits chimiques, à l'usure et à l'humidité, des caractéristiques qui se rapprochent et même surpassent celles de certains polymères appartenant aux familles des PA et POM (Avient, 2024).

Cependant, malgré ces atouts, la PK souffre de certaines limitations, notamment une stabilité thermique limitée et une mise en œuvre délicate. Afin d'améliorer ses performances et d'élargir son champ d'application, l'incorporation de charges nanométriques, telles que le graphène, s'avère une approche prometteuse.

En particulier, le graphène, un renfort nanométrique bidimensionnel, se distingue par son module élastique élevé, ses conductivités thermique et électrique exceptionnelles, ainsi que par son effet lubrifiant. Ces propriétés lui permettent de renforcer efficacement les matrices polymères et d'améliorer simultanément leur processabilité et leurs propriétés fonctionnelles. De plus, l'association du graphène à d'autres renforts, tels que les fibres de verre, permet de concevoir des composites hybrides combinant légèreté, performance mécanique et multifonctionnalité, ouvrant ainsi la voie à de nouvelles applications à haute performance.

Dans ce cadre, le présent travail vise à étudier l'influence du graphène sur les propriétés thermiques, mécaniques et thermomécaniques de la PK et des composites PK/fibres de verre.

Une attention particulière est portée à l'effet de la surface spécifique du graphène sur son interaction avec la matrice polymère PK, et par conséquent sur les propriétés susmentionnées.

Ce mémoire est structuré en quatre chapitres principaux :

- ❖ Le premier chapitre présente une revue de la littérature sur la PK, sa structure, ses propriétés physico-chimiques et les travaux antérieurs portant sur les composites PK renforcés par des charges carbonées et non carbonées. À la fin de ce chapitre, les lacunes existantes dans la littérature actuelle sur la PK sont également identifiées, permettant de justifier l'orientation de ce travail.
- ❖ Le deuxième chapitre présente en détail les objectifs principaux de ce travail, ainsi que les sous-objectifs, pour clarifier les axes de recherche et les étapes nécessaires pour atteindre les résultats attendus.
- ❖ Le troisième chapitre décrit la méthodologie expérimentale, incluant la préparation des composites par mélange à l'état fondu, les conditions de mise en forme et les techniques de caractérisation utilisées (TGA, DSC, DMA, MEB, essais mécaniques).
- ❖ Le quatrième chapitre expose et discute les résultats expérimentaux, en analysant l'effet du type et de la teneur en graphène sur la stabilité thermique, la cristallisation, ainsi que sur les propriétés mécaniques et thermomécaniques des composites obtenus.

Enfin, une conclusion générale résume les principaux résultats de ce travail et propose des perspectives de recherche, notamment en ce qui concerne la corrélation entre les interactions interfaciales matrice/nanoparticules et les propriétés thermiques et mécaniques des composites à base de la polycétone aliphatique.

CHAPITRE 1

REVUE DE LA LITTERATURE

1.1 Introduction

L'étude des nanocomposites à base de polycétone aliphatique (PK) nécessite une compréhension approfondie des caractéristiques fondamentales de ce polymère, de ses mécanismes de renforcement ainsi que des avancées récentes dans le domaine des nanocomposites à matrice polymère. Ce chapitre présente d'abord les principales propriétés chimiques, physiques et mécaniques des polycétones aliphatiques, en mettant en évidence les atouts qui en font des matériaux d'ingénierie prometteurs. Il aborde également certaines limitations et difficultés associées à ce polymère, notamment sa stabilité thermique modérée et les défis liés à sa mise en œuvre. Ensuite, une attention particulière est accordée aux travaux antérieurs portant sur le renforcement de la PK par différentes charges, notamment les charges carbonées telles que le graphène et les nanotubes de carbone, ainsi que les charges non carbonées comme les fibres de verre. Enfin, les lacunes identifiées dans la littérature sont discutées afin de situer les objectifs et la contribution du présent travail de recherche.

1.2 Polycétone aliphatique

1.2.1 Structure

Les polycétones aliphatiques forment une famille de polymères thermoplastiques techniques relativement nouvelle à l'échelle industrielle. Cette famille inclut principalement des copolymères et des terpolymères, qui sont des polymères composés à partir de deux ou de trois monomères différents, respectivement. La figure 1.1 représente les structures chimiques d'un exemple de copolymère et d'un exemple de terpolymère de polycétone aliphatique, respectivement.

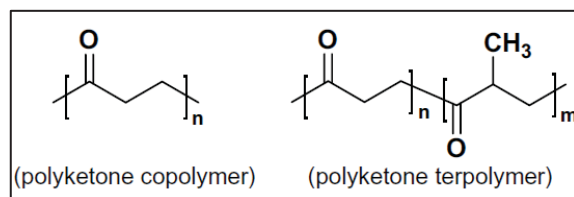


Figure 1.1 Structure chimique du copolymère et terpolymère de polycétone aliphatique
Tirée de Uysal (2024)

Ces monomères sont généralement des α -oléfines alternées et du monoxyde de carbone (CO). Plus précisément, l'éthylène (E) et le propylène (P) sont les α -oléfines les plus couramment utilisées, en raison de leur coût relativement bas (Kwon, 2023).

La diversité des monomères utilisés dans la formation des copolymères et des terpolymères permet d'ajuster les propriétés des polycétone en fonction des besoins spécifiques des applications industrielles. En outre, la présence de groupements carbonyles polaires le long de la chaîne principale favorise des interactions intra- et intermoléculaires fortes, ce qui confère à ces polymères d'excellentes propriétés physico-chimiques (Wang, 2013). D'un point de vue structural, les polyamides (PA) et le polyoxyméthylène (POM) figurent parmi les polymères les plus proches de la PK. Cette similarité provient de la présence de groupements polaires dans leur structure chimique, tels que les fonctions amide ($-\text{CONH}-$) dans les polyamides et les liaisons acétal ($-\text{O}-\text{CH}_2-$) dans le POM comme montré dans les figures 1.2 et 1.3. Ces groupements favorisent des interactions intermoléculaires relativement fortes, conduisant à une bonne cristallinité, une rigidité élevée et de bonnes propriétés mécaniques, comparables à celles observées pour les PK.

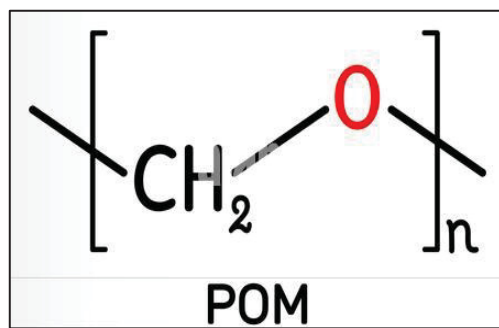


Figure 1.2 Structure chimique du POM
Tirée de Alamy (2017)

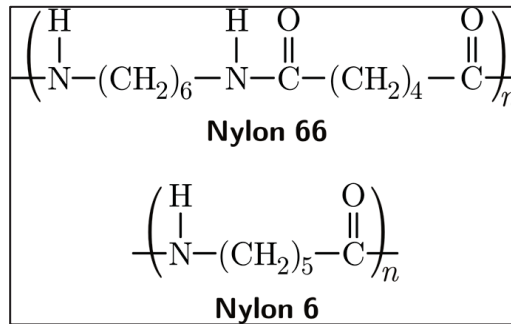


Figure 1.3 Structure chimique de PA6 et PA66
Tirée de Martan (2014)

De plus, la consommation de monoxyde de carbone (CO) lors de la synthèse de la PK contribue à réduire la pollution atmosphérique à l'échelle mondiale (Yıldız, 2023). Grâce à ce procédé et au faible impact environnemental de ses monomères, la PK est aujourd'hui considérée comme un polymère à très faible empreinte carbone, nettement plus basse que plusieurs thermoplastiques techniques couramment utilisés tels que le PA6, le PA66 ou le POM.

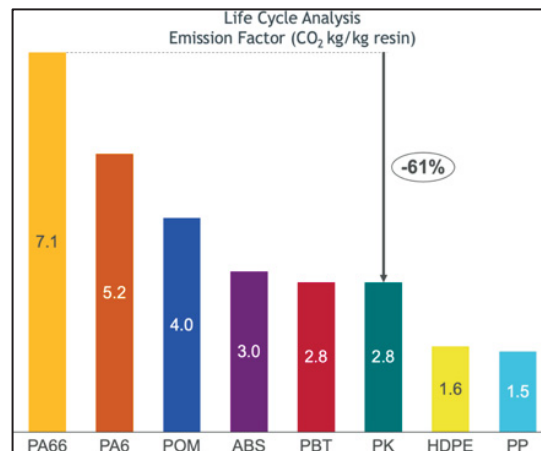


Figure 1.4 Analyse du cycle de vie : facteur d'émission en CO₂ des principaux polymères thermoplastiques
Tirée de Avient (2024)

Par exemple, comme l'indiquent les analyses de cycle de vie présentées dans la figure 1.4, la PK présente une baisse d'environ 61 % des émissions de CO₂ par rapport au PA66. Cette

performance remarquable s'explique par le fait que ses monomères possèdent un bilan carbone comparable à celui des polyoléfines traditionnelles. Ainsi, la PK combine les performances mécaniques et thermiques d'un polymère technique avec une empreinte carbone proche de celle des polyoléfines, ce qui en fait un matériau particulièrement attractif dans une démarche de durabilité et d'éco-conception.

1.2.2 Historique

L'histoire de la polycétone aliphatique remonte aux années 1970 avec le développement des brevets fondamentaux sur les catalyseurs et les compositions nécessaires à sa synthèse (Yıldız, 2023).

- ❖ **Années 1970** : Les premiers brevets sur les catalyseurs et les compositions permettant la production de la polycétone aliphatique ont été déposés. Cependant, les résines produites à cette époque étaient difficiles à traiter en raison des limitations des catalyseurs utilisés (Ash, 1995).
- ❖ **Années 1990** : En 1996, Shell a réussi à commercialiser un terpolymère de monoxyde de carbone, d'éthylène et de petites quantités de propylène sous le nom de marque CARILON avec des propriétés améliorées (Bianchini, 2002). Ce développement a marqué une avancée significative en surmontant les défis des premières résines et a conduit à une utilisation industrielle plus large.
- ❖ **En 2015** : La première ligne commerciale de la polycétone aliphatique de nouvelle génération, stable pour l'extrusion et le moulage par injection, a été introduite par la compagnie Coréenne Hyosung (Hyosung Chemical Cooperation, 2024).

1.2.3 Propriétés

Les polycétone aliphatiques se distinguent des autres polymères techniques classiques par une combinaison unique de propriétés qui les rendent utiles dans diverses applications industrielles. Cette section présente un aperçu des principales caractéristiques des PKs.

1.2.3.1 Propriétés thermiques

Les polycétones aliphatiques présentent un ensemble de propriétés thermiques remarquables qui conditionnent leur comportement en service, comme indiqué dans le tableau 1.1. Elles se caractérisent d’abord par une température de transition vitreuse (T_g) relativement basse, environ 15 °C, ce qui leur confère une bonne flexibilité à température ambiante.

Elles possèdent ensuite une température de fusion (T_f) élevée, d’environ 220 °C, tandis que leur plage de mise en œuvre se situe entre 230 et 260 °C, ce qui traduit un intervalle de traitement relativement étroit. Cette T_f élevée classe les PK parmi les polymères techniques capables de résister à des environnements thermiquement exigeants, avec des domaines d’application comparables à ceux de PA et POM, entre autres (Eureka, 2026).

De plus, les polycétones présentent une cristallinité relativement élevée, principalement liée à la petite taille de leurs monomères et à la simplicité de leur structure répétitive (Jeong, 2021). Cette cristallinité joue un rôle essentiel dans les propriétés mécaniques, la rigidité et la résistance thermique des PKs. Dans le cadre de ce travail, une attention particulière sera portée à l’étude approfondie de la cristallinité des PK, afin de mieux comprendre son influence sur la performance des nanocomposites et composites hybrides élaborés.

Tableau 1.1 Propriétés thermiques de la PK

Tiré de Jeon (2021) et Lommert B.J (1993)

Température de transition vitreuse	15 °C
Température de fusion	220-260 °C
Température de cristallisation	169°C

1.2.3.2 Propriétés mécaniques

Les polycétones aliphatiques présentent des propriétés mécaniques particulièrement attractives

lorsqu’elles sont comparées aux polymères techniques usuels tels que les polyamides (PA6, PA66) et le polyoxyméthylène (POM) tel que montré dans le tableau 1.2. En effet, la PK se distingue d’abord par une résistance aux chocs exceptionnellement élevée, dépassant celle des PA6 de plus de 433 %, ce qui en fait un matériau de choix pour des applications soumises à des sollicitations dynamiques importantes (Lommerts B. J., 2022).

Tableau 1.2 Propriétés mécaniques typiques de la polycétone aliphatique
(grade M730R) à 23 °C
Tiré de Hyosung Chemical Cooperation (2024) Plastchop.se (2021) Mitsubishi (2025)

Propriété mécanique	PK	PA6	POM-H
Allongement à la rupture	250 %	35 %	35%
Résistance au choc Charpy entaillé	16 kJ/m²	3 kJ/m²	10 kJ/m²
Dureté Rockwell	105 HBR	85 HBR	88 HBR

Sur le plan tribologique, la PK se caractérise par un faible coefficient de friction et une excellente résistance à l’usure, des propriétés qui la rapprochent de certains polymères hautes performances utilisés dans des mécanismes impliquant des mouvements répétés entre surfaces, tels que certains grades de PEK ou de PEEK (Jeong, 2021). En comparaison directe avec le POM également reconnu pour ses excellentes performances en usure la (PK) présente une résistance à l’abrasion pouvant être jusqu’à 14 fois supérieure (Lommerts B. J., 2022).

Ainsi, la PK combine des performances mécaniques et tribologiques élevées, ce qui lui confère un positionnement particulièrement avantageux parmi les polymères techniques, voire parmi certains polymères haute performance, destinés aux applications structurelles, tribologiques et mécaniques exigeantes, telles que celles traditionnellement occupées par les PA et le POM.

1.2.3.3 Propriétés chimiques

Les polycétones aliphatiques se distinguent par une excellente résistance chimique, supérieure à celle de nombreux thermoplastiques d’ingénierie courants. Cette résistance est

particulièrement notable vis-à-vis des hydrocarbures, des alcools, des esters ainsi que de nombreux solvants organiques (Wang, 2013). Cette stabilité est généralement attribuée à la structure chimique régulière du polymère, composée d'unités alternées oléfine/monoxyde de carbone, qui confère au matériau une polarité modérée et une bonne cohésion intermoléculaire (Zhang Y. e., 2021).

Contrairement aux polyamides tels que le PA6 ou le PA66, qui peuvent subir des phénomènes d'hydrolyse et une dégradation rapide en présence d'acides forts (Mitsubishi Chemical, 2025), les PK présentent une stabilité chimique nettement plus élevée dans ces environnements. Plusieurs études ont montré que les PK, y compris lorsqu'elles sont renforcées par des fibres de verre, conservent leurs propriétés mécaniques après immersion dans des milieux acides ou aqueux pendant de longues durées (Zhang Y. e., 2021).

Elles conservent également leurs propriétés physiques lorsqu'elles sont exposées à des acides dilués, des solutions salines, des bases faibles ou des milieux glycolés, même à température élevée et sur des durées prolongées (Avient, 2024).

La figure 1.4 présente un exemple de comparaison de la résistance chimique de la PK, du PA6 et du PA66 renforcés par fibres de verre dans une solution d'acide sulfurique à 30 %. Dans ces conditions, les polyamides subissent une dégradation significative, tandis que les polycétones conservent une grande partie de leurs propriétés mécaniques.

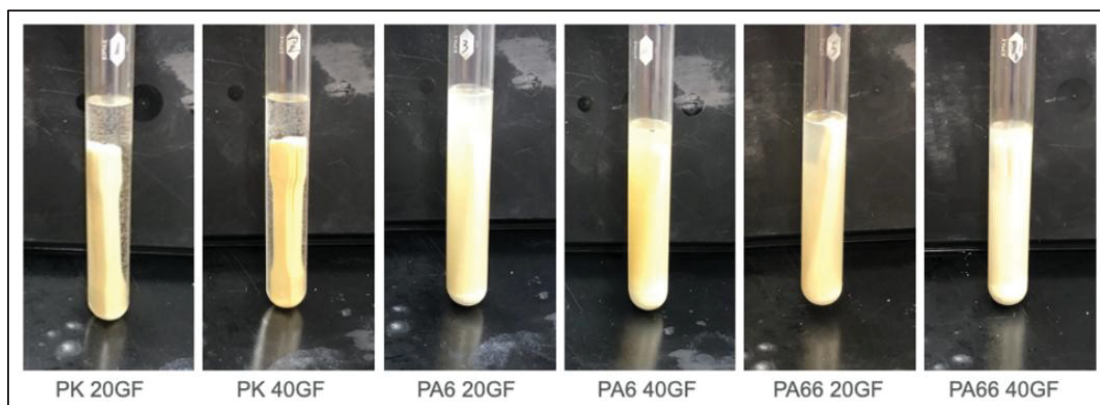


Figure 1.5 Résistance chimique de PK, PA6 et PA66 chargé avec des fibres de verre dans une solution d'acide sulfurique 30% (30% H_2SO_4 , 24 HRs, 23°C)
Tirée de Avient (2024)

(Lin, 2020) ont étudié la stabilité chimique d'un PK terpolymère (aussi désigné Carbonyle d'éthylène-propylène ou EPCO) soumis à un vieillissement hygrothermique prolongé. Les échantillons ont été immergés dans de l'eau déionisée à 90–95 °C pendant plusieurs semaines, simulant un environnement aqueux agressif. Les résultats ont montré une légère scission de chaînes polymériques, accompagnée d'une augmentation de la cristallinité, mesurée par DSC et confirmée par FTIR. Malgré ces modifications chimiques, le module de stockage et la rigidité mécanique sont restés élevés. Ces résultats démontrent que les PK conservent leur résistance mécanique et leur stabilité chimique même après une exposition prolongée à des milieux aqueux à haute température, ce qui illustre leur excellente tenue en conditions chimiques sévères.

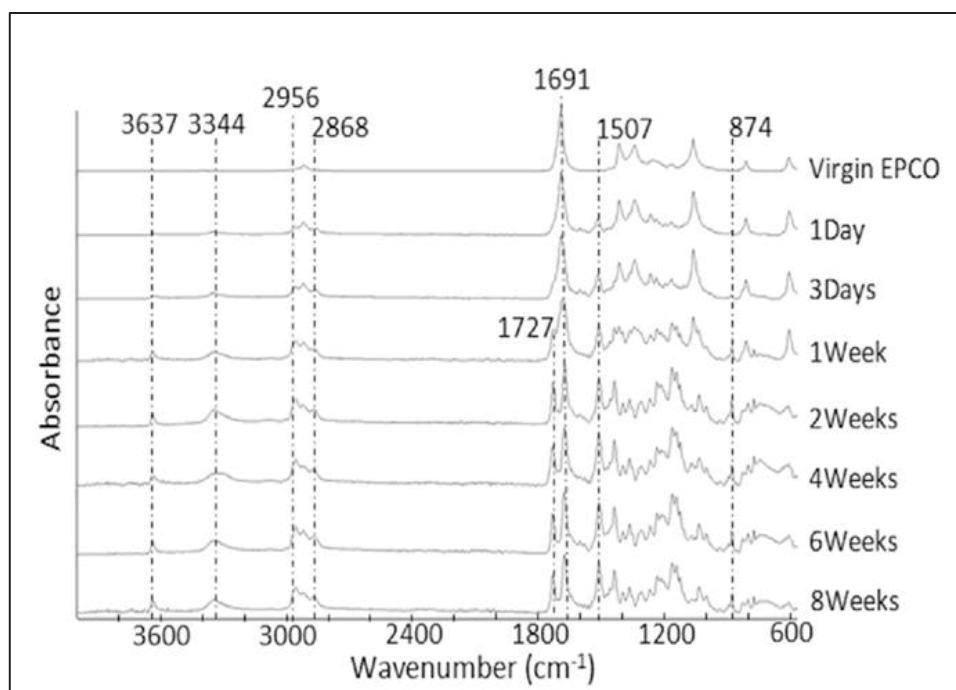


Figure 1.6 Spectres ATR-FTIR de l'EPCO vierge et des échantillons dégradés soumis à différentes durées de conditions de dégradation
Tirée de Lin (2020)

Cette stabilité remarquable face à nombre de solvants, de solutions aqueuses et d'agents oxydants explique l'adoption croissante des PKs dans les industries nécessitant durabilité et sécurité des matériaux.

1.2.3.4 Propriétés barrière

La polycétone aliphatique se distingue par ses excellentes propriétés barrières, résultant principalement de sa structure moléculaire dense et ordonnée. Cette organisation confère à la PK une faible perméabilité aux gaz tels que l'oxygène et le dioxyde de carbone, et la rend très performante face à la diffusion de la vapeur d'eau (Yıldız, 2023). Comparées à d'autres polymères comme les polyamides ou le PET, les PKs présentent des performances supérieures pour limiter la pénétration des gaz et de l'humidité, ce qui attire un intérêt croissant dans les applications nécessitant une conservation optimale, notamment dans l'emballage ou les systèmes exposés à l'humidité (Jaehyun, 2017).

Un autre avantage clé réside dans la très faible hygroscopicité des polycétone aliphatiques : leur squelette carboné, ponctué de groupes cétoniques moins sensibles à l'eau, permet de maintenir une excellente stabilité dimensionnelle et des propriétés mécaniques constantes, même dans des environnements humides, à la différence des polyamides dont la structure favorise l'absorption d'eau (Avient, 2024).

Ainsi, la combinaison d'une perméabilité très réduite aux gaz, d'une résistance modérée à la diffusion des liquides et d'une stabilité remarquable face à l'humidité place les PK en position privilégiée parmi les polymères barrières de haute performance. Elles constituent une alternative crédible et avantageuse aux polymères techniques conventionnels comme les polyamides et le PET dans nombre d'applications industrielles.

1.2.4 Applications

Grâce à sa résistance chimique et sa température de fusion élevée, évoquées précédemment, tels que les composants automobiles (systèmes de carburant, éléments sous capot, engrenages, pompes), les équipements industriels (roulements, paliers, vannes destinées à l'industrie

chimique), et les secteurs de l'électronique (connecteurs, boîtiers, serre-câbles) (You, 2021). La diversité d'applications est d'autant plus favorisée par la faible absorption d'eau, la grande stabilité dimensionnelle et la résistance de la PK à long terme, ce qui la positionne comme une alternative innovante et durable aux polyamides et à d'autres polymères d'ingénierie. En outre, sa légèreté et sa capacité à réduire les vibrations et le bruit en font également un matériau de choix pour l'allègement automobile, contribuant à l'efficacité énergétique des véhicules et à la réduction des émissions polluantes. Dans le secteur médical, ses propriétés de biocompatibilité et de résistance à la dégradation engendrée par la stérilisation permettent son utilisation dans la fabrication d'instruments chirurgicaux réutilisables et de dispositifs médicaux implantables, améliorant la sécurité et la performance des soins de santé (Kwon, 2023).

1.2.5 Comparaison de la PK avec les polymères techniques conventionnels

Les polycétones aliphatiques (PK) constituent une classe relativement récente de plastiques techniques offrant de nombreuses propriétés attractives (Kwon, 2023). Parmi les polymères techniques conventionnels, les polyamides (PA) et les polyoxyméthylènes (POM) sont souvent considérés comme des matériaux de référence, en raison de la similitude de certaines de leurs applications et de leur structure chimique, ce qui en fait des candidats naturels pour être remplacés par les PKs.

Sur le plan structurel, les PAs sont caractérisés par la présence de groupes amides (-CONH-) le long de la chaîne principale, favorisant la formation de liaisons hydrogène responsables de leur capacité d'absorption d'eau. Les POM, quant à eux, sont des polyacétals dont la chaîne régulière, constituée d'unités répétitives $-\text{CH}_2-\text{O}-$, confère une bonne rigidité et un faible coefficient de friction, mais limite leur résistance chimique. À l'inverse, les PK sont des copolymères alternés d'oléfines et de monoxyde de carbone, intégrant des groupes cétones ($\text{C}=\text{O}$) polaires dans la chaîne principale, ce qui leur confère une excellente résistance chimique et thermique, ainsi qu'une grande stabilité dimensionnelle (You, 2021).

Cette différence de structure explique les performances distinctives des PKs. Comparativement aux polyamides, elles présentent une meilleure résistance à l'humidité et une stabilité mécanique supérieure, tandis que par rapport aux POM, elles offrent de meilleures propriétés tribologiques et une résistance à l'usure plus élevée (Kwon, 2023). De plus, leur résistance aux impacts et leur résistance chimique dépassent celles des polyamides classiques, ce qui les rend particulièrement adaptées aux applications mécaniques exigeantes nécessitant à la fois durabilité et résistance chimique élevée (You, 2021).

Le tableau 1.3 présente une comparaison des principales structures chimiques ainsi que des propriétés physico-chimiques des polycétones, des polyamides et des polyoxyméthylènes. Cette comparaison permet de mettre en évidence les similitudes et les différences entre ces polymères techniques largement utilisés, notamment en termes de structure macromoléculaire, de comportement thermique et de propriétés mécaniques.

Tableau 1.3 Comparaison des principales structures et propriétés des polycétones aliphatiques, polyamides et polyoxyméthylènes
Tiré de Kwon (2023) et You (2021)

Propriété / Polymère	PK	PA (Polyamide, ex. PA6/PA66)	POM
Structure principale	Copolymère alterné d'oléfine et de CO avec groupes cétones (C=O)	Chaîne linéaire avec groupes amides (-CONH-)	Chaîne régulière de polyacétal – CH ₂ -O-
Interactions intermoléculaires et intramoléculaires	Polarité modérée, liaisons dipolaires C=O	Liaisons hydrogène, absorption d'eau	Faibles interactions, rigidité mécanique
Résistance chimique	Excellente (acides dilués, bases faibles, solvants organiques)	Moyenne à faible (sensibles aux acides et bases forts)	Limité (solvants polaires, acides)
Résistance thermique	Élevée, bonne stabilité dimensionnelle	Moyenne, sensible à l'humidité à haute température	Moyenne, se dégrade à température élevée
Performance mécanique	Bonne résistance aux impacts et à l'usure	Bonne résistance mécanique, mais affectée par l'humidité	Rigide, faible ténacité, résistance limitée à l'usure
Propriétés tribologiques	Faible frottement, bonne résistance à l'usure	Moyenne	Faible friction, mais sensible à l'usure
Sensibilité à l'humidité	Très faible absorption d'eau (<0.5 %)	Forte absorption pour certains grades, gonflement possible	Très faible

1.3 Composites et Nanocomposites à base de polycétone aliphatique

1.3.1 Généralités

Les composites et nanocomposites à matrice polymère ont été développés afin de pallier certaines limitations intrinsèques des polymères vierges, telles qu'une rigidité, une résistance mécanique, une stabilité thermique ou une durabilité insuffisante. L'introduction de renforts au sein d'une matrice polymère permet de combiner la légèreté et la facilité de mise en forme des polymères avec les propriétés mécaniques et fonctionnelles élevées des matériaux de renfort, conduisant ainsi à des matériaux avancés adaptés à de nombreuses applications industrielles, notamment dans les secteurs de l'automobile, de l'aéronautique, de l'emballage et de l'électronique (Mittal, 2015).

Les composites polymères peuvent être classés en fonction de la taille des charges de renfort. Les microcomposites intègrent des renforts de taille micrométrique (1–100 μm), tels que les fibres de verre, les fibres de carbone, les argiles ou la silice, permettant principalement d'améliorer la rigidité, la résistance à la traction et la stabilité dimensionnelle des polymères (Peponi, 2014). En revanche, les nanocomposites se caractérisent par l'incorporation de renforts dont au moins une dimension est inférieure à 100 nm. Cette réduction d'échelle entraîne une augmentation significative de la surface interfaciale matrice/renfort, favorisant un meilleur transfert de charge et conduisant à des améliorations notables des propriétés mécaniques, thermiques, électriques et barrières (Latif, 2023).

Parmi les différents types de renforts nanométriques, les nanoparticules carbonées, telles que le graphène, les nanotubes de carbone (CNT) et le noir de carbone, occupent une place prépondérante en raison de leurs propriétés mécaniques, électriques et thermiques exceptionnelles. Dans le cadre de ce travail, qui vise l'amélioration des propriétés de la polycétone aliphatique (PK) par le développement de nanocomposites, la revue de la littérature se concentrera principalement sur les systèmes PK renforcés par des charges carbonées et/ou des renforts fibreux, ainsi que sur les avancées récentes dans ce domaine.

1.3.1.1 Les nanoparticules carbonées

Les nanoparticules carbonées regroupent plusieurs familles de renforts nanométriques dérivés du carbone, notamment le graphène, les nanotubes de carbone (MWCNT et SWCNT), le noir de carbone (CB), et l'oxyde de graphite (GO) ou sa forme réduite (rGO). Ces nanomatériaux se distinguent par leur géométrie (bidimensionnelle pour le graphène, unidimensionnelle pour les CNT, zéro-dimensionnelle pour le CB), leur surface spécifique élevée et leurs propriétés électroniques, thermiques et mécaniques remarquables. Leur fort rapport d'aspect et leur capacité à former des réseaux percolant au sein de la matrice polymère permettent d'améliorer significativement la conductivité électrique et thermique, les propriétés mécaniques ainsi que les performances barrière, à condition d'assurer une dispersion homogène et une bonne interaction interfaciale avec la matrice polymère (Liu, 2011).

Le graphène

Le graphène est un nanomatériau bidimensionnel constitué d'une seule couche d'atomes de carbone arrangés selon une structure hexagonale en nid d'abeilles comme montré dans la figure 1.7. Il présente une rigidité exceptionnelle avec un module d'Young d'environ 1 TPa. Il possède également une conductivité thermique très élevée, généralement comprise entre 3000 et 5000 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ selon la qualité et la taille des feuillets, ainsi qu'une surface spécifique théorique d'environ 2600 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, ce qui en fait un renfort particulièrement attractif pour les nanocomposites polymères (Urade, 2023).

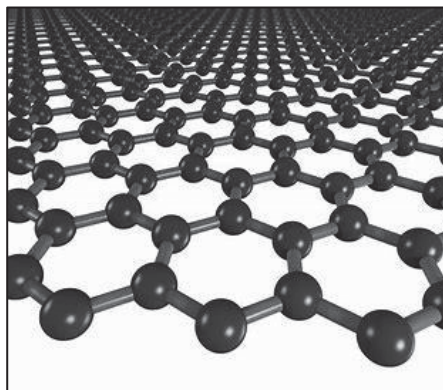


Figure 1.7 Structure de graphène
Tirée de Network (2015)

❖ Les nanotubes de carbone à parois multiples (MWCNT)

Les MWCNT sont des structures cylindriques constituées de plusieurs couches concentriques de graphène (figure 1.8). Grâce à leur rapport d'aspect élevé et à leurs excellentes propriétés mécaniques et électriques, ils sont largement utilisés pour renforcer les matrices polymères et pour conférer une conductivité électrique à faible taux de charge (Semaan, 2010).

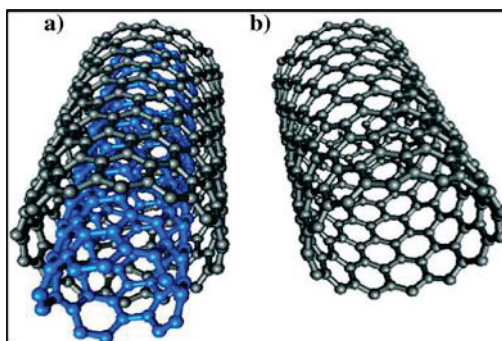


Figure 1.8 Représentations structurelles (schématisques) de (a) un MWCNT et (b) un SWCNT
(Figure adaptée avec l'autorisation de l'American Chemical Society)
Tirée de Li (2014)

L'oxyde de graphène

L'oxyde de graphène (figure 1.9) est obtenu par oxydation chimique du graphite et se compose de couches de graphène fonctionnalisées par des groupes oxygénés tels que les hydroxyles ($-OH$), époxydes ($-O-$) et carboxyles ($-COOH$). La présence de ces groupes fonctionnels améliore la dispersion dans les matrices polymères polaires et favorise les interactions interfaciales (Hu Y. L., 2016).

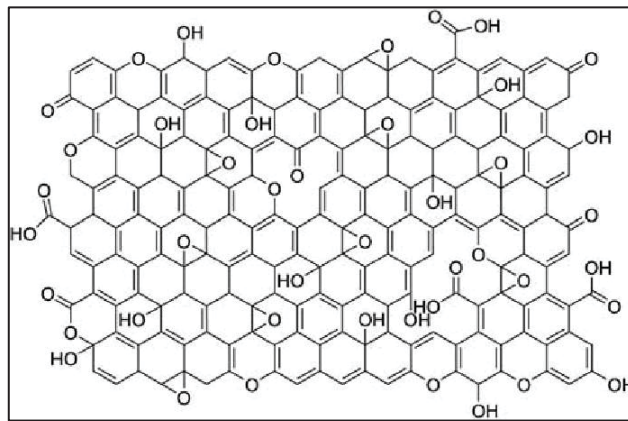


Figure 1.9 Modèle de structure de l'oxyde de graphène
Tirée de Hu Y. C (2016)

1.3.1.2 Les renforts fibreux

En complément des charges nanométriques, les renforts fibreux sont également utilisés pour améliorer les performances mécaniques des composites à base de PK. Parmi les plus courants figurent les fibres de carbone et les fibres de verre, reconnues pour leur résistance mécanique élevée et leur rigidité.

Fibres de carbone

La fibre de carbone est un matériau composé de filaments très fins (souvent de 5 à 10 microns). Ces filaments (figure 1.10) sont constitués d'atomes de carbone principalement organisés en

cristaux graphitiques alignés le long de l'axe de la fibre, formant une structure hiérarchique très résistante et rigide (Toray, 2020).



Figure 1.10 Fibres de carbone et formes de produits : (a) fibres broyées, (b) fibres coupées, (c) fibres filamenteuses, (d) fibres biaxiales, (e) fibres unidirectionnelles, (f) tissu à armure toile, (g) tissu à armure sergé, (h) tissu à armure satin, (i) tissu unidirectionnel
Tirée de Ursache (2023)

Cette organisation atomique et cristalline confère aux fibres de carbone une combinaison exceptionnelle de légèreté, rigidité et résistance mécanique. Lorsqu'elles sont incorporées dans une matrice polymère, elles améliorent significativement la résistance à la traction, la rigidité et la résistance aux chocs, tout en favorisant un transfert de charge efficace à l'interface fibre/matrice (Harris, 2004).

Les fibres de verre

Les fibres de verre (figure 1.11) sont des filaments produits à partir de silicates fondus, composés principalement de dioxyde de silicium (50–60 % SiO_2) et de divers oxydes tels que

ceux du calcium (Ca), du bore (B), du sodium (Na), de l'aluminium (Al) et du fer (Fe) (Orasugh, 2025). Elles présentent une structure amorphe ou faiblement cristalline, caractéristique des verres, qui leur confère des propriétés isotropes et une bonne compatibilité comme renfort dans les matrices polymères.

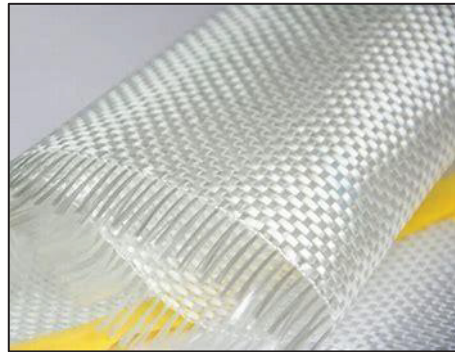


Figure 1.11 Fibre de verre
Tirée de Glass Fibre (2025)

Leur surface lisse et leur fabrication en filaments continus permettent une bonne dispersion et un renforcement mécanique efficace lorsqu'elles sont incorporées dans une matrice polymère. Elles améliorent notamment la rigidité, la résistance à la traction et la stabilité dimensionnelle des composites, tout en restant une solution relativement économique (Mallick, 2007).

1.3.2 Propriétés des composites et nanocomposites à base de PK

Dans les sections précédentes, les nanoparticules carbonées et les renforts fibreux ont été brièvement introduits. Les sections suivantes présentent une revue de la littérature synthétisant les principaux travaux récents portant sur les nanocomposites et les composites à base de PK renforcés par des nanoparticules ou des renforts fibreux. Ces travaux sont regroupés en fonction du type de propriétés à améliorer et font l'objet d'une analyse critique.

1.3.2.1 Propriétés mécaniques

Plusieurs études ont démontré que l'incorporation de renforts nanométriques ou fibreux dans

la polycétone aliphatique (PK) permet d'améliorer significativement ses propriétés mécaniques, à condition d'assurer une bonne dispersion des charges et une adhésion interfaciale efficace (Pearson, 2023; Nam, 2018).

En particulier, l'intégration de nanotubes de carbone multiparois (MWCNT) constitue une approche prometteuse pour le renforcement mécanique de la PK. Nam *et al.* ont montré que le composite PK/PK-g-MWCNT présente une dispersion nettement plus homogène des nanotubes et une meilleure adhésion interfaciale comparativement au composite PK/MWCNT non greffé, conduisant à une amélioration notable de la résistance mécanique (Nam, 2018).

Toutefois, malgré les performances mécaniques élevées obtenues avec les nanoparticules carbonées telles que les CNT ou le graphène, leur coût et leur complexité de mise en œuvre limitent leur viabilité pour des applications industrielles à grande échelle. Dans ce contexte, (Cho J. L., 2019) a proposé une alternative basée sur l'utilisation de fibres de carbone coupées (CF), un renfort plus courant et économiquement plus attractif (Cho J. L., 2019). Des composites PK/CF contenant de 0 à 30 % en poids de fibres ont été fabriqués par un procédé d'extrusion suivi d'un moulage par injection.

Les résultats ont montré une amélioration marquée des propriétés mécaniques avec l'augmentation du taux de fibres. En particulier, le module de Young est passé de 1,35 GPa pour la PK pure à 7,02 GPa pour le composite contenant 30 % en poids de CF, soit une augmentation d'environ 520 %, tandis que la résistance à la traction a augmenté de 80,33 MPa à 151,63 MPa, correspondant à une hausse d'environ 189 %. Ces résultats, présentés à la figure 1.12 confirment l'efficacité des fibres de carbone pour le renforcement mécanique de la PK.

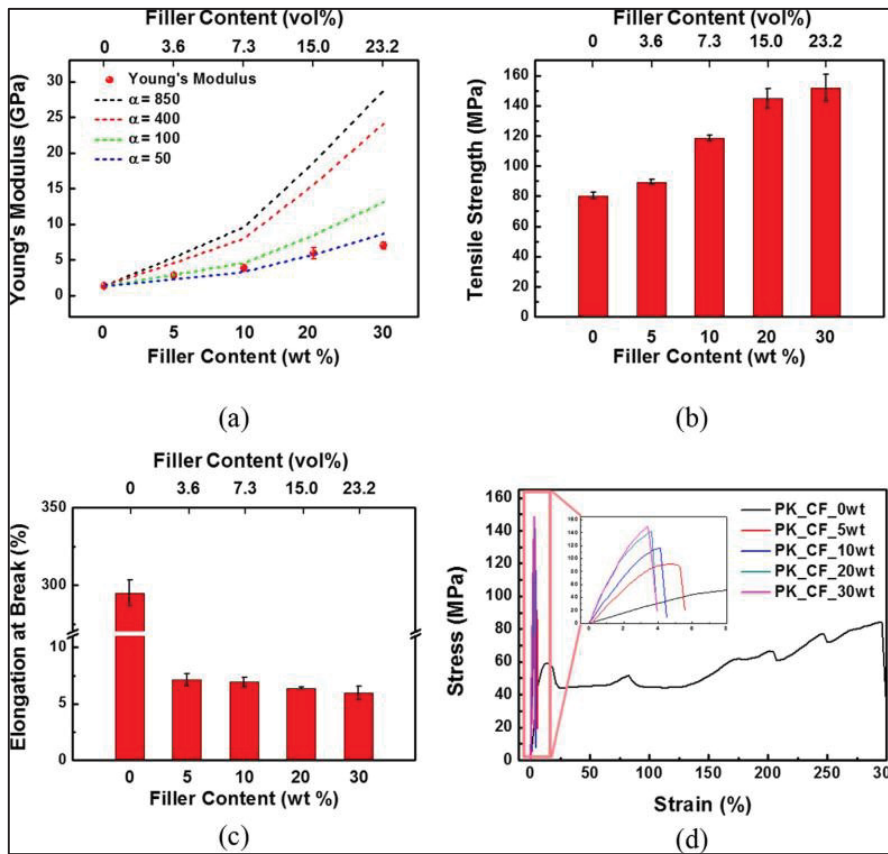


Figure 1.12 Caractéristiques mécaniques des composites de PK avec différents contenus de CF : (a) module d'Young, (b) résistance à la traction, (c) allongement à la rupture, et (d) courbes contrainte-déformation
Tirée de Cho J.L (2019)

Par ailleurs, le renforcement de la PK par des fibres de verre (GF) a fait l'objet de plusieurs investigations, notamment en ce qui concerne l'adhésion interfaciale. (Pearson, 2023) a étudié la résistance au cisaillement interfacial (IFSS) entre deux grades de polycétone aliphatique, PK-A et PK-B, et différentes fibres. PK-A présente un point de fusion de 190 °C et un indice de fluidité à l'état fondu (MFI) de 44 g/10 min tandis que PK-B a un point de fusion plus élevé, 220 °C, et un MFI de 49 g/10 min, ce qui influence leur processabilité et leur interaction avec les renforts.

Quatre types de fibres de verre ont été évalués : GF-1, GF-2, GF-3 et GF-4. Chaque fibre possède un agent de surface adapté à différents types de matrices :

- ❖ GF-1 : agent de surface compatible avec les matrices polyester, vinyl ester et époxy,

- ❖ GF-2: agent de surface pour polypropylène,
- ❖ GF-3: agent de surface pour polyamides,
- ❖ GF-4 : agent de surface universel pour divers thermoplastiques tels que polyamides, polyesters, polyéthylène et polyphénylène sulfure.

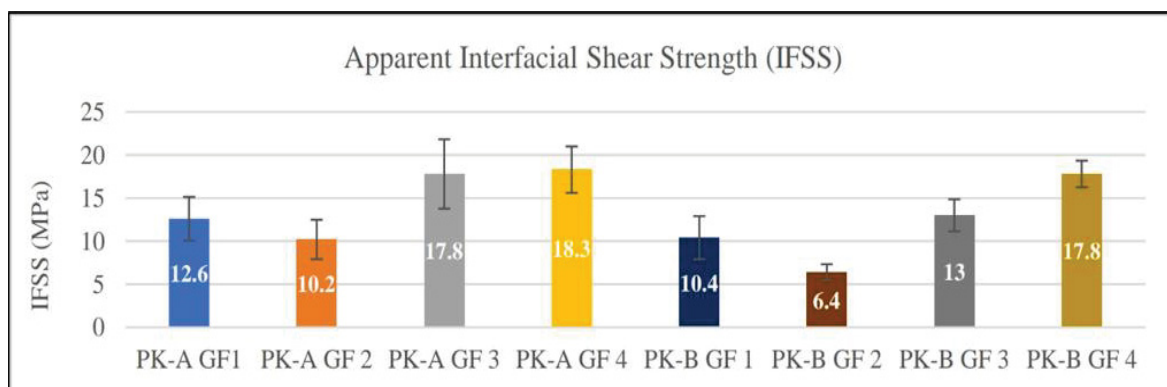


Figure 1.13 Résistance au cisaillement interfacial (IFSS) entre les résines PK et les fibres de verre

Tirée de Pearson (2023)

Les résultats montrent que l'IFSS dépend à la fois de la nature de la polycétone aliphatique et du type de fibre de verre. La résine PK-A présente une meilleure adhésion interfaciale avec les fibres GF-3 et GF-4, atteignant respectivement 17,8 et 18,3 MPa, tandis que la résine PK-B montre une IFSS plus élevée avec les fibres GF-4 (17,8 MPa) qu'avec les fibres GF-3 (13,0 MPa), comme illustré à la figure 1.13. Ces résultats indiquent que les composites PK renforcés par des fibres de verre constituent d'excellents candidats pour des applications nécessitant des performances mécaniques élevées, y compris à haute température, dans des environnements de production à grande échelle.

De plus, des travaux récents montrent que l'ajout de nanoplaquettes de graphène (GnPs) ou d'autres nanoparticules peut renforcer significativement les propriétés mécaniques des composites à matrices thermoplastiques déjà renforcées par des fibres de verre ou des fibres de carbone. À notre connaissance, peu d'études portent spécifiquement sur des composites hybrides à base de PK combinant fibres et nanoparticules. Ainsi, nous nous appuyons ici sur des travaux réalisés sur d'autres matrices thermoplastiques. À titre d'exemple, les recherches

récentes du groupe du professeur Patrick Lee à l'Université de Toronto sur le polypropylène PP renforcé avec des fibres de verre et des nanoplaquettes de graphène sont particulièrement pertinentes (Sansone N. D., 2022; Salari, 2023; Sansone N. D., 2025). En particulier, (Sansone N. D., 2022) ont démontré que des composites hybrides PP/GnP/GF, contenant des teneurs de fibres de verre comprises entre 10 et 50% en masse, présentent un synergisme mécanique marqué. Une amélioration d'environ 52 % de la résistance spécifique à la traction et de 39 % de la résistance à la flexion a été observée pour une teneur optimale de 0.5 % en masse de GnP, comme illustré à la figure 1.14.

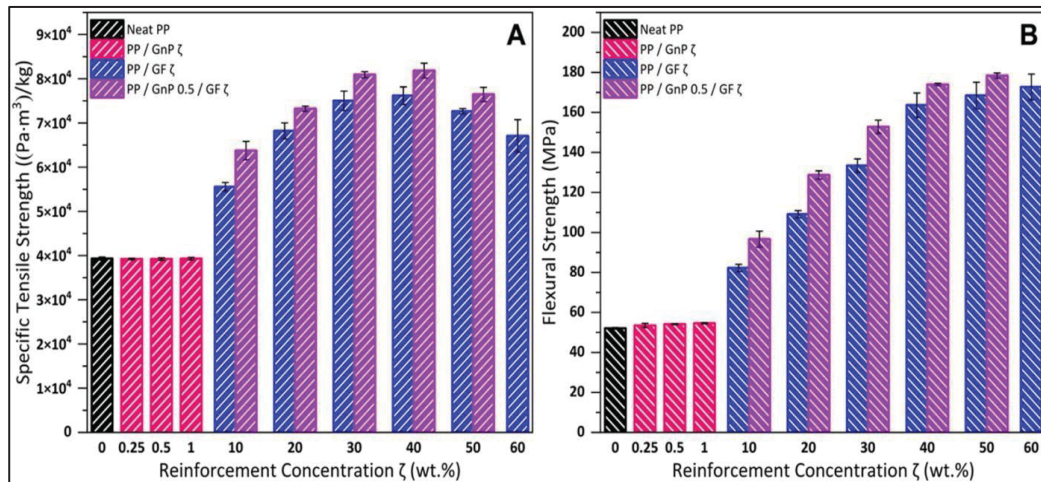


Figure 1.14 (A) Résistance spécifique à la traction et (B) résistance à la flexion en fonction des courbes de concentration de renforcement pour certains composites fabriqués
Tirée de Sansone N.D (2022)

1.3.2.2 Propriétés thermiques

Les nanoparticules carbonées jouent un rôle clé dans l'amélioration des propriétés thermiques des composites à base de PK ou d'autres matrices thermoplastiques, en particulier en ce qui concerne la conductivité thermique et la stabilité thermique. Plusieurs études ont montré que la nature, la géométrie et l'orientation des renforts influencent fortement le comportement thermique des matériaux composites (Neto, 2021).

(Seki, 2023) a étudié l'effet des nanotubes de carbone (CNT) et du nitrure de bore (BN) sur la conductivité thermique d'un composite de PK contenant 30% en masse de graphite synthétique (SG), mettant en évidence un comportement thermique fortement anisotrope et dépendant du type de renfort.

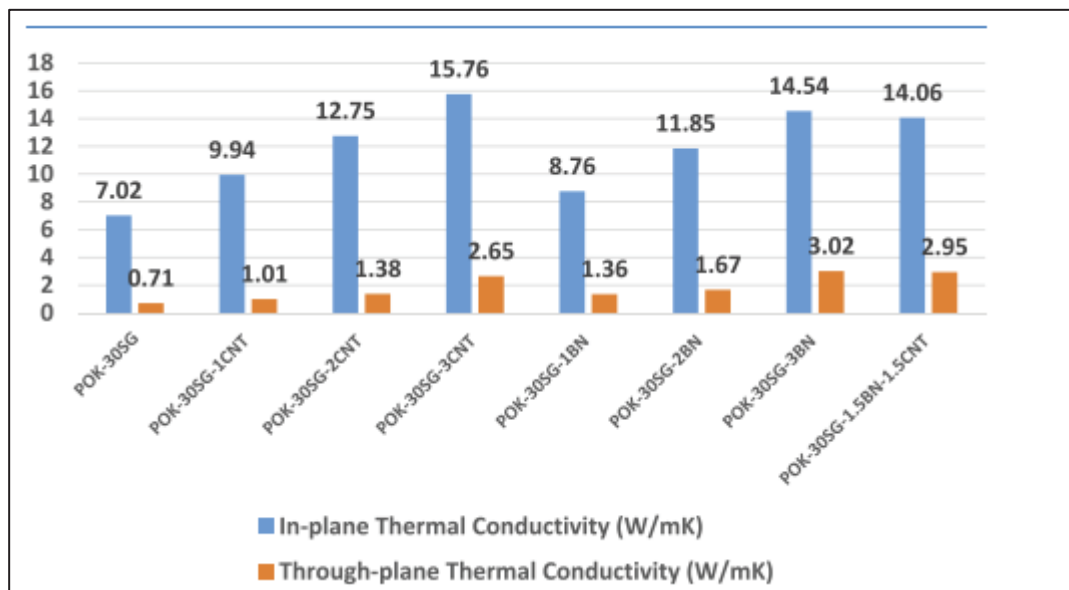


Figure 1.15 Conductivités thermiques des composites à base de PK
Tirée de Seki (2023)

Comme présenté dans la figure 1.15, l'incorporation de CNT entraîne une augmentation marquée de la conductivité thermique dans le plan (in-plane), avec des améliorations de 42 %, 82 % et 124 % pour des teneurs respectives de 1 %, 2 % et 3 % par rapport au PK-30% SG. Cette amélioration est attribuée à la géométrie allongée des nanotubes de carbone, caractérisée par un rapport d'aspect élevé, favorisant la formation de chemins conducteurs continus parallèles au plan d'écoulement lors de la mise en forme. L'augmentation de la fraction massique de CNT réduit également la distance entre les nanotubes, facilitant leur interaction et la formation d'un réseau thermique efficace, ce qui améliore la conduction dans le plan.

En revanche, l'ajout de nitrure de bore conduit à une augmentation plus importante de la conductivité thermique dans la direction perpendiculaire au plan (through-plane), avec des

hausse atteignant 92 %, 135 % et 325 % pour 1 %, 2 % et 3 % en masse, respectivement. Ce comportement s'explique par la géométrie lamellaire des particules de BN, qui peuvent s'empiler et former des chemins de conduction thermique à travers l'épaisseur du matériau. Les auteurs indiquent également que les particules de BN de grande taille favorisent la formation d'un réseau thermique tridimensionnel et réduisent les résistances interfaciales, ce qui améliore la conduction thermique dans la direction transverse.

Ces résultats mettent donc en évidence l'influence déterminante de la géométrie et de l'orientation des renforts sur les mécanismes de transfert thermique dans les composites à base de PK.

Les résultats de (Nam, 2018) montrent, à partir des thermogrammes TGA, que l'incorporation de MWCNT greffés par des chaînes de PK (PK-g-MWCNT) entraîne une augmentation de la température de dégradation thermique de la PK, traduisant une meilleure résistance à la dégradation thermique, comme illustré à la figure 1.15 (Nam, 2018).

Cette amélioration est attribuée à la fois à l'excellente stabilité thermique intrinsèque des MWCNT et à une dispersion plus homogène des charges dans la matrice. En effet, la modification chimique de la surface des nanotubes par greffage de chaînes de PK favorise une interaction interfaciale renforcée entre les MWCNT et la matrice polymère, contribuant ainsi à l'amélioration globale des performances thermiques du composite.

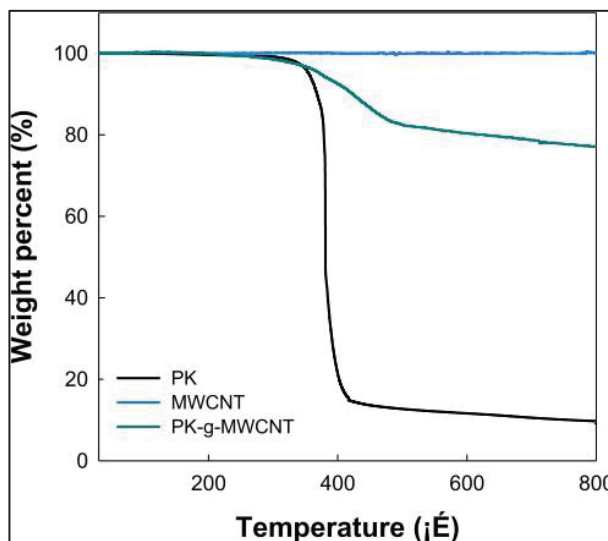


Figure 1.16 Thermogrammes de PK, MWCNTs, et PK-g-MWCNT examinés par TGA
Tirée de Nam (2018)

L'influence des fibres de carbone sur les propriétés thermiques de la PK a également été étudiée par (Cho J. L., 2019). Les résultats DSC montrent que la température de fusion (T_f) des composites PK/CF reste relativement stable, comprise entre 219 °C et 222 °C, indiquant à priori l'absence de modification significative de la taille des cristaux. En revanche, l'enthalpie de fusion (ΔH) diminue progressivement avec l'augmentation de la teneur en fibres de carbone, passant de 77.9 J/g pour la PK pur à 40.8 J/g pour le composite contenant 30 % en poids de CF. Toutefois, la variation du degré de cristallinité et de la cinétique de cristallisation n'ont pas été exploré dans le cadre de ce travail.

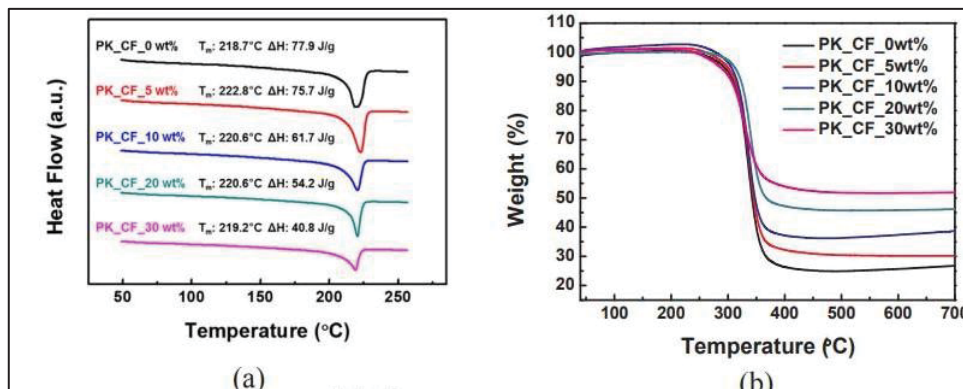


Figure 1.17 Analyse thermique des composites PK/CF : (a) calorimétrie différentielle à balayage (DSC), (b) analyse thermogravimétrique (TGA)
Tirée de Cho (2019)

L'analyse TGA montre par ailleurs que la température de décomposition thermique correspondant à une perte de masse de 5 % augmente de 295 °C pour la PK pure à 314,0 °C pour le composite contenant 20 % en poids de CF, avant de diminuer à 286 °C pour une teneur de 30 % en CF, suggérant l'existence d'une teneur optimale en fibres pour maximiser la stabilité thermique. Ces résultats sont présentés à la figure 1.17(b).

L'effet synergique entre renforts nanométriques et fibreux a également été mis en évidence dans le comportement thermique des composites hybrides. (Sansone N. D., 2022) a montré que la même concentration optimale de nanoplaquettes de graphène (GnPs) responsable des meilleures performances mécaniques, soit 0.5% en masse, conduit également à l'amélioration la plus significative de la conductivité thermique, avec une augmentation maximale d'environ 68 % par rapport à un composite renforcé uniquement par des fibres de verre (GF), comme illustré à la figure 1.18 (Sansone N. D., 2022). Cet effet synergique est attribué à l'exclusion de volume induite par les fibres de verre, ainsi qu'à l'augmentation de la cristallinité de la microstructure, favorisant la formation de chemins conducteurs thermiques continus.

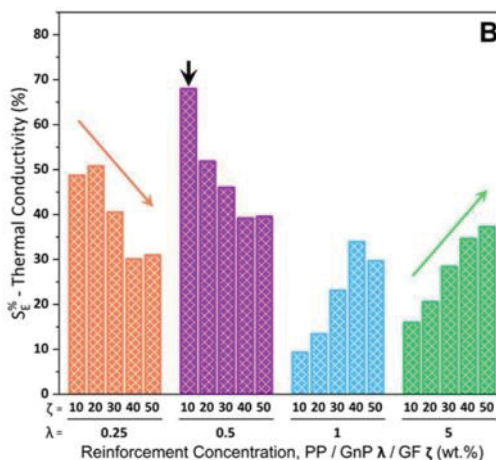


Figure 1.18 Effet synergique effectif de PP/GnP/GF
Tirée de Sanson (2022)

Dans l'ensemble, les mécanismes de synergisme thermique identifiés dans ces études montrent que l'association judicieuse de renforts nanométriques et fibreux permet d'optimiser simultanément la conductivité et la stabilité thermique des composites. Ces résultats ouvrent des perspectives intéressantes pour le développement de composites hybrides à base de polycétone aliphatique destinés à des applications industrielles de haute performance nécessitant des matériaux légers, thermiquement conducteurs et thermiquement stables.

1.3.2.3 Propriétés barrières

Le graphène et ses dérivés sont reconnus pour leur capacité à améliorer significativement les propriétés barrières des matrices polymères, en raison de leur structure bidimensionnelle et de leur très haut ratio d'aspect (Bunch, 2008). Lorsqu'ils sont incorporés dans une matrice polymère, ces renforts 2D créent un chemin diffusif plus long et plus tortueux pour les petites molécules perméantes, telles que la vapeur d'eau. (Jaehyun, 2017) souligne qu'une dispersion homogène de charges 2D à fort ratio d'aspect constitue un facteur déterminant pour l'augmentation efficace de cette tortuosité et, par conséquent, pour la réduction de la perméabilité.

Dans ce contexte, (Jaehyun, 2017) ont étudié les propriétés barrières de films nanocomposites de polycétone (PK) renforcés par des nanoplaquettes de graphène (GNP), fonctionnalisées ou non de manière non covalente à l'aide des molécules aromatiques de pyrène (Py) et de 1-aminopyrène (APy). Cette fonctionnalisation vise à améliorer la compatibilité interfaciale avec la matrice PK, renforçant ainsi l'efficacité du mécanisme de tortuosité. Les films PK/GNP, PK/GNP/Py et PK/GNP/APy ont été préparés par mélange en solution dans l'hexafluoro-2-propanol, afin de favoriser une dispersion homogène des charges. Les propriétés barrières vis-à-vis de la vapeur d'eau ont été évaluées une fois le taux de transmission de la vapeur d'eau (WVTR) stabilisé.

La figure 1.19 illustre l'évolution du WVTR en fonction de la teneur en charges et de la fonctionnalisation du graphène. Les résultats montrent une diminution marquée du WVTR dès de faibles teneurs en graphène. Pour une charge de 1 % en poids, les valeurs du WVTR passent de 28 g/m²·jour pour la PK pure à 4,2 g/m²·jour pour PK/GNP, 2,6 g/m²·jour pour PK/GNP/Py et 2,3 g/m²·jour pour PK/GNP/APy.

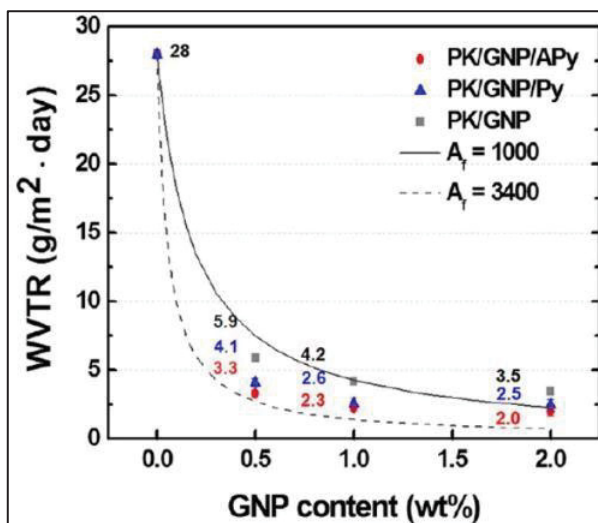


Figure 1.19 Mesures du taux de transmission de vapeur d'eau (WVTR) pour les nanocomposites de PK avec GNP, GNP/Py, et GNP/APy à différentes teneurs en charges
Tirée de Jaehun (2017)

Cette amélioration progressive des propriétés barrières attribuée à l'augmentation de la tortuosité du chemin diffusif imposé aux molécules de vapeur d'eau est encore plus prononcée pour le composite PK/GNP/APy contenant 2 % en poids de charge, pour lequel le WVTR chute à 2,0 g/m²·jour, correspondant à une réduction d'environ 92,8 % par rapport à la matrice PK non renforcée.

1.3.2.3 Propriétés électriques

L'amélioration de la conductivité électrique des composites à base de PK dépend fortement de la formation d'un réseau percolant au sein de la matrice polymère. Dans les composites PK-30SG contenant des nanotubes de carbone (CNT) étudiés par (Seki, 2023), il a été rapporté que

Tableau 1.4 Valeurs de la conductivité électrique des matériaux à base de PK
Tiré de Seki (2023)

sample	electrical conductivity (S/cm)
POK-30SG	8.9×10^{-6}
POK-30SG-1CNT	3.5×10^{-5}
POK-30SG-2CNT	9.2×10^{-4}
POK-30SG-3CNT	5.4×10^{-3}
POK-30SG-1BN	9.3×10^{-6}
POK-30SG-2BN	1.2×10^{-7}
POK-30SG-3BN	2.1×10^{-7}
POK-30SG-1.5BN-1.5CNT	1.0×10^{-5}

la conductivité électrique du système PK-30SG-3CNT a augmenté de 3 ordres de grandeurs par rapport à celle de la PK-30SG comme montré dans le tableau 1.4.

Par ailleurs, la fonctionnalisation de la PK avec la glycyl-glycine (PK30-Gly-Gly) a été exploitée pour améliorer la dispersion des nanoplaquettes de de l'oxide de graphène réduit (rGO) et renforcer le réseau percolant électrique (Araya-Hermosilla, 2020). Les composites PK30-Gly-Gly/rGO ont été préparés en dispersant le rGO dans du chloroforme par sonication, puis en mélangeant cette solution avec la matrice polymère fonctionnalisée tel que présenté dans la figure 1.20.

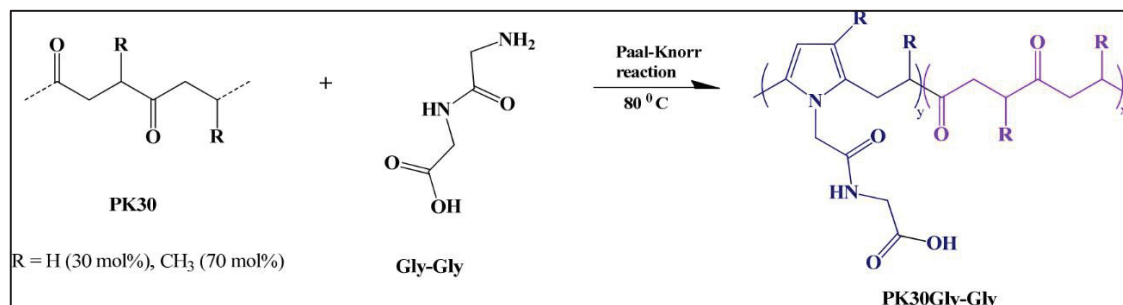


Figure 1.20 Schéma de la réaction de Paal–Knorr réalisée par la polycétone 30 (PK30) et la glycyl-glycine (Gly-Gly) Tirée de Araya-Hermosilla (2020)

Les résultats montrent qu’une dispersion homogène du rGO a été obtenue, avec un seuil de percolation efficace atteint à 5 % en poids, permettant d’obtenir une conductivité stable et un comportement semi-conducteur même après plusieurs cycles thermiques entre 30 et 115°C . De plus, les composites contenant du rGO plus réduit (hrGO) présentent des performances électriques supérieures comme montré dans la figure 1.21.

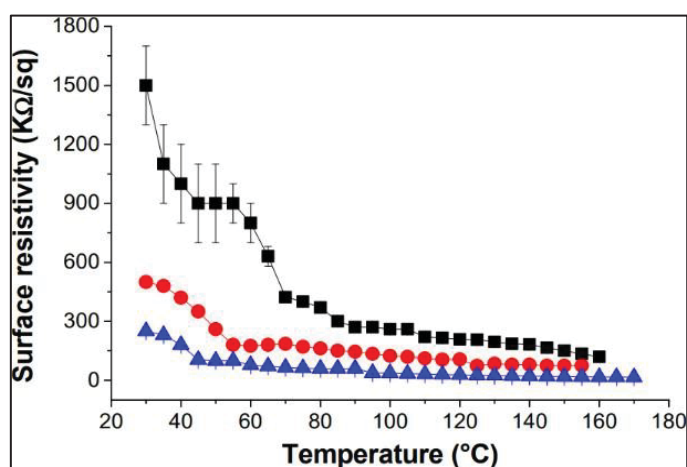


Figure 1.21 Résistivité de surface du nanocomposite composée de PK30-Gly-Gly et de rGO réduit (lrGO) à différentes températures et concentrations en charges. ($\blacksquare$) 6 % en poids. ($\bullet$) 7 % en poids. ($\blacktriangle$) 8 % en poids
Tirée de Araya-Hermosilla (2020).

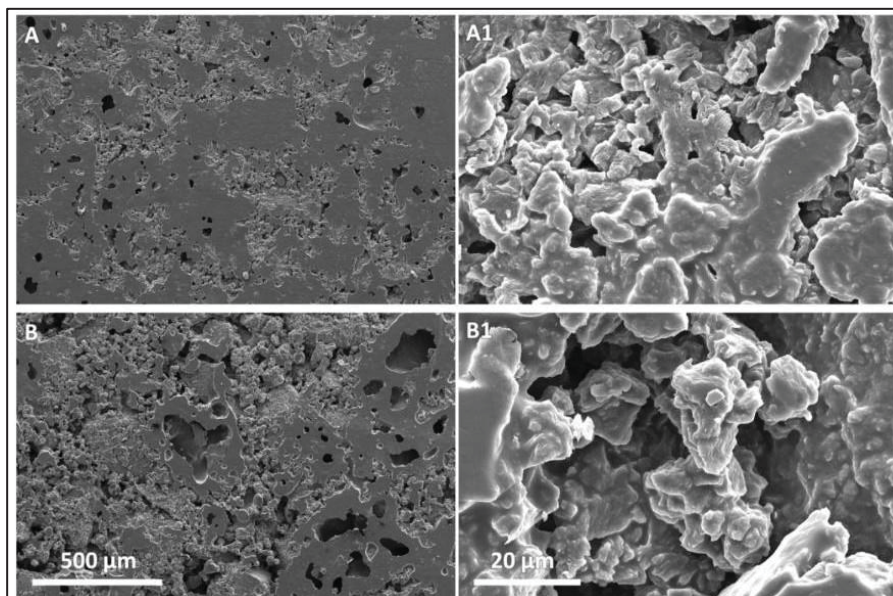


Figure 1.22 Micrographies SEM à différents grossissements du nanocomposite composé de PK30-Gly-Gly et de hrGO à différents pourcentages en poids. (A, A1) 5 % en poids et (B, B1) 6 % en poids. Les barres d'échelle des images de gauche sont de 500 μm , et celles des images de droite sont de 20 μm
Tirée de Araya-Hermosilla (2020)

Les micrographies SEM illustrées à la figure 1.22 confirment la formation d'un réseau percolant bien dispersé, avec une distribution uniforme du rGO dans la matrice, tant pour les composites contenant 5 % que 6 % en poids de rGO.

Dans l'ensemble, ces résultats soulignent que la combinaison de nanoparticules carbonés et de modifications chimiques de la matrice constitue une stratégie efficace pour obtenir des composites PK présentant une conductivité électrique élevée, stable et exploitable pour des applications nécessitant des propriétés semi-conductrices.

1.3.3 Comparaison synthétique des principaux travaux

Le tableau 1.5 présente un résumé des différentes études réalisées sur des composites à base de PK, en comparant les méthodologies employées et les améliorations apportées à la matrice polymère.

Tableau 1.5 Comparaison synthétique des principaux travaux sur les nanocomposites à base de PK

Système composite	Méthode de préparation	Teneur en charge (% poids)	Propriétés améliorées	Principaux résultats	Référence
PK / GF	Extrusion + moulage par injection	15-30 %	Propriétés mécaniques	+236 % sur la résistance à la flexion par rapport à la PK pure non renforcé Amélioration de la résistance au cisaillement interfacial en fonction de l'agent de surface utilisé sur les fibres de verre	(Kovács, 2023) (Pearson, 2023)
PK / CF	Extrusion + moulage par injection	0-30 %	Stabilité thermique Et propriétés mécaniques	+520% d'augmentation du module d'élasticité et +189% d'augmentation de la résistance à la traction à 30% CF + 6,6% sur la température de décomposition à 20 % CF par rapport à la PK Pure	(Cho J. L., 2019)

Système composite	Méthode de préparation	Teneur en charge (% poids)	Propriétés améliorées	Principaux résultats	Référence
PK / Graphène	Mélange en solution	0.5–2 %	Propriétés barrières	+80 % WVTR pour une charge de 1 % graphène par rapport à la PK pure	(Pearson, 2023) (Jaehyun, 2017)
PK / MWCNT	Extrusion	1–4%	Résistance mécanique+ Adhésion interfaciale	+5–10 % d'amélioration de la résistance à la traction par rapport aux MWCNTs non greffés à même concentration. +16 % d'amélioration d'adhésion interfaciale entre les MWCNT et la PK	(Nam, 2018)
PP / Graphène-GF	Extrusion + compression à chaud	Entre 10 et 50% % en GF+ 0.5% graphène	Propriétés mécaniques	+52 % d'amélioration de la résistance spécifique à la traction et +39 % de la résistance à la flexion par rapport à PP pur Effet synergique entre les fibres de verre et le graphène à faible concentration de 0.5%.	(Sansone N. D., 2022)

Malgré l'émergence de la polycétone aliphatique (PK) dans le domaine des composites et nanocomposites, plusieurs lacunes essentielles persistent dans la littérature, limitant le développement optimal de ces matériaux.

Premièrement, la corrélation entre la nature, la géométrie, la dispersion/distribution et la fonctionnalisation des nanoparticules d'un côté et la cristallisation et la performance mécanique globale de la matrice PK d'un autre côté est encore insuffisamment étudiée. Les travaux existants se concentrent souvent sur des formulations ou des protocoles isolés, ce qui complique la reproduction et la comparaison des résultats.

De plus, les synergies potentielles entre le graphène, en tant que modèle de nanoparticules multifonctionnelles, et d'autres renforts classiques, tels que les fibres de verre ou de carbone dans des composites PK hybrides, sont à peine explorées, bien qu'elles puissent contribuer à une amélioration intégrée des propriétés mécaniques, thermiques et électriques et au développement de composites plus légers.

Enfin, les questions relatives à la processabilité et à la recyclabilité des composites et nanocomposites de PK restent peu abordées, malgré leur importance croissante pour exploiter pleinement les avantages environnementaux et économiques de ces matériaux. Une meilleure compréhension des paramètres de mise en forme à l'état fondu (température, vitesse d'extrusion, pression de moulage, etc...) et de leur effet sur la dispersion des renforts, la cristallisation et la stabilité thermique du PK ainsi que la performance finale, mécanique dans le cadre de cette étude, est indispensable pour développer des composites PK à la fois performants et facilement manufacturables.

Pour combler ces lacunes, une approche de recherche systématique et multidisciplinaire est nécessaire. Celle-ci doit combiner l'analyse structurelle et fonctionnelle à différentes échelles, l'étude des synergies entre renforts nanométriques et micrométriques, le développement de protocoles expérimentaux reproductibles, tout en intégrant dès la conception des considérations de durabilité et de recyclabilité. Une telle approche permettra de mieux comprendre les relations structure–propriété–procédé et de guider le développement de nanocomposites PK performants, stables et adaptés à des applications industrielles exigeantes.

1.4 Conclusion

En conclusion, les polycétones aliphatiques se distinguent comme des polymères particulièrement prometteurs en raison de leurs caractéristiques exceptionnelles. Cependant, l'un des principaux inconvénients de ces polymères est leur stabilité thermique relativement limitée lors de leur mise en forme à l'état fondu et la difficulté de la mise en forme. Pour pallier cette faiblesse, l'introduction de charges carbonées sous forme de nanoplaquettes de graphène dans la matrice PK s'avère une approche efficace. En intégrant ces charges, on observe une amélioration significative de la processabilité ainsi que des propriétés mécaniques et thermiques, entre autres. Cette stratégie permet non seulement d'augmenter la performance globale de ces matériaux, mais aussi d'optimiser leur résistance à des conditions thermiques variées, rendant ainsi les polycétones aliphatiques plus adaptés à l'utilisation industrielle dans des applications exigeantes et diversifiées.

CHAPITRE 2

OBJECTIF DU PROJET DE RECHERCHE

2.1 Objectif général

L'objectif principal de ce travail de recherche est d'améliorer la processabilité et la stabilité thermique de la polycétone aliphatique (PK) lors de sa mise en œuvre à l'état fondu, tout en renforçant les propriétés mécaniques de la matrice PK et des composites PK/fibres de verre grâce à l'incorporation de nanoplaquettes de graphène. L'ajout de graphène vise notamment à faciliter la mise en forme de la polycétone aliphatique grâce à son effet lubrifiant, tout en améliorant les performances mécaniques et thermiques du matériau.

2.2 Objectifs spécifiques

Afin d'atteindre cet objectif général, les objectifs spécifiques suivants ont été définis :

- ❖ Améliorer la processabilité et la stabilité thermique de la polycétone aliphatique (PK) lors de la fabrication par mélange à l'état fondu, en évaluant l'influence de l'incorporation de nanoplaquettes de graphène de différentes surfaces spécifiques sur le couple de mélange (mixing torque), le comportement thermique et la résistance à la dégradation du matériau.
- ❖ Améliorer les propriétés mécaniques de la matrice PK, en étudiant l'effet de l'ajout de nanoplaquettes de graphène sur le comportement en traction et en flexion et le comportement thermomécanique.
- ❖ Améliorer les propriétés mécaniques des composites PK/fibres de verre par un effet de synergie entre les fibres de verre et les nanoplaquettes de graphène, afin d'optimiser le transfert de charge et les performances globales du composite.

Dans un premier temps, différents grades de nanoplaquettes de graphène, caractérisés par des surfaces spécifiques distinctes, ont été étudiés afin d'évaluer leurs interactions avec les chaînes de la matrice polymère PK et leur influence sur les propriétés thermiques, mécaniques et thermomécaniques. Sur la base de ces résultats, le grade et la concentration optimale de graphène ont été identifiés.

Dans un second temps, ce graphène optimal a été combiné avec des fibres de verre afin d'analyser l'effet synergique sur les propriétés mécaniques et thermiques des composites hybrides PK/graphène/fibres de verre.

Les performances des matériaux développés ont été évaluées à l'aide de techniques de caractérisation thermique, mécanique et thermomécanique, incluant la TGA, la DSC, la DMA, le MEB ainsi que des essais mécaniques en traction et en flexion, ces analyses constituant les outils expérimentaux permettant d'atteindre les objectifs fixés.

CHAPITRE 3

MATERIAUX ET METHODOLOGIE

3.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons les matériaux de base utilisés ainsi que les étapes de préparation des composites PK/graphène et des composites hybrides PK/ /graphène/ fibres de verre. Nous détaillons ensuite la méthodologie adoptée pour le moulage des échantillons, en mettant en évidence les conditions expérimentales appliquées. Enfin, nous décrivons les différentes techniques de caractérisation mises en œuvre afin d'évaluer les propriétés des matériaux préparés.

3.2 Matériaux

La PK de grade extrusion M730R provenant de Hyosung Chemical Corporation (Corée) a été utilisé dans le cadre de ce travail deux types de graphène à quelques couches (few-layer Graphene, FLG) de différentes surfaces spécifiques ont également été intégrés sous forme de master batch pré-dispersés dans la PK M730R et fournis par NanoXplore, Inc. : le grade GrapheneBlack™ (noté FLG₁, concentration : 20 wt%) et le grade GrapheneBlack xGnP™ D300 (noté FLG₂, concentration : 30%). Enfin, pour la deuxième partie du projet, un mélange-maître de PK renforcée par des fibres de verre (PK/GF, concentration : 30 wt%) a été employé. Le tableau 3.1 présente les caractéristiques de la PK utilisée dans cette étude, tandis que le tableau 3.2 synthétise les propriétés des deux types de graphène qui ont été investigués.

Tableau 3.1 Caractéristiques de la PK utilisée

Matériau	Polycétone aliphatique (PK)
Désignation / Grade	M730R
Fournisseur	Hyosung Chemical Corporation (Corée)
Description chimique	Terpolymère issu de la copolymérisation du monoxyde de carbone, de l'éthylène et du propylène
T_f (°C)	222
T_g (°C)	15
Densité (g/cm³)	1,24
MFI (240°C/2.16 Kg)	3 g/10 min

Tableau 3.2 Les différentes propriétés de deux grades de graphène utilisés

Matériau	FLG₁	FLG₂
Fournisseur	NanoXplore	NanoXplore
Désignation/Grade	GrapheneBlack™ 3X	xGnP™ D300
Taille des particules individuelles/primaires	1–2 µm	1–2 µm
Nombre de couches de graphène	6–10	6–10
Surface spécifique (BET)	< 100 m ² /g	300 m ² /g

Les deux grades de graphène se distinguent principalement par leur surface spécifique, comme l'illustre le tableau 3.2.

Le FLG₂ présente en effet une surface spécifique plus élevée que le FLG₁

La figure 3.1 montre des nanoplaquettes de FLG₁ et FLG₂ partiellement agglomérées, incorporées dans des matrices thermoplastiques. La méthodologie de la préparation des échantillons et de la microscopie sont présentés dans la section caractérisation.

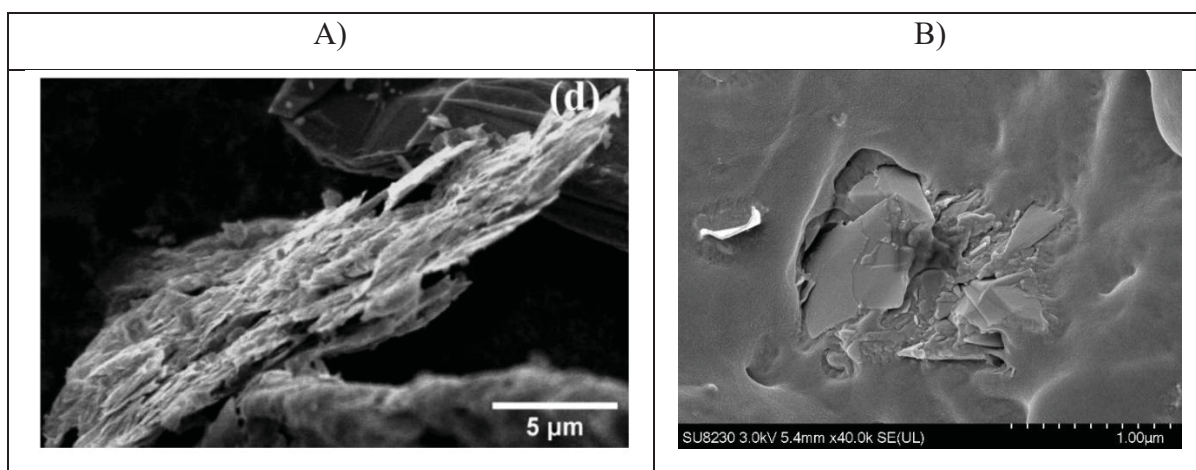


Figure 3.1 Images SEM montrant des agglomérations partielles de nanoplaquettes de graphène : (A) FLG₁ dans une matrice de polyéthylène (B) FLG₂ dans une matrice PK (teneur de 1%)

Tirée de Sultana (2023)

3.3 Fabrication et mise en forme des nanocomposites PK/graphène et des composites hybrides PK/graphène /fibre de verre

Dans un premier temps, l'ensemble des matériaux, à savoir PK pure, mélange-maître de PK/fibre de verre, mélange-maître de PK/graphène, a été séché dans une étuve sous vide à une température de 80 °C pendant 24 heures (figure 3.2), afin d'éliminer toute trace d'humidité susceptible d'affecter la mise en forme et les propriétés finales des composites.



Figure 3.2 Étuvage sous température

Par la suite, différentes concentrations et combinaisons de charges ont été préparées, conformément aux proportions présentées dans le tableau 3.3.

Tableau 3.3 Formulations des nanocomposites PK/FLG et PK/GF/FLG préparés

Matériaux	Polycétone aliphatique (PK)	FLG ₂	FLG ₁	Fibre de verre	Appellation
Concentration (%)	100	0	0	0	PK
	99.5	0.5	0	0	PK/FLG ₁ 0.5%
	99	1	0	0	PK/FLG ₁ 1%
	97	3	0	0	PK/FLG ₁ 3%
	95	5	0	0	PK/FLG ₁ 5%
	99.5	0	0.5	0	PK/FLG ₂ 0.5%
	99	0	1	0	PK/FLG ₂ 1%
	97	0	3	0	PK/FLG ₂ 3%
	95	0	5	0	PK/FLG ₂ 5%
	70	0	0	30	PK/GF30%
	80	0	0	20	PK/GF20%
	85	0	0	15	PK/GF15%
	80	0	0.5	19.5	PK/FLG ₂ 0.5% GF 19.5%
	80	0	1	19	PK /FLG ₂ 1% GF 19%
	85	0	0.5	14.5	PK/FLG ₂ 0.5% GF 14.5%
	85	0	1	14	PK/ FLG ₂ 1% GF 14%

Le mélange des différentes formulations a été réalisé dans un malaxeur interne (Thermo Scientific™ Thermal mixer), montré à la figure 3.3, à une température de 240 °C et une vitesse de rotation de 100 rpm.



Figure 3.3 Malaxeur interne (Thermo Scientific™ Thermal mixer)

Lors du malaxage, l'évolution du couple en fonction du temps et de la concentration en graphène a également été étudiée pour les différentes formulations. Cette analyse a permis de déterminer le temps de mélange optimal, avant le début de la dégradation thermomécanique du matériau, ainsi que d'évaluer l'effet de la teneur en graphène sur la viscosité de la PK à l'état fondu. Par ailleurs, la durée optimale de malaxage a été estimée à 3 minutes après la stabilisation du couple soit une durée totale de 5 minutes.

Par la suite, le moulage a été effectué à l'aide d'une presse à chaud (figure 3.4). Les conditions appliquées sont les suivantes : une température de 260 °C, une pression de préchauffage de 0,8 MPa pendant 10 minutes, suivie d'une pression de moulage de 5 MPa maintenue durant 5 minutes. Le démoulage a été réalisé après refroidissement jusqu'à une température de 40 °C à l'aide d'un parchemin en téflon.



Figure 3.4 Moulage par compression à chaud (Accudyne)



Figure 3.5 Granulés de PK Pure + PK/FLG₂ avant moulage par compression



Figure 3.6 Éprouvettes de traction de PK/FLG₂ moulés par compression

3.4 Caractérisation

Afin d'évaluer de manière complète les performances des composites préparés, différentes techniques de caractérisation ont été mises en œuvre.

3.4.1 Caractérisation chimique

Une analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) a été effectuée en mode réflexion totale atténuée (ATR) afin de vérifier les interactions chimiques éventuelles entre la PK et les nanoplaquettes de graphène. Les spectres ont été enregistrés dans une plage de nombres d'onde comprise entre 400 et 4000 cm^{-1} , avec une résolution de 4 cm^{-1} , en mode transmittance. Les échantillons ont été analysés sous une pression de contact de 60 MPa.

3.4.2 Caractérisation thermique

Pour la caractérisation thermique des composites PK/FLG, nous avons choisi deux techniques complémentaires : l'analyse thermogravimétrique (TGA) et la calorimétrie différentielle à balayage (DSC).

L'analyse thermogravimétrique (TGA) a été utilisée afin d'évaluer la stabilité thermique des matériaux et de déterminer les concentrations finales de graphène dans les différentes formulations. En effet, le TGA permet de suivre la perte de masse en fonction de la température, ce qui fournit des informations sur la dégradation thermique du polymère et la quantité résiduelle de charges inorganiques comme le graphène après chauffage.

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) a été employée pour étudier l'influence du graphène sur le comportement thermique de la PK, en particulier sur la cristallisation, la température de cristallisation (T_c) et la température de fusion (T_f). La DSC permet de quantifier les transitions de phase et de comprendre comment l'incorporation de graphène modifie la structure cristalline et la cinétique de cristallisation. Ainsi, ces deux techniques combinées offrent une compréhension complète des propriétés thermiques et de cristallisation des composites étudiés.

3.4.2.1 Analyse thermogravimétrique (TGA)

Les échantillons ont été soumis à une analyse thermogravimétrique (TGA) (figure 3.7) sous deux atmosphères différentes, l'air et l'azote, pour une plage de température allant de 50 à 900 °C, avec une vitesse de chauffage de 10 °C/min.



Figure 3.7 Analyseur thermogravimétrique (Pyris Diamond de la compagnie PerkinElmer)

3.4.2.2 Analyse calorimétrique différentielle (DSC)

Les comportements de cristallisation et de fusion de la PK étuvée ont été étudiés à l'aide d'un calorimètre différentiel à balayage (TA Instruments DSC2500) sous une atmosphère inerte. Le cycle thermique suivi pour ces analyses est le suivant :

1. Chauffage de 50°C jusqu'à 300°C à une vitesse de 10.00 °C/min
2. Maintien de 3 minutes
3. Refroidissement jusqu'à -30°C à une vitesse de 10.00 °C/min
4. Maintien de 3 minutes
5. Réchauffage de -30°C jusqu'à 300°C à une vitesse de 10.00 °C/min
6. Maintien de 3 minutes

Nous avons également réalisé des essais de DSC à différentes vitesses de chauffage/refroidissement de 5, 15 et 20 °C/min sur des échantillons sélectionnés afin d'étudier la cinétique de cristallisation.

3.4.3 Caractérisation microscopique

Une caractérisation microscopique a été réalisée sur des échantillons sélectionnés, à savoir PK/FLG₂ 1%, PK/GF15 % et PK/FLG₂ 1% GF 15 %. L'observation a été effectuée par microscopie électronique à balayage à haute résolution (MEB-FEG, Hitachi SU8230) (figure 3.8), dans le but d'évaluer la qualité de dispersion du graphène ainsi que de visualiser la distribution spatiale des plaquettes de graphène et des fibres de verre au sein des composites hybrides.

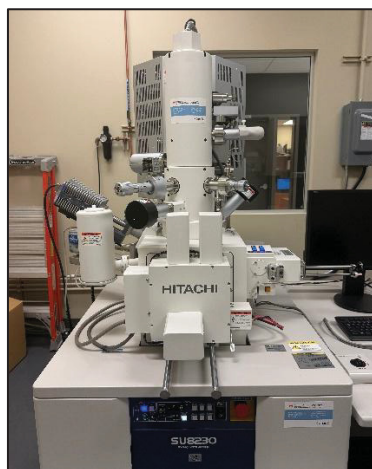


Figure 3.8 Microscope électronique à balayage à haute résolution (MEB-FEG, Hitachi SU8230)

Préalablement à l'analyse, les échantillons ont été préparés par fracture cryogénique afin d'obtenir des surfaces représentatives de la morphologie interne. Un dépôt de platine d'environ 5 nm d'épaisseur a ensuite été réalisé sur les surfaces à observer, afin d'améliorer la conductivité électrique et la qualité des images obtenues.

3.4.4 Caractérisation thermomécanique

Les essais DMA ont été réalisés en flexion en trois points à une fréquence de 1 Hz, dans une plage de température de -20 à 120 °C, en mode contrainte imposée avec une amplitude de 1 MPa. Les conditions ont été choisies de manière à rester dans le domaine viscoélastique linéaire



Figure 3.9 Spectroscopie mécanique dynamique (DMA) (Anton Paar)

Cette technique a permis d'analyser l'évolution du module de stockage, du module de perte et du facteur de dissipation ($\tan \delta$) en fonction de la température, fournissant ainsi des informations sur les transitions viscoélastiques et le comportement thermomécanique de la PK pure et des nanocomposites PK/FLG. Les essais ont été effectués à l'aide d'un appareil Anton Paar MCR702 (figure 3.9).

3.4.5 Caractérisation Mécanique

3.4.5.1 Essais de traction

Les essais de traction ont été réalisés conformément à la norme ASTM D638, à l'aide d'une machine d'essais universelle d'une capacité maximale de 10 kN (figure 3.10). Des éprouvettes plates en forme de dogbone, comme montré dans la figure 3.6 ont été utilisées. La vitesse de déplacement de la traverse a été fixée à 5 mm/min. Ces conditions expérimentales ont permis

de déterminer les propriétés mécaniques essentielles des échantillons, telles que la résistance à la traction, le module d'Young et l'allongement à la rupture.



Figure 3.10 Machine d'essais universelle, montage de traction

3.4.5.2 Essais de Flexion

Les essais de flexion ont été réalisés conformément à la norme ASTM D638, à l'aide d'une machine d'essais universelle d'une capacité maximale de 10 kN. La vitesse de déplacement de la traverse a été fixée à 5 mm/min. Les échantillons utilisés étaient des éprouvettes plates en forme rectangulaire, comme montré dans la figure 34, fabriquées par moulage par compression à chaud à partir des composites étudiés. Ces conditions expérimentales ont permis de déterminer les propriétés mécaniques essentielles des échantillons, telles que la résistance à la traction, le module d'Young et l'allongement à la rupture.



Figure 3.11 Éprouvettes plates en PK/FGL₂ en forme rectangulaires

3.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les matériaux de base utilisés ainsi que les étapes de préparation mises en œuvre pour l'élaboration des différents composites à base de polycétone aliphatique. Les conditions de séchage, de mélange et de moulage ont été décrites de manière détaillée afin de garantir la reproductibilité du procédé expérimental. Nous avons également introduit les différentes techniques de caractérisation chimique, thermique, mécanique et thermomécanique qui seront utilisées dans la suite de ce travail pour évaluer les propriétés des composites préparés. L'ensemble de ces éléments constitue le fondement expérimental nécessaire à l'analyse et à la discussion des résultats présentés dans les chapitres suivants

CHAPITRE 4

RESULTATS ET DISCUSSION

4.1 Introduction

Ce chapitre présente et analyse les résultats expérimentaux obtenus sur les nanocomposites PK/graphène ainsi que les composites hybrides PK/graphène/fibres de verre, élaborés dans le cadre de ce travail. L'objectif est d'évaluer l'influence des deux grades de graphène présentant différentes surfaces spécifiques sur leurs propriétés thermiques, mécaniques, thermomécaniques, ainsi que sur leur processabilité.

La première partie est consacrée aux nanocomposites PK/graphène. Elle débute par l'analyse des mesures de couple enregistrées lors du mélange à l'état fondu, permettant d'évaluer la processabilité des formulations et l'influence du type et de la teneur en graphène sur le comportement rhéologique de la PK fondue. La spectroscopie FTIR est ensuite utilisée afin d'identifier d'éventuelles interactions chimiques entre la matrice polymère et les charges de graphène. Les analyses TGA et DSC sont ensuite présentées afin d'étudier l'effet du graphène sur la stabilité thermique et les mécanismes de cristallisation de la PK, respectivement. Par ailleurs, les essais mécaniques (traction et flexion) ainsi que l'analyse mécanique dynamique (DMA) permettent d'identifier l'impact du type et de la teneur en graphène sur la rigidité, la résistance mécanique et le comportement thermomécanique des nanocomposites. Sur la base de ces résultats, un grade de graphène a été sélectionné en vue de son incorporation dans les composites hybrides, combinant graphène et fibres de verre, étudiés dans la seconde partie de ce chapitre.

La seconde partie porte ainsi sur les composites hybrides PK/graphène/fibres de verre. Le choix des fibres de verre comme renfort micrométrique dans cette deuxième partie se justifie par le fait que les composites thermoplastiques renforcés de fibres figurent parmi les matériaux les plus largement utilisés dans les applications d'ingénierie. Ce choix s'explique également par le

bon compromis entre coût et performance qu'offrent les fibres de verre, ainsi que par leur complémentarité avec le graphène, permettant de combiner un renfort à l'échelle micrométrique (fibres) et un renfort à l'échelle nanométrique (graphène) au sein d'une même matrice. Cette partie vise ainsi à étudier la synergie potentielle entre les nanoplaquettes de graphène sélectionnées et les fibres de verre, ainsi qu'à évaluer leur effet combiné sur la processabilité et les performances mécaniques du matériau. Une caractérisation morphologique des microstructures a également été réalisée, par microscopie électronique à balayage (MEB) haute résolution, sur des compositions représentatives issues des deux parties de l'étude, incluant les nanocomposites PK/graphène et les composites hybrides PK/graphène/fibres de verre.

L'ensemble de ces résultats permet d'établir des corrélations entre, d'une part, la structure et les caractéristiques des nanoplaquettes de graphène et, d'autre part, la processabilité et les propriétés finales des matériaux étudiés (nanocomposites PK/graphène et composites hybrides PK/fibres de verre/graphène). Cette approche vise à orienter le développement de composites à base de PK plus performants, plus légers et plus respectueux de l'environnement, en améliorant leur mise en œuvre et leur potentiel de recyclabilité, en alternative aux polymères d'ingénierie conventionnels tels que le PA et le POM.

4.2 Nanocomposite PK/ graphène

4.2.1 Processabilité

Tel que discuté dans le chapitre de la revue de la littérature, la PK est un polymère technique qui souffre d'une processabilité limitée et d'une tendance à la dégradation thermique au cours du mélange à l'état fondu, limitant son intervalle de températures de mise en forme.

Lors du mélangeage de PK avec les différentes concentrations en graphène, nous avons enregistré les variations du couple de mélange (mixing torque) en fonction du temps comme montré dans la figure 4.1. Le couple correspond à l'énergie mécanique nécessaire pour entraîner les vis, permettant de mélanger le polymère fondu avec les charges, dans ce cas les nanoparticules de graphène, et d'assurer la bonne dispersion de ces derniers au sein de la

matrice polymère (Wilkie, 2009). Ce paramètre est ainsi un indicateur important de la processabilité du polymère. En général, un couple plus élevé indique une processabilité plus limitée, i.e., un matériau plus difficile à mettre en forme. Aussi, la variation du couple en fonction du temps de mélange peut être corrélé à la variation de la viscosité du polymère au cours du mélange qui elle-même peut être potentiellement corrélé au début des phénomènes de dégradation thermique entraînant une variation de la viscosité.

Ainsi, l'analyse du couple en fonction du temps a été réalisée afin d'évaluer l'effet du graphène sur la processabilité de la PK et de déterminer le temps de mélange approprié pour à la fois assurer une bonne dispersion des nanoparticules de graphène et éviter l'initiation de la dégradation thermique de la PK.

La figure 4.1 montre un exemple typique de la variation du couple de mélange d'un polymère à l'état fondu en fonction du temps du mélange. En particulier, on peut distinguer 3 zones :

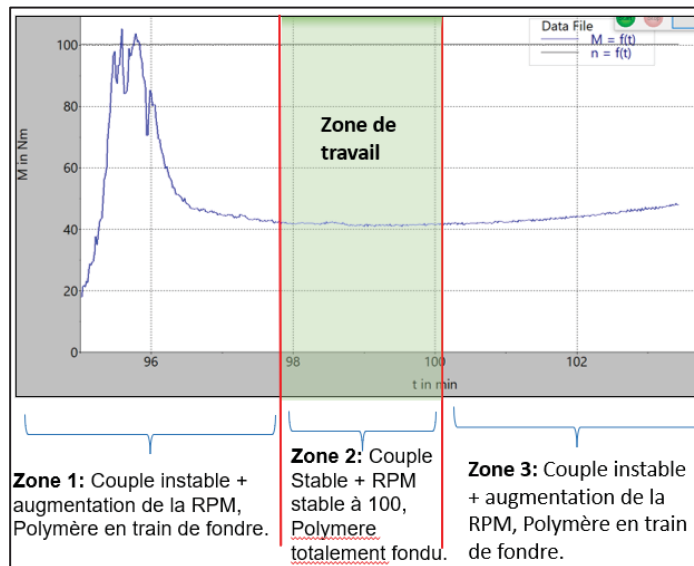


Figure 4.1 Exemple de la courbe de variation du couple en fonction du temps de mélange pour la PK Pure

- ❖ **Zone 1** : cette zone correspond au début de la fusion du polymère et à l'augmentation progressive de la vitesse de rotation des vis jusqu'à une valeur sélectionnée. En parallèle, le couple augmente rapidement jusqu'à l'atteinte d'un pic et redescend progressivement

- ❖ **Zone 2** : Couple stable et vitesse de rotation stable (égale à 100 rpm dans cette étude) : le polymère est entièrement fondu et les nanoparticules se dispersent et se mélangent à la matrice polymère PK.
- ❖ **Zone 3** : Augmentation progressive du couple à vitesse de rotation constante indiquant l'augmentation de la viscosité du polymère et potentiellement le début de la dégradation thermique du polymère, dans ce cas la PK.

La durée optimale du mélange correspond à la Zone 2 pour éviter le début de la dégradation thermique. Après évaluation, la durée du mélange a été fixée à 5 minutes pour la PK pure et les composites préparés dans le cadre de cette étude.

Pour évaluer l'influence du type et de la teneur en graphène sur la processabilité de la PK, les valeurs des couples stables atteints dans la zone 2 pour tous les nanocomposites PK/FLG ainsi que pour la PK pure ont été respectivement reportées dans la figure 4.2.

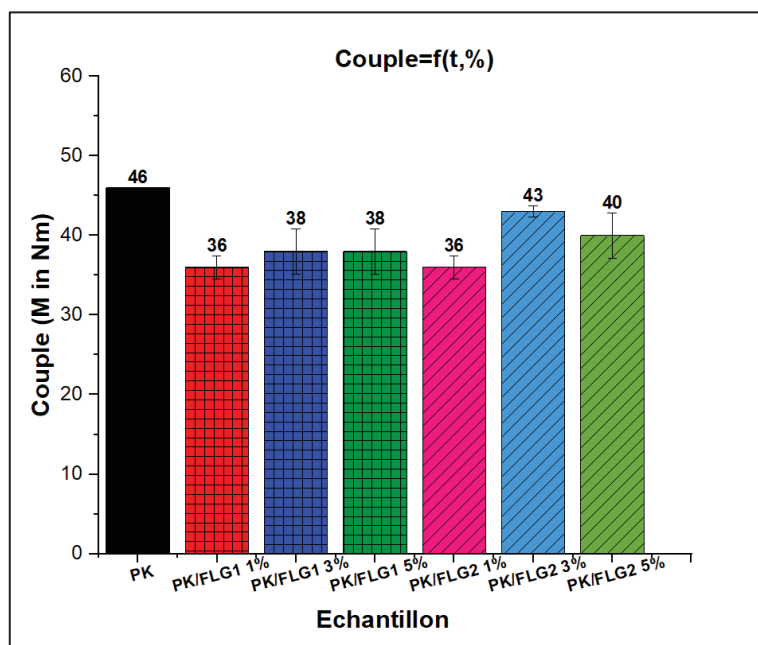


Figure 4.2 Couple du mélange (zone stable) pour PK pure et les nanocomposites PK/FLGs

La figure 4.2 montre que la majorité des nanocomposites présentent un couple inférieur à celui de la PK pure. En particulier, les concentrations de FLG₁ de 1 à 5wt% entraînent une réduction du couple entre 12 et 16%. Pour FLG₂, la réduction maximale, soit 16%, est observée à 1 wt%

mais la valeur de couple augmente de nouveau à 3 et 5wt% FLG₂ tout en restant inférieure à celle de la PK pure. Cette diminution du couple s'explique à priori par une réduction de la viscosité de la PK entraînée par l'effet lubrifiant du graphène. Cet effet, nommé aussi superlubricité a été démontré par (Ferreira, 2019) pour des nanoparticules bidimensionnelles (2D), entre autres les nanoplaquettes de graphène et d'argile, qui favorisent une meilleure mobilité et un glissement plus aisé des chaînes polymères lors du malaxage (GENOYER, 2023). Toutefois, cet effet reste limité à de faibles teneurs en graphène : au-delà d'une certaine concentration, le graphène agit plutôt comme un renfort solide typique et donc augmente la viscosité de la matrice polymère (Ramezani, 2024). La nature, la géométrie et la surface spécifique des nanoparticules 2D jouent également un rôle important dans cet effet, tel que reporté par (GENOYER, 2023).

En particulier, dans notre étude, l'effet lubrifiant du grade FLG₂ semble atteindre son maximum à une teneur plus faible (1 %) que dans le cas de FLG₁. Cette différence est à priori attribuée à une meilleure interaction entre les chaînes polymères PK et le grade FLG₂, qui neutralise l'effet lubrifiant à des teneurs moins élevées. Cette hypothèse sera validée par les mesures de DSC et DMA discutées dans les prochaines sections.

4.2.2 Caractérisation chimique

Une analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) a été réalisée afin d'identifier les groupes fonctionnels caractéristiques de la polycétone aliphatique (PK) et d'évaluer l'existence éventuelle d'interactions chimiques ou interfaciales entre la matrice polymère et les charges de graphène. Les spectres FTIR sont présentés dans la figure 4.3.

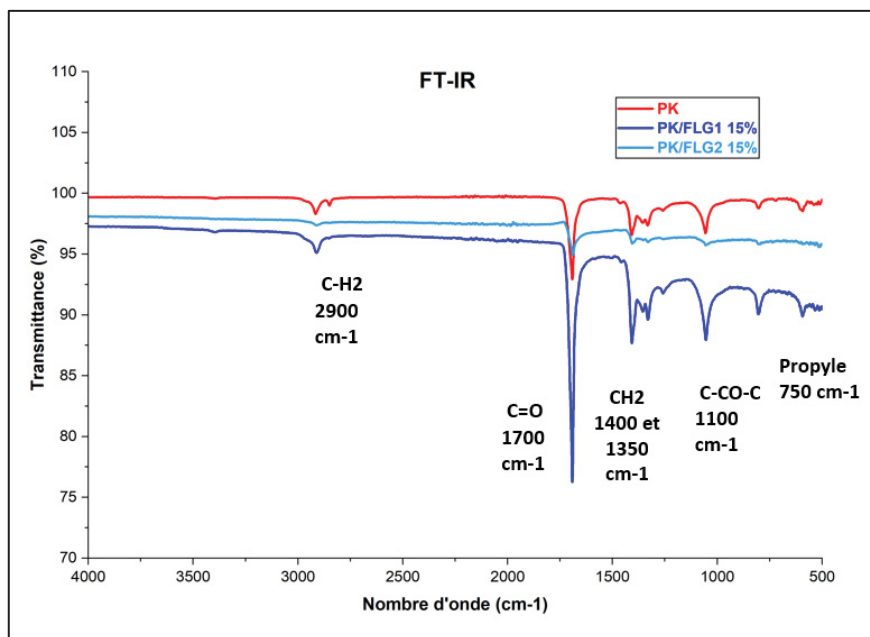


Figure 4.3 Spectre FT-IR de PK et des masterbatches PK/FLG₁ 15% et PK/FLG₂ 15%

Le spectre FTIR de la PK pure présente les bandes caractéristiques attendues pour une polycétone aliphatique. La bande intense observée autour de $1710\text{--}1720\text{ cm}^{-1}$ est attribuée à la vibration d'élongation du groupe carbonyle ($\text{C}=\text{O}$), qui constitue une signature chimique essentielle de la structure alternée de la PK. Les bandes situées dans la région $2850\text{--}2950\text{ cm}^{-1}$ correspondent aux vibrations d'élongation des liaisons C-H des groupes méthylène ($-\text{CH}_2-$) et méthyle ($-\text{CH}_3$), tandis que les bandes observées entre 1450 et 1350 cm^{-1} sont associées aux vibrations de déformation des liaisons C-H . Les bandes de plus faible intensité situées entre 1000 et 1200 cm^{-1} sont généralement attribuées aux vibrations des liaisons C-C et C-C-O de la chaîne polymérique. Ce spectre est cohérent avec les résultats rapportés par (Nam, 2018) qui a étudié des composites à base de polycétone greffée sur des nanotubes de carbone multi-parois (MWCNT).

Les spectres FTIR des composites PK/FLG conservent l'ensemble des bandes caractéristiques de la PK, sans apparition de nouvelles bandes distinctes. Cette observation suggère que la structure chimique principale de la PK est préservée après l'incorporation du graphène et indique, a priori, l'absence d'interactions chimiques entre la PK et les nanoplaquettes de

graphène. Cependant, des variations relatives d'intensité de certaines bandes, notamment celles associées au groupe carbonyle, ont été observées. Mais aucune investigation complémentaire n'a été menée dans le cadre de cette étude.

4.2.3 Stabilité thermique

Dans cette étude, la stabilité thermique de la PK pure et des différents nanocomposites PK/FLG a été évaluée à l'aide de l'analyse thermogravimétrique (TGA) et de la calorimétrie différentielle à balayage (DSC).

Ces analyses permettent de caractériser respectivement la résistance à la dégradation thermique et le comportement de cristallisation et de fusion du polymère.

L'objectif est d'examiner l'influence du graphène, en fonction de sa teneur et de sa surface spécifique, sur la stabilité thermique et les transitions thermiques du matériau, afin de mieux comprendre son effet sur la structure et la performance globale des nanocomposites PK/FLG.

4.2.3.1 Analyse thermogravimétrique

Nous avons tout d'abord étudié le comportement thermique de la PK pure sous différentes atmosphères, l'air et l'azote, afin de valider la température de début de dégradation/perte de masse, de déterminer les plages de température appropriées pour la mise en œuvre à l'état fondu et de mieux comprendre les mécanismes de dégradation.

Les courbes TGA de la PK étuvée et non étuvée sous différentes atmosphères sont présentées dans la figure 4.4. Les valeurs de la température de début de dégradation, de la perte de masse à 5% et le résidu massique à 900°C sont regroupés dans le tableau 4.1.

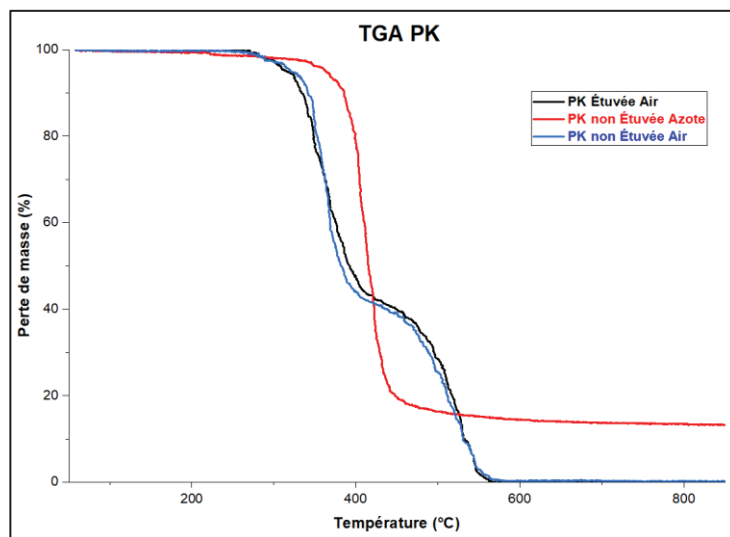


Figure 4.4 Analyse thermogravimétrique de la PK pure Étuvée et non Étuvée sous air et sous azote

Tableau 4.1 Résultats des analyses TGA

Échantillon	TD _{1%} (°C)	TD _{5%} (°C)	Résidu massique à 900°C (%)
PK Étuvée Air	311±9	347±1	0
PK Non Étuvée Air	302±8	346±11	0,3±0.1
PK Non Étuvée Azote	283±9	361±3	13,1±0.01

On observe que les échantillons étuvés présentent des températures correspondant à une perte de masse de 1 et 5 % (TD_{1%}, TD_{5%}) sous air légèrement supérieures à celle des échantillons non étuvés. En effet, l'étuvage à 80 °C pendant 24 heures permet d'éliminer l'humidité et d'autres composés volatils, ce qui contribue à une meilleure stabilité thermique et à une augmentation de la température de début de dégradation.

Il est important de noter que le début de perte de masse pour tous les échantillons commence après 250 °C, ce qui a guidé le choix du profil de température pour la transformation et la mise en forme des composites, afin d'éviter toute dégradation prématurée de la PK.

Sous atmosphère d'azote, un environnement inerte, la décomposition de la PK se déroule en

une seule étape, avec une température de début de dégradation $TD_{1\%}$, de 283 °C et une température maximale de dégradation (T_{max}) autour de 450 °C. À l'inverse, sous air, un processus supplémentaire de décomposition thermo-oxydative apparaît au-delà de 450 °C, conduisant à une décomposition en deux étapes : entre 350 °C et 450 °C pour la première étape et entre 450 °C et 600 °C pour la seconde.

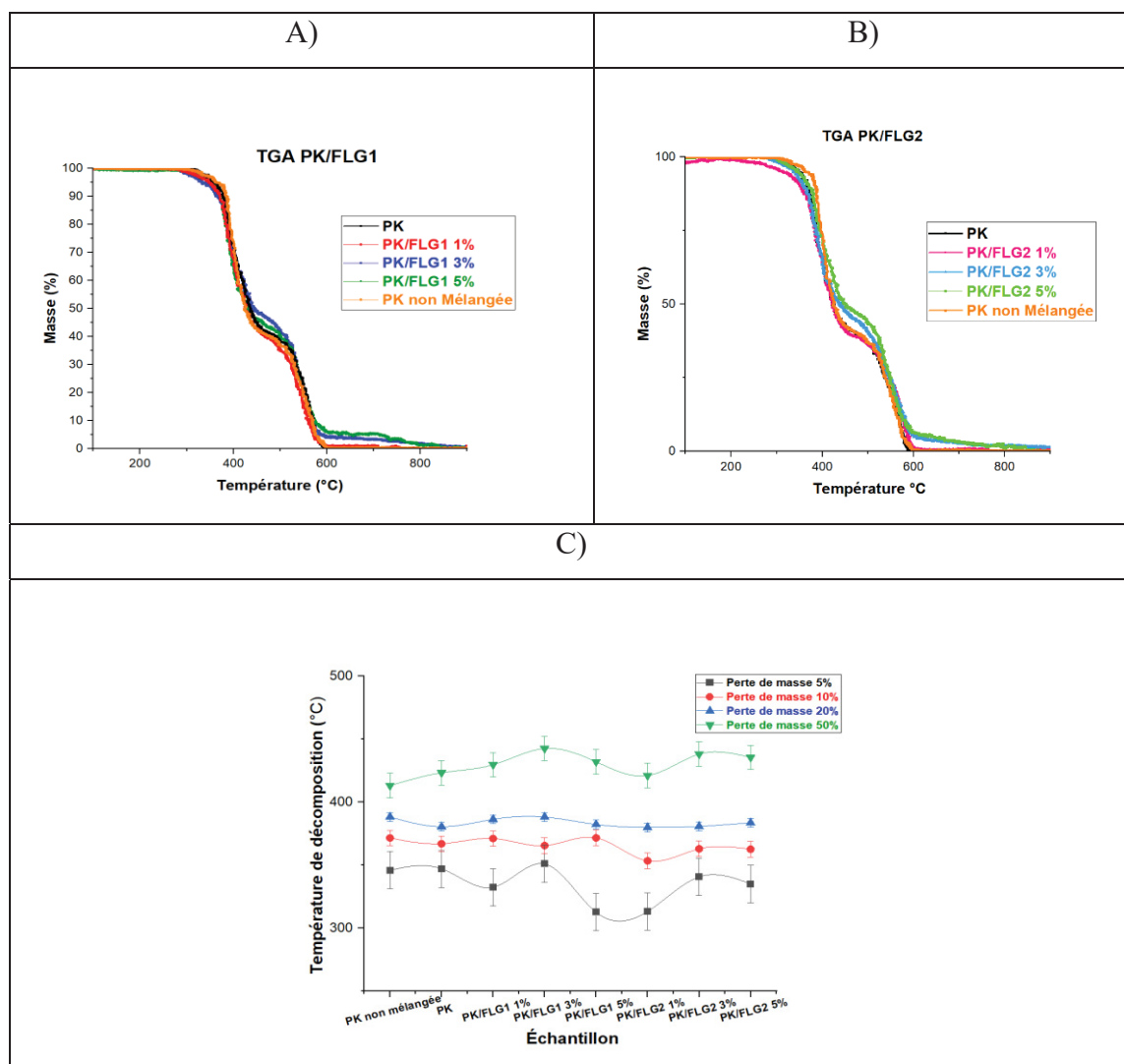


Figure 4.5 Analyses thermogravimétriques de A) PK/FLG1 et B) PK/FLG2, C) Températures de décomposition à différents pourcentages de perte de masse pour l'ensemble des nanocomposites étudiés

De plus, les échantillons analysés sous azote présentent une température de perte de masse à

5 % légèrement plus élevée que leurs homologues sous air, ce qui confirme une stabilité thermique légèrement supérieure en atmosphère inerte. Plus spécifiquement, la PK non étuvée sous azote atteint 5 % de perte de masse à 361 ± 4 °C, contre 347 ± 1 °C en air. L'atmosphère de test a également un impact majeur sur le résidu carboné à haute température. Sous azote, la dégradation n'est pas complète et laisse un résidu carboné mesurable à 900 °C, environ 13%, résultant d'une pyrolyse incomplète des chaînes polymériques. En revanche, sous air, la présence d'oxygène favorise l'oxydation thermique, conduisant à une dégradation presque complète et à un résidu négligeable. Cette différence s'explique par la composition chimique de la PK, constitué de monoxyde de carbone (CO), de chaînes d'éthylène $[-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO})-]_n$ et de chaînes de propylène $[-(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CO})-]_m$, dont les produits de décomposition se volatilisent principalement sous atmosphère oxydante (Sim, 2020).

La deuxième série d'essais de TGA concerne les nanocomposites PK/FLG. Ces essais ont été réalisés sous air afin d'évaluer l'effet du graphène sur la stabilité thermique de la PK et de vérifier les teneurs en graphène dans les nanocomposites préparés, les concentrations nominales étant de 1, 3 et 5 % en masse. Les courbes de TGA, ainsi que l'évolution de la température de décomposition à différents pourcentages de perte de masse pour l'ensemble des échantillons, sont présentées dans la figure 4.5.

L'étude du comportement en dégradation thermique de la PK et de ses composites renforcés par du graphène met en évidence l'influence de l'incorporation des nanoparticules sur la stabilité thermique du matériau. Les figures 4.5(a) et (b) indiquent que l'ajout de FLG n'altère pas significativement le mécanisme de dégradation en deux étapes caractéristiques de la PK, mais influence plutôt sa cinétique. Les résultats de TGA indiquent que l'incorporation de graphène n'entraîne pas de variation notable de la température d'initiation de la dégradation. En revanche, un décalage des courbes vers des températures plus élevées est observé au début de la seconde étape de dégradation, traduisant une amélioration de la stabilité thermique à haute température. Cet effet devient plus marqué avec l'augmentation de la teneur en charge, notamment à 3 et 5 % massique. Ce phénomène est expliqué par l'effet barrière du graphène, largement documenté dans la littérature, et associé à sa structure lamellaire bidimensionnelle

qui limite les transferts de chaleur et de masse (Jaehyun, 2017). En effet, la présence du graphène freine la diffusion des petites molécules issues de la rupture des chaînes polymériques, ralentissant ainsi l'émission des produits volatils de dégradation (Kumar, 2023). Par ailleurs, le graphène favorise la formation d'un résidu carboné plus stable et thermorésistant, qui agit comme une couche protectrice limitant l'exposition de la matrice à la chaleur et à l'oxygène (Akinyi, 2021). Une différence est également observée entre les systèmes contenant FLG₁ et FLG₂, avec un effet plus prononcé pour FLG₂. Cette différence est vraisemblablement liée à sa surface spécifique plus élevée favorisant des interactions interfaciales plus fortes. Cette hypothèse sera approfondie dans les sections suivantes.

En résumé, bien que le graphène n'influence pas le début de la dégradation thermique de la PK, il retarde significativement la décomposition aux températures plus élevées grâce à un double mécanisme :

- ❖ La limitation de la diffusion des produits volatils
- ❖ La formation d'une couche carbonée protectrice

4.2.3.2 Analyse calorimétrique différentielle

En un premier temps, des essais de calorimétrie différentielle à balayage (DSC) ont été réalisés afin de déterminer les températures caractéristiques des transitions thermiques de la PK pure, à savoir la température de cristallisation (T_c), la température de fusion (T_f) et le degré de cristallinité (X_c). Comme illustré dans la figure 4.6 et résumé dans le tableau 4.2, la courbe DSC révèle une température de cristallisation (T_c) de 176 °C, une température de fusion (T_f) de 221 °C, une enthalpie de fusion (ΔH_f) de 88 J/g qui correspond à un taux de cristallisation de (X_c) 39%. Ces valeurs sont cohérentes avec celles rapportées dans la littérature pour la polycétone aliphatique, où $T_c=178$ °C, $T_f=220$ °C, $\Delta H_f= 84$ J/g et $X_c=37\%$ (Cho S. L., 2021). Le degré de cristallinité (X_c) des composites a été calculé à partir de l'enthalpie de fusion (ΔH) selon l'équation suivante :

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_{m0}} \times 100 \quad (4.1)$$

Où ΔH_m^0 est l'enthalpie de fusion de la PK à 100 % cristallin, rapportée comme étant 227 J/g (Yıldız, 2023).

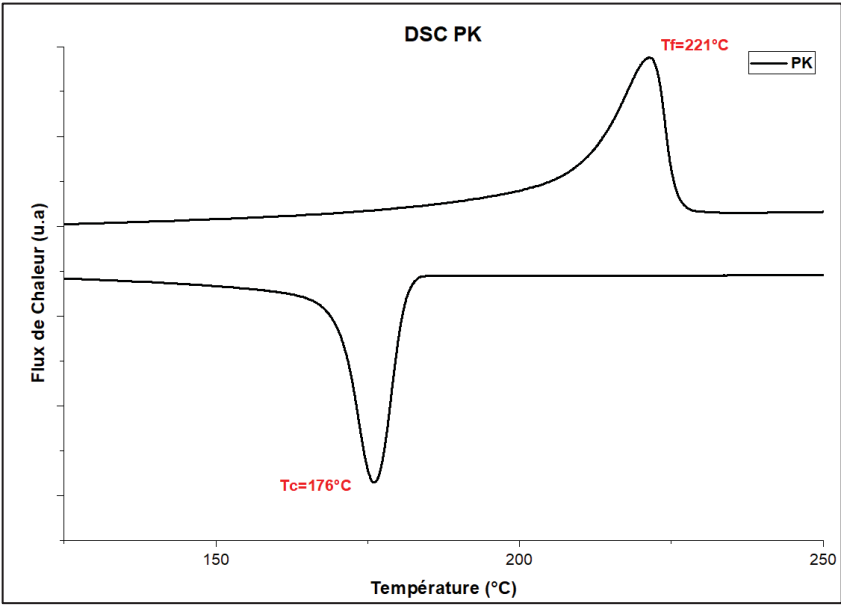


Figure 4.6 Analyse calorimétrique différentielle de la PK étuvée

Tableau 4.2 Analyse des résultats DSC pour la PK étuvée

Échantillon	T_f (°C)	T_c (°C)	ΔH_f (J/g)	X_c (%)
PK Étuvé	221	176	88	39

La polycétone aliphatique (PK) présente une différence relativement élevée entre sa température de fusion ($T_f \approx 221^\circ\text{C}$) et sa température de cristallisation ($T_c \approx 176^\circ\text{C}$), soit $\Delta T \approx 45^\circ\text{C}$. Toutefois, cette température de cristallisation élevée favorise un amorçage précoce de la cristallisation lors du refroidissement, ce qui complique la mise en œuvre du polymère à l'état fondu. De plus, compte tenu du début de dégradation thermique à partir de 250°C

observé par TGA, la fenêtre de la mise en forme de la PK par mélange à l'état fondu est relativement étroite.

Dans notre étude, ces contraintes se sont manifestées lors de la mise en forme de la PK pure, notamment par la nécessité de limiter le profil de température à 230–240 °C et par des difficultés de nettoyage des vis du mélangeur interne en raison de la solidification rapide du polymère.

Le caractère cristallin et thermiquement contraignant est typique de la PK et constitue un défi dans le développement de composites à base de PK. En ce sens, l'introduction de charges nanométriques, telles que le graphène, peut influencer la processabilité en agissant à la fois comme agent lubrifiant et comme modulateur de la cinétique de cristallisation. En effet, selon la littérature, les nanoparticules peuvent soit accélérer la nucléation en favorisant la formation de cristallites, soit ralentir le développement des cristallites en perturbant l'alignement des chaînes polymériques. La dominance de l'un ou l'autre effet dépend de plusieurs facteurs, notamment la qualité de l'interface polymère/nanoparticule, la compatibilité chimique et la dispersion des charges dans la matrice (Jabbarzadeh, 2019).

Dans ce contexte, l'analyse des courbes DSC des nanocomposites PK/FLG, comparativement à la PK pure, permet d'évaluer l'impact de l'incorporation du graphène sur le comportement de cristallisation de la PK. Pour ce faire, deux types d'essais DSC ont été réalisés :

1. Essais cycliques de chauffage/refroidissement à une vitesse de 10 °C/min sur l'ensemble des nanocomposites, conformément à la méthodologie décrite au chapitre 3.
2. Essais à différentes vitesses de balayage sur des échantillons sélectionnés, afin d'étudier la cinétique de cristallisation et l'influence du graphène sur la nucléation et la croissance des cristallites.
 - **Essais DSC à une vitesse de chauffage/refroidissement de 10 °C/min**

Les résultats obtenus, comme illustré dans la figure 4.7, montrent que l'ajout des deux types de graphène (FLG₁ et FLG₂) entraîne une diminution modérée à la fois de la température de

cristallisation (T_c) et de la température de fusion (T_f) de la PK pour la plupart des compositions étudiées. Toutefois, l'écart $T_f - T_c$ demeure globalement inchangé après l'ajout de graphène, suggérant une évolution similaire des deux transitions. Dans un premier temps, ces résultats indiquent que la cinétique globale de cristallisation de la PK n'est pas significativement modifiée par l'ajout des deux grades de graphène.

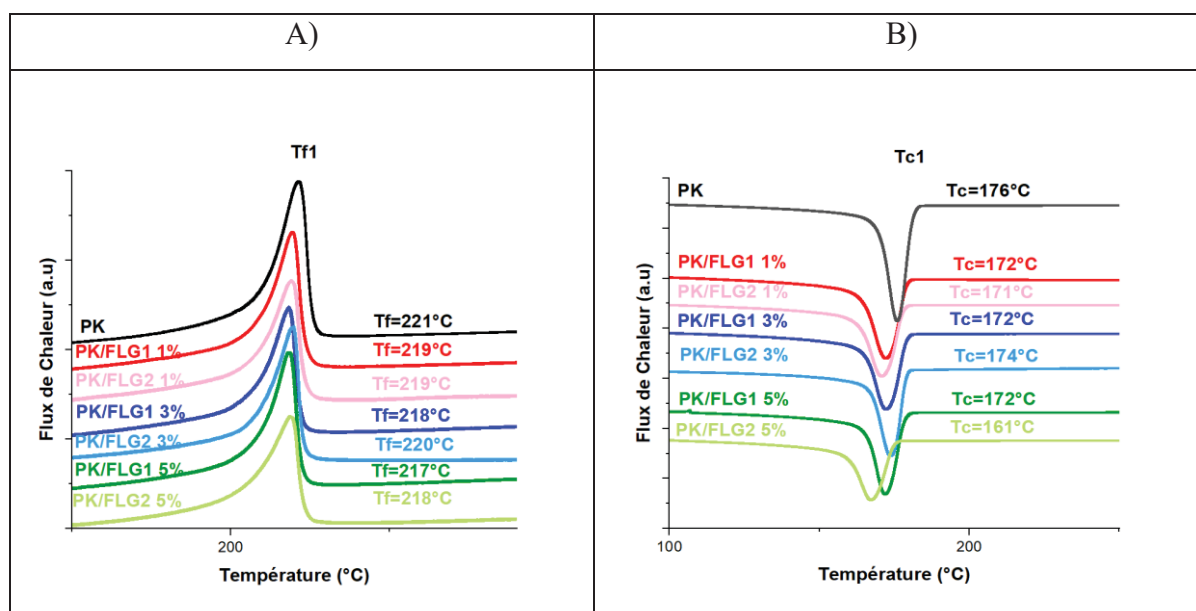


Figure 4.7 Courbes de deuxième cycle de : A) de chauffage, B) de refroidissement des PK/FLGs

En termes de taux de cristallinité, comme montré dans la figure 4.8, la majorité des compositions présentent une stabilité relative, soit des taux légèrement inférieurs ou égaux à celui de la PK pure (39%). Toutefois, à des teneurs élevées en graphène, en particulier 3 et 5 % de FLG₂, une réduction plus significative de taux de cristallinité est observée, soit 31 et 32% vs 39%. Cette diminution s'explique par le double rôle que joue le graphène dans le processus de cristallisation : un effet nucléant, qui favorise la formation de cristaux en offrant des surfaces d'accroche aux chaînes de PK, et un effet de confinement, qui restreint la mobilité de ces mêmes chaînes lorsque les feuillets sont trop rapprochés. À faible teneur, l'effet nucléant domine et le taux de cristallinité reste proche de celui de la PK pure. Mais à 3 et 5 % de FLG₂, la distance entre les feuillets devient trop faible pour laisser aux chaînes l'espace nécessaire

pour se replier et s'organiser en structure cristalline régulière : l'effet de confinement prend alors le dessus, ce qui retarde la cristallisation et modifie la morphologie ainsi que la stabilité thermique des cristaux, probablement en raison d'une réduction de l'épaisseur lamellaire et d'une perturbation de la croissance cristalline.

Cet effet de restriction de la mobilité est plus marqué pour le grade FLG₂, caractérisé par une surface spécifique plus élevée, comme en témoigne la diminution plus prononcée de T_c et du taux de cristallinité à 5 % de FLG₂. Ces observations suggèrent une interaction interfaciale plus forte entre le FLG₂ et la matrice PK, attribuable à des interactions dipôle-dipôle et à des liaisons hydrogène impliquant les groupes carbonyles de la PK, comme rapporté dans la littérature (Zebiri, 2023). Ces interactions limitent la diffusion et le réarrangement des chaînes nécessaires à une cristallisation rapide et ordonnée, conduisant à la formation de cristaux plus petits et moins parfaits.

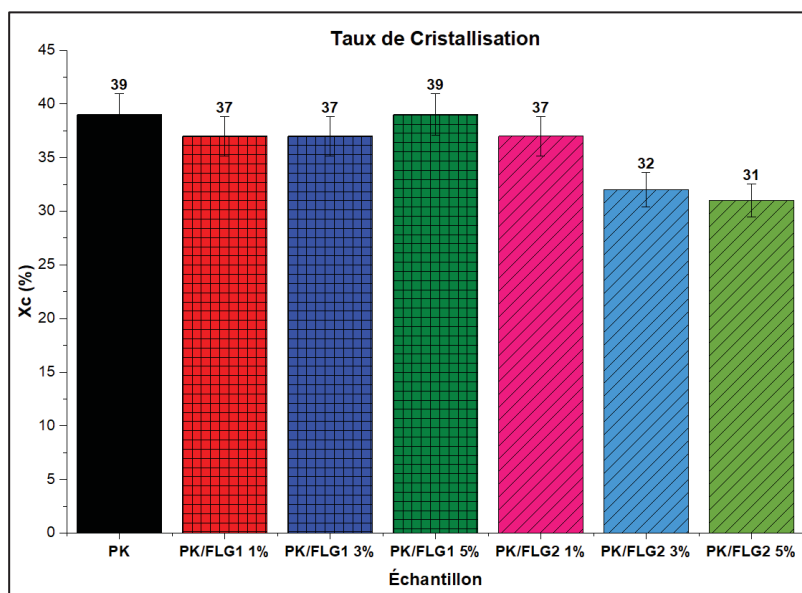


Figure 4.8 Taux de cristallinité des PK/FLG

Des travaux menés sur des polycétones cristallisées sur des feuillets de graphène CVD traités ont mis en évidence que la présence de graphène influence la structure cristalline ainsi que les transitions thermiques observées par DSC, confirmant son rôle déterminant dans l'évolution de la morphologie cristalline de la PK (Cho S. L., 2021). Une tendance similaire a été rapportée

par (Alvaredo, 2019) sur des nanocomposites PEEK/graphène : le graphène y favorise la nucléation à basse teneur, mais au-delà d'un certain seuil, la restriction de la mobilité des chaînes devient dominante, ralentissant la cristallisation et réduisant le taux de cristallinité final, un comportement cohérent avec l'augmentation de couple déjà observée à 3 et 5 % de FLG₂, traduisant une viscosité plus élevée et donc une mobilité réduite des chaînes à l'état fondu.

D'autres systèmes polymères confirment ce compromis entre nucléation et confinement selon le degré de dispersion et l'intensité des interactions interfaciales : dans les nanocomposites PVA/GO, l'oxyde de graphène agit tantôt comme nucléant efficace, tantôt comme retardateur de cristallisation (Li, 2014). À l'inverse, certaines études rapportent un effet nucléant qui reste dominant même à teneur plus élevée, se traduisant par une augmentation de la T_c et des cristaux de taille moyenne plus faible (Lee, 2020), un comportement qui n'est pas observé dans notre étude, où l'effet de confinement l'emporte clairement à 3 et 5 % de FLG₂.

Ces observations seront approfondies par des analyses DSC à différentes vitesses de chauffage/refroidissement ainsi que par des analyses mécaniques dynamiques (DMA), afin de mieux quantifier l'impact des interactions interfaciales graphène/matrice PK sur la cinétique de cristallisation et la mobilité segmentaire des chaînes.

D'un point de vue pratique, la baisse modérée de T_f et de T_c observée pour les nanocomposites PK/FLG, combinée à l'effet lubrifiant du graphène mis en évidence par les mesures de couple, suggère une amélioration de la transformabilité de la PK en présence de ce matériau, effet d'ailleurs observé lors de la mise en forme des nanocomposites PK/FLG dans le cadre de cette étude.

- **Essais DSC à différentes vitesses de chauffage/refroidissement**

Afin de mieux comprendre l'effet de graphène sur la cinétique et le comportement de cristallisation de PK, des essais DSC en conditions non isothermes ont été réalisés à différentes vitesses de chauffage/refroidissement, respectivement 5, 15 et 20 °C/min sur la PK pure, le nanocomposite PK/ FLG₁ 3% et le nanocomposite PK/FLG₂ 3%. Pour chacun des essais, la T_c et le taux de cristallinité ont été évalués. Les évolutions de T_c et de X_c en fonction de la vitesse de refroidissement pour la PK pure et les nanocomposites PK/FLG sont respectivement

présentées à la figure 4.19. Les courbes T_c vs. Vitesse de refroidissement montrent une dépendance non monotone de T_c vis-à-vis de la vitesse de refroidissement.

En particulier, pour la PK pure, on observe qu'un maximum de T_c est observé pour une vitesse de refroidissement intermédiaire de 10 °C/min. Ce comportement peut être attribué à la compétition entre la force motrice thermodynamique et la mobilité des chaînes au cours de la cristallisation (Svoboda, 2026).

À faibles vitesses de refroidissement (5 °C/min), le faible sous-refroidissement limite le taux de nucléation, tandis qu'à des vitesses de refroidissement élevées, la restriction de la mobilité des chaînes retarde la cristallisation. Des tendances similaires ont été rapportées pour d'autres polymères semi-cristallins étudiés en DSC à différentes vitesses de refroidissement (Knappe, 2013). Un compromis optimal entre ces deux effets est atteint à 10 °C/min, conduisant au taux de cristallisation le plus élevé et à la valeur maximale de T_c .

L'introduction du graphène déplace la valeur maximale de T_c vers des vitesses de refroidissement plus élevées, traduisant une restriction accrue de la mobilité des chaînes induite par les interactions interfaciales. Pour le FLG₁ 3%, la valeur maximale de T_c égale à 177°C est atteinte à une vitesse de refroidissement de 15 C/min tandis que pour le FLG₂ 3%, la valeur de T_c continue d'augmenter sur la plage testée des vitesses de refroidissement allant de 5 à 20 °C/min. En outre, à ces vitesses de refroidissement élevées, les nanocomposites présentent des températures de cristallisation supérieures à celle de la PK pure, indiquant que l'effet de nucléation hétérogène induit par le graphène devient prédominant malgré la restriction de mobilité des chaînes. Cet effet est particulièrement marqué pour le FLG₂, suggérant une efficacité nucléante plus élevée, possiblement liée à une surface spécifique plus importante et/ou à des interactions interfaciales plus fortes avec la matrice PK (Zhang R. J., 2025).

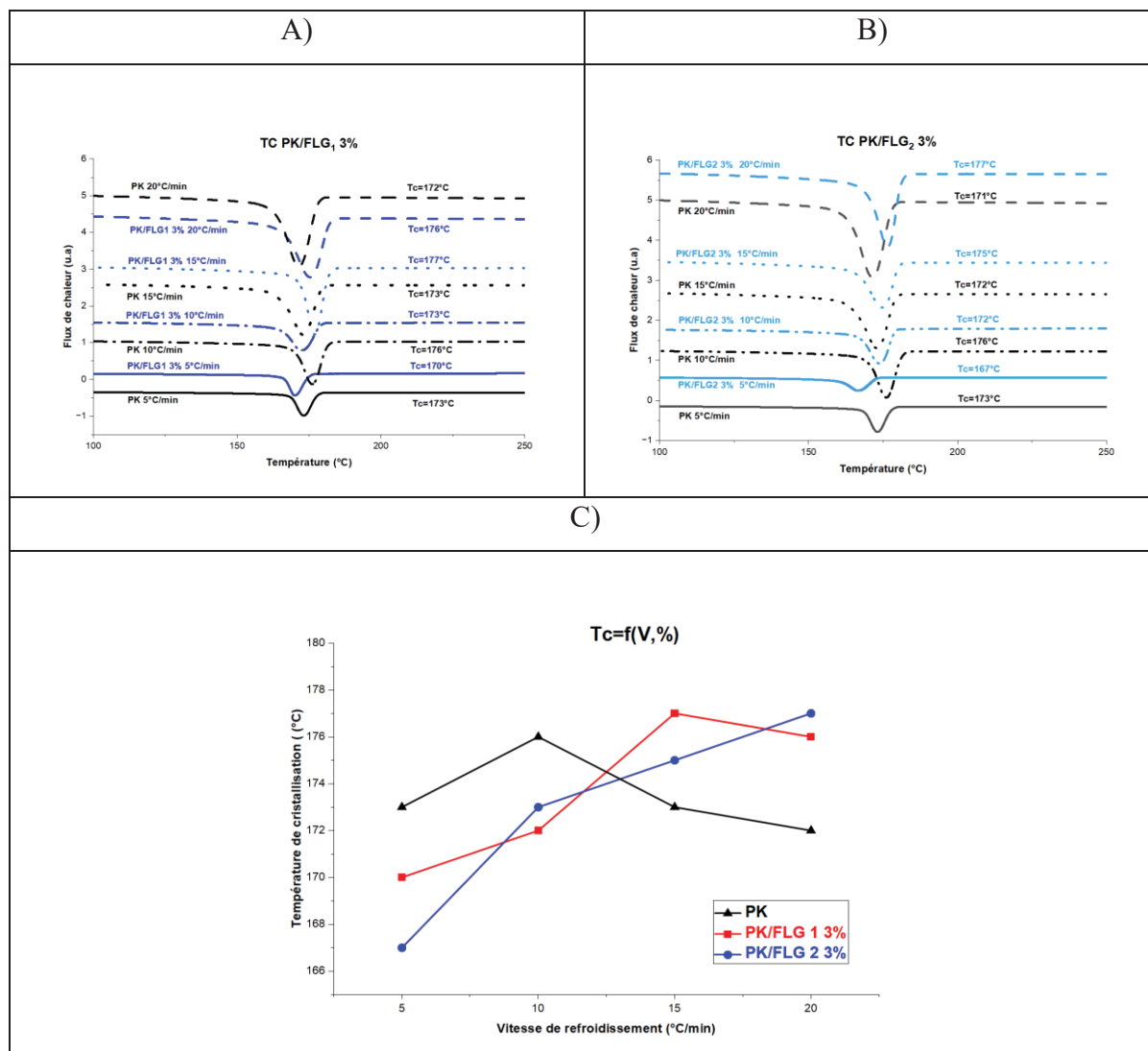


Figure 4.9 Évolution de la température de cristallisation (T_c) de la PK pure et des composites A) PK/FLG₁ 3% et B) PK/FLG₂ 3% en fonction de la vitesse de refroidissement.

Les résultats de taux de cristallinité sont présentés à la Figure 4.10. Ces résultats mettent en évidence une dissociation partielle entre la température de cristallisation (T_c) et le taux de cristallinité (X_c), soulignant la complexité des mécanismes de cristallisation sous conditions non isothermes et qu'un T_c plus élevé n'implique pas nécessairement un taux de cristallinité plus élevé.

Pour la PK pure, l'évolution de X_c en fonction de la vitesse de refroidissement présente un comportement non monotone, en accord avec celui observé pour T_c . Le taux de cristallinité

augmente de 27 % à 5 °C/min jusqu'à un maximum de 39 % à 10 °C/min, puis diminue à 31 % à 15 °C/min, avant de remonter à 37 % à 20 °C/min. Ce comportement reflète un compromis entre la force motrice thermodynamique de cristallisation et la mobilité des chaînes polymères. À vitesse intermédiaire (10 °C/min), ces deux effets sont équilibrés, conduisant à la fois à un T_c et un X_c maximaux. À plus haute vitesse, bien que T_c diminue en raison de la limitation de la mobilité des chaînes, le sous-refroidissement accru favorise une cristallisation globale plus importante, expliquant la remontée de X_c à 20 °C/min.

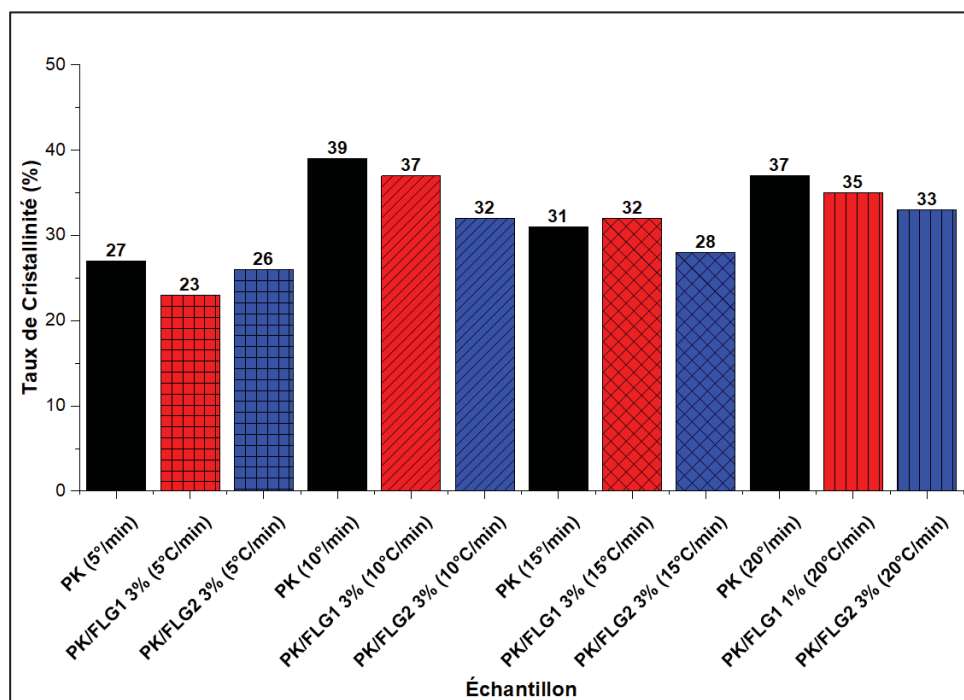


Figure 4.10 Évolution du taux de cristallinité en fonction de la vitesse de refroidissement pour PK et PK/GLG 3%

L'introduction de graphène modifie ce comportement en raison de deux effets antagonistes : une restriction de la mobilité des chaînes polymères et un effet de nucléation hétérogène. Sur l'ensemble des vitesses de refroidissement étudiées, les nanocomposites PK/FLG présentent des valeurs de X_c légèrement inférieures à celles de la PK pure, indiquant que la limitation de la croissance cristalline due aux interactions interfaciales domine globalement. Cette tendance est cohérente avec le décalage du maximum de T_c vers des vitesses de refroidissement plus

élevées observé pour les nanocomposites, traduisant une cinétique de cristallisation ralentie en raison de la diminution de la mobilité des chaînes.

Cependant, à des vitesses de refroidissement élevées, l'écart de cristallinité entre la PK pure et les nanocomposites diminue. À 20 °C/min, les valeurs de X_c des nanocomposites (35 % pour FLG₁ et 33 % pour FLG₂) se rapprochent de celle de la PK pure (37 %), alors même que leurs T_c deviennent supérieurs à celle de la PK pure. Ce résultat indique que, dans des conditions fortement contraintes cinétiquement, l'effet de nucléation hétérogène induit par le graphène compense partiellement la restriction de mobilité des chaînes.

En résumé, l'évolution conjointe de T_c et de X_c est principalement gouvernée par l'équilibre entre nucléation hétérogène induite par le graphène et limitations cinétiques liées à la mobilité des chaînes, avec un effet plus marqué pour le grade FLG₂.

4.2.4 Microscopie électronique à balayage

L'analyse MEB de la surface de fracture cryogénique du nanocomposite PK/FLG₂ à 1% met en évidence la microstructure du matériau et fournit des indications sur la qualité de la dispersion des nanoplaquettes de graphène dans la matrice PK. La figure 4.11 révèle une surface globalement homogène, caractérisée par des reliefs plissés et des zones irrégulières attribuables à la présence des feuillets de graphène (tels que ceux indiqués par les flèches). Cette morphologie est généralement associée à une incorporation effective du renfort nanométrique dans la matrice, ainsi qu'à une interaction interfaciale relativement satisfaisante.

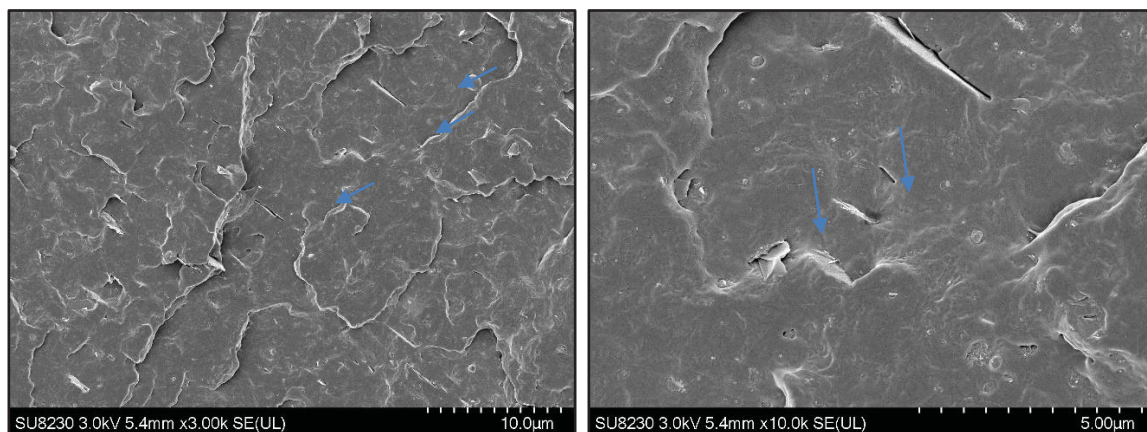


Figure 4.11 Images SEM du nanocomposite PK/FLG₂ 1%

Néanmoins, malgré cette dispersion globalement bonne, quelques agglomérations locales demeurent perceptibles, notamment sur la figure 4.11(b). Ces accumulations traduisent probablement une dispersion non parfaitement uniforme et reflètent la tendance intrinsèque des nanoplaquettes de graphène à s'empiler sous l'effet de forces d'attraction entre feuillets. De telles hétérogénéités peuvent limiter l'efficacité du renforcement, car elles constituent des zones de concentration de contraintes et de faiblesse mécanique.

4.2.5 Performance thermomécanique

L'analyse mécanique dynamique (DMA) a été utilisée afin de caractériser le comportement viscoélastique de la polycétone aliphatique (PK) pure et des nanocomposites PK/FLG sur une large plage de températures, comprise entre $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $120\text{ }^{\circ}\text{C}$. Les modules de stockage (E'), de perte (E'') ainsi que le facteur de perte ($\tan \delta$) ont été mesurés en fonction de la température, et les résultats correspondants sont présentés à la figure 4.12.

Dans le cadre de cette étude, la DMA constitue un outil particulièrement pertinent pour analyser l'influence du graphène sur la mobilité des chaînes polymères et sur la nature des interactions interfaciales au sein de la matrice PK. En effet, les décalages de la température de transition vitreuse (T_g), ainsi que les variations de l'intensité et de la largeur du pic de $\tan \delta$ (associé à la relaxation α ou à la transition vitreuse), de même que l'évolution du module de stockage, notamment dans le domaine caoutchoutique, fournissent des informations

essentielles sur la restriction du mouvement segmentaire des chaînes et sur l'efficacité du transfert de contraintes à l'interface polymère-graphène.

L'analyse des courbes du facteur de perte (figure 4.12(a)) met en évidence un décalage progressif du pic de $\tan \delta$ vers des températures plus élevées lors de l'ajout de faibles teneurs en graphène. Ce décalage est particulièrement marqué pour la formulation PK/FLG₂ à 0.5 %, pour laquelle la Tg passe de 19 °C pour la PK pure à 24 °C. Cette augmentation de la Tg est accompagnée d'une intensification et d'un élargissement du pic de $\tan \delta$, traduisant une modification significative de la dynamique moléculaire de la matrice polymère. Ces effets sont plus prononcés pour le grade FLG₂, caractérisé par une surface spécifique plus élevée, favorisant ainsi les interactions interfaciales avec la PK.

Le déplacement du pic de $\tan \delta$ vers les hautes températures indique qu'une énergie thermique plus importante est requise pour activer les mouvements segmentaires des chaînes polymères. Ce comportement est cohérent avec l'existence d'interactions interfaciales fortes entre la PK et le graphène, conduisant à la formation d'une couche interfaciale de chaînes contraintes à proximité des nanoplaquettes (Bashir, 2021). Par ailleurs, l'élargissement du pic de $\tan \delta$ reflète une distribution élargie des temps de relaxation, résultant de la coexistence de chaînes de PK faiblement contraintes dans la phase matrice et de chaînes à mobilité réduite au voisinage des surfaces de graphène. Ce phénomène est couramment observé dans les nanocomposites polymère/graphène et est largement rapporté dans la littérature (Papageorgiou, 2017).

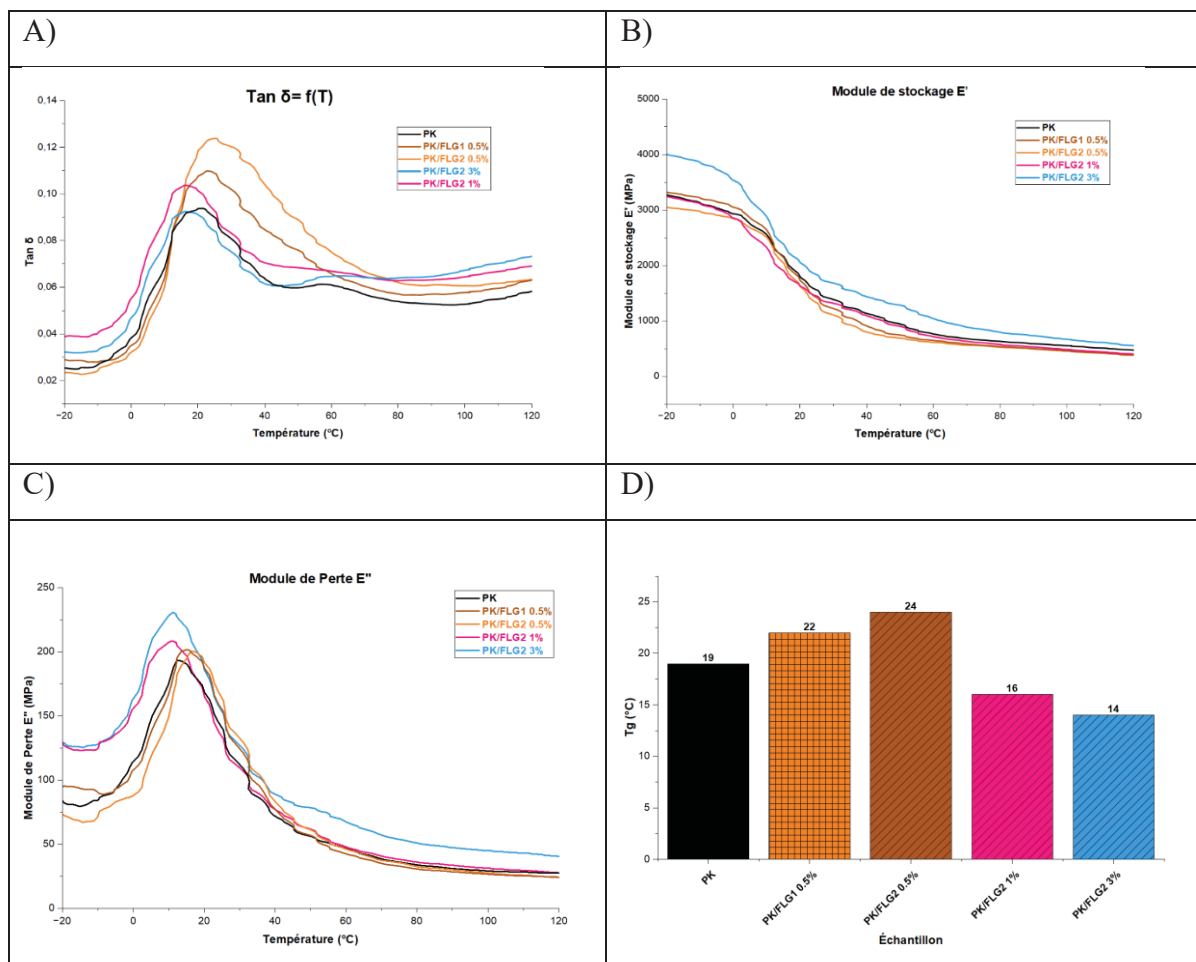


Figure 4.12 Résultats des tests DMA des nanocomposites PK/FLG. (A) Variation de $\tan \delta$ en fonction de la température, (B) module de stockage E' , (C) module de perte E'' , et (D) température de transition vitreuse (T_g)

L'augmentation de l'intensité du $\tan \delta$ observée à faible teneur en graphène suggère également une capacité accrue de dissipation d'énergie, caractéristique des systèmes présentant des interactions interfaciales efficaces et une interface étendue polymère–nanoparticule (Frikha, 2017). Ces résultats sont en bon accord avec les données issues des analyses DSC, confirmant le rôle déterminant des interactions interfaciales dans la modification de la dynamique moléculaire et du comportement viscoélastique des nanocomposites PK/FLG.

Cependant, à des teneurs en graphène plus élevées (PK/FLG₂ 1 et 3%), une légère diminution de la température de transition vitreuse est observée, accompagnée d'une réduction de l'intensité et de la largeur du pic de $\tan \delta$. Ces tendances peuvent être attribuées à une

agglomération partielle des nanoplaquettes de graphène, limitant l'extension de l'interface polymère-charge, ainsi qu'à une rigidification globale du matériau, le graphène jouant alors principalement un rôle de renfort mécanique plutôt que de modificateur de la dynamique moléculaire. Ces hypothèses seront corroborées dans la section suivante par les résultats des essais mécaniques, lesquels permettront de relier directement les évolutions viscoélastiques observées en DMA aux propriétés mécaniques macroscopiques, notamment le module d'Young, la résistance à la traction et l'allongement à la rupture.

Par ailleurs, l'évolution du module de stockage E' (figure 4.12(b)) met en évidence une augmentation globale de la rigidité des nanocomposites par rapport à la PK pure, particulièrement à basse température et dans la région vitreuse, pour les teneurs en graphène les plus élevées (3 %). Cette amélioration confirme l'effet renforçant du graphène ainsi que l'efficacité du transfert de contraintes entre la matrice polymère et les nanoplaquettes. Ainsi, parmi les formulations étudiées, le nanocomposite PK/FLG₂ à 0.5 % apparaît comme le compromis optimal entre renforcement mécanique et interactions interfaciales efficaces. Cette formulation sera retenue pour la suite de l'étude, notamment dans le cadre du développement et de l'optimisation de composites hybrides PK/FLG/GF.

4.2.6 Performance mécanique

Afin d'évaluer l'influence du graphène sur le comportement mécanique de la polycétone aliphatique, nous avons mené des essais mécaniques de traction et de flexion

4.2.6.1 Traction

Les résultats des essais de traction réalisés sur la PK pure et les différents nanocomposites PK/FLG sont présentés dans la figure 4.13.

L'étude des propriétés mécaniques met en évidence que l'incorporation de graphène entraîne une amélioration de la rigidité tel qu'illustré dans la figure 4.13(a). Pour le grade FLG₁, une augmentation du module d'Young de 27% est observée à une teneur de 5 %, tandis qu'aucune amélioration notable n'est détectée à des teneurs plus faibles. En revanche, l'effet est nettement plus marqué pour le FLG₂, avec une augmentation progressive du module dès 1 % de FLG₂

(16%), atteignant 27 % à 5 % de FLG₂.

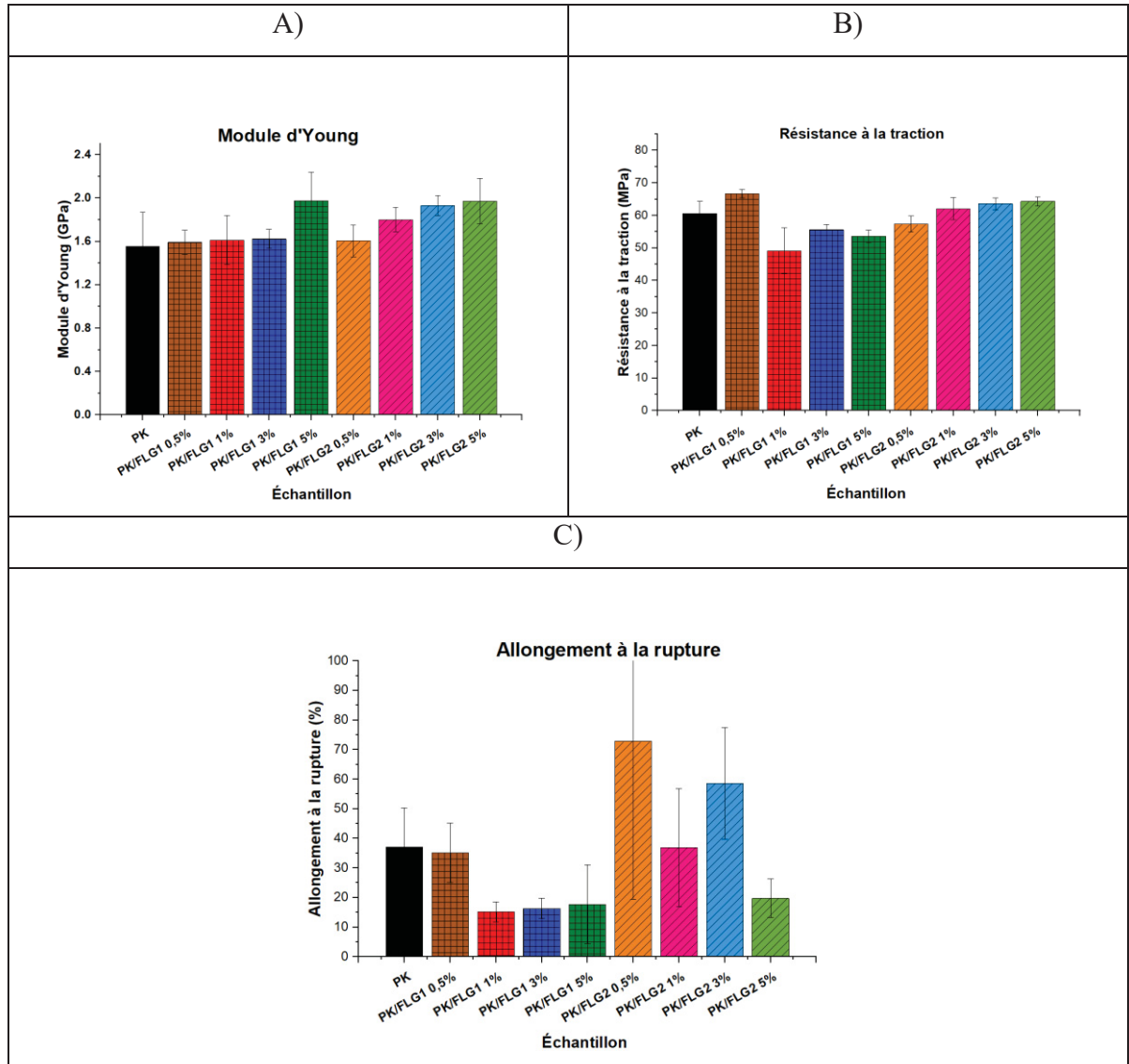


Figure 4.13 A) Rigidité B) Résistance et C) l'élongation à la rupture pour les PK/FLGs

Cette amélioration du module d'Young est attribuée à la rigidité intrinsèque des feuillets de graphène et à des interactions interfaciales plus efficaces dans le cas de FLG₂ favorisant le transfert de charge entre la matrice PK et les nanoparticules. En revanche, la résistance à la traction reste globalement inchangée, voire diminue pour certaines teneurs en FLG₁. Ce comportement suggère que, malgré le gain en rigidité, la présence d'agglomérats de

nanoplaquettes, tel qu'observé par microscopie MEB, et/ou une adhésion interfaciale moins efficace notamment pour FLG₁ peuvent engendrer des concentrations locales de contraintes, limitant l'amélioration de la résistance mécanique. En effet, contrairement à la rigidité, la résistance à la traction est gouvernée par les mécanismes de rupture, qui sont fortement sensibles à : la qualité de dispersion du renfort, l'adhésion interfaciale et la formation de défauts. La meilleure performance dans ce cas du FLG₂ est cohérente avec les résultats DSC et DMA, qui indiquent des interactions polymère-graphène plus marquées et une immobilisation segmentaire plus homogène, contribuant à une rigidification plus efficace.

L'analyse de l'allongement à la rupture révèle, tel que montré dans la figure 4.13(c), un comportement également dépendant du type de graphène : alors que l'incorporation de FLG₁ induit une diminution de la ductilité à des concentrations plus élevées que 0.5%, traduisant une fragilisation liée à la présence d'agglomérats et de concentrations locales de contraintes, les nanocomposites contenant des teneurs de FLG₂ jusqu'à 3% conservent, voire améliorent, leur ductilité. Ce comportement suggère un équilibre favorable entre rigidification et dissipation d'énergie, rendu possible par des interactions interfaciales plus importantes. Ces conclusions sont en parfaite cohérence avec les résultats de DMA, qui montrent un décalage de la transition vitreuse vers des températures plus élevées, un élargissement du pic de $\tan \delta$ et une intensité accrue à faibles teneurs en FLG₂, témoignant d'une mobilité segmentaire restreinte mais propice à la dissipation d'énergie.

4.2.6.2 Flexion

Les résultats des essais de flexion sont présentés à la figure 4.14. Les propriétés en flexion des nanocomposites PK/FLG présentent une amélioration plus prononcée et systématique que la réponse en traction. En effet, le module en flexion et la résistance à la flexion augmentent tous les deux avec l'incorporation de FLG₁ et FLG₂, indiquant un renforcement efficace sous sollicitations en flexion. L'amélioration optimale du module de flexion est observée pour 5 % en poids de FLG₁ (55%) et pour une teneur plus faible de 1 % de FLG₂ (61%), reflétant encore une fois les différences de dispersion et d'efficacité interfaciale entre les deux grades de graphène.

Cet effet plus favorable du graphène sur la déformation en flexion, comparativement à la déformation en traction, peut être attribué à la nature de la déformation en flexion, qui combine des contraintes de traction, de compression et de cisaillement à travers l'épaisseur de l'éprouvette. De ce fait, les sollicitations en flexion sont moins sensibles que la traction uniaxiale aux défauts locaux ou aux concentrateurs de contraintes, ce qui explique pourquoi des améliorations de la résistance en flexion sont observées même lorsque la résistance à la traction reste inchangée ou diminue.

En outre, la teneur optimale plus faible pour le PK/FLG₂ est cohérente avec sa surface spécifique plus élevée et ses interactions interfaciales plus fortes avec la matrice PK, permettant un transfert de charge efficace à des concentrations plus faibles.

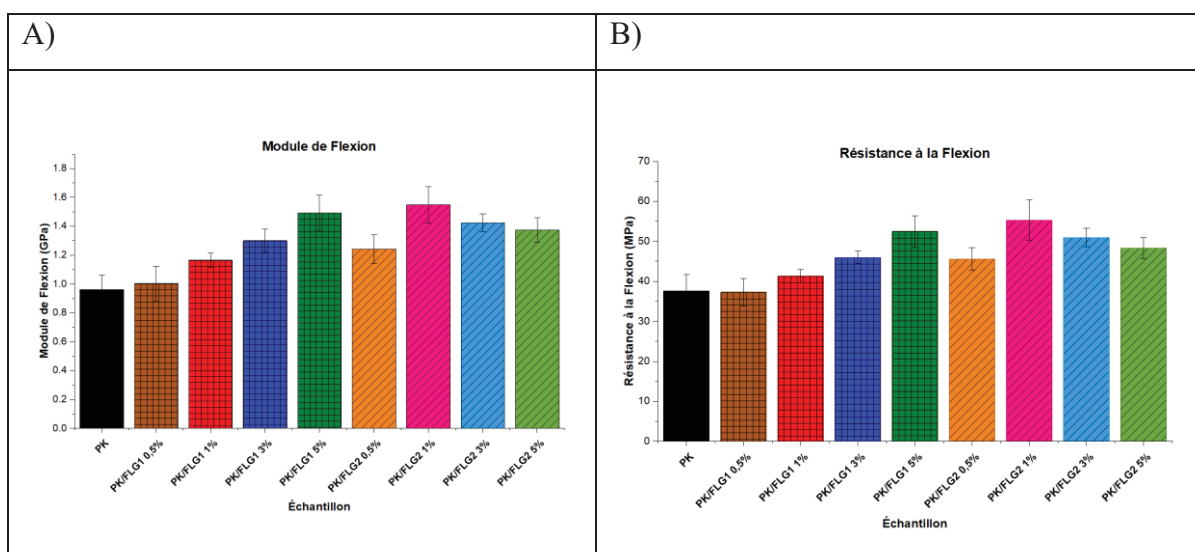


Figure 4.14 Résultats des essais mécaniques A) : le module de flexion, B) : la résistance à la flexion

En revanche, la teneur optimale plus élevée pour FLG₁ 5 % suggère qu'une quantité plus importante de nanoparticules est nécessaire pour atteindre un niveau comparable de renforcement, en raison de la surface spécifique moins élevée, d'une dispersion potentiellement moins efficace ou d'une adhésion interfaciale plus faible. Dans l'ensemble, ces résultats indiquent que le graphène est particulièrement efficace pour améliorer la

performance mécanique de la PK en flexion, et que l'efficacité du renforcement dépend fortement à la fois du grade de graphène et de sa concentration.

En résumé, la tendance générale en termes de propriétés mécaniques confirme que les interactions interfaciales entre FLG₂ et la matrice polymère sont plus fortes que celles observées avec FLG₁, faisant de FLG₂ un choix plus pertinent pour améliorer la performance mécanique des composites PK/fibres de verre.

Il convient toutefois de noter que des fortes teneurs en graphène accentuent l'effet restrictif sur la mobilité des chaînes polymères, ce qui peut réduire la ductilité et, dans certains cas, détériorer la résistance à la rupture. C'est pourquoi une attention particulière doit être portée aux faibles concentrations (0.5 % et 1 %). À ces teneurs, les effets bénéfiques de graphène, notamment le grade FLG₂, sur la processabilité et la performance mécanique (rigidité, ductilité, résistance à la flexion) pourraient être exploités. Ces conclusions sont cohérentes avec les travaux de (Young, 2018), qui rapportent un effet de renforcement mécanique optimal à faibles teneurs en nanofeuillets de graphène dans les matrices polymériques.

4.3 Composites hybrides PK/graphène/fibre de verre

D'après les résultats précédents, il ressort que la concentration optimale en graphène se situe entre 0.5 % et 1%. En conséquence, nous avons choisi de poursuivre l'étude des composites hybrides renforcés simultanément avec le graphène et les fibres de verre en considérant des teneurs de 0.5 % et 1 % en graphène FLG₂. Dans cette section, nous analysons et discutons les résultats de microscopie MEB, des tests DMA ainsi que des essais de traction et de flexion effectués sur ces composites hybrides PK/FLG/GF.

4.3.1 Microscopie électronique à balayage

La figure 4.15 présente les micrographies MEB des composites PK/GF 15% et PK/FLG₂ 1%GF 14%. Les fibres de verre observées ont un diamètre d'environ 9 à 12 μm et apparaissent réparties de manière hétérogène dans le plan de fracture, avec des orientations variées traduisant l'effet du procédé de mise en forme. On distingue à la fois des sections de fibres en

coupe transverse, visibles sous forme d'empreintes circulaires, et des fibres en arrachement longitudinal, ce qui confirme une orientation non parfaitement contrôlée au cours du moulage. La présence de fibres partiellement extraites, ainsi que de cavités laissées par leur arrachement, indique une adhésion interfaciale limitée entre la matrice PK et les fibres de verre. Les surfaces de fracture relativement lisses observées autour de certaines fibres suggèrent que la rupture s'est produite préférentiellement à l'interface fibre–matrice plutôt qu'au sein des fibres elles-mêmes. Ce type de morphologie traduit généralement un transfert de charge limité, l'effort mécanique étant insuffisamment transmis de la matrice vers le renfort.

Par ailleurs, la coexistence de fibres encore enchâssées dans la matrice et de fibres arrachées montre que le mécanisme de rupture n'est pas unique, mais résulte d'une combinaison de décohésion interfaciale, d'arrachement fibreux et de rupture locale de la matrice. La microstructure observée suggère donc que le renforcement apporté par les fibres de verre reste limité par la qualité de l'interface PK/GF. Une meilleure comptabilisation entre la matrice et les fibres permettrait probablement d'améliorer la cohésion interfaciale, le transfert de contraintes et, par conséquent, les performances mécaniques globales du composite. Bien que l'incorporation de 1 % de graphène de type FLG₂ (figure 4.15(d–f)) ne semble pas modifier significativement le mécanisme global de rupture caractérisé par des surfaces de fracture lisses, l'arrachement de fibres et la présence de fibres partiellement extraites la présence de feuillets nanométriques de graphène à l'interface PK/fibres de verre, comme illustré à la figure 4.15(f), pourrait favoriser un meilleur transfert de charge. Cette hypothèse sera vérifiée à travers les essais mécaniques de traction et de flexion présentés dans les sections suivantes.

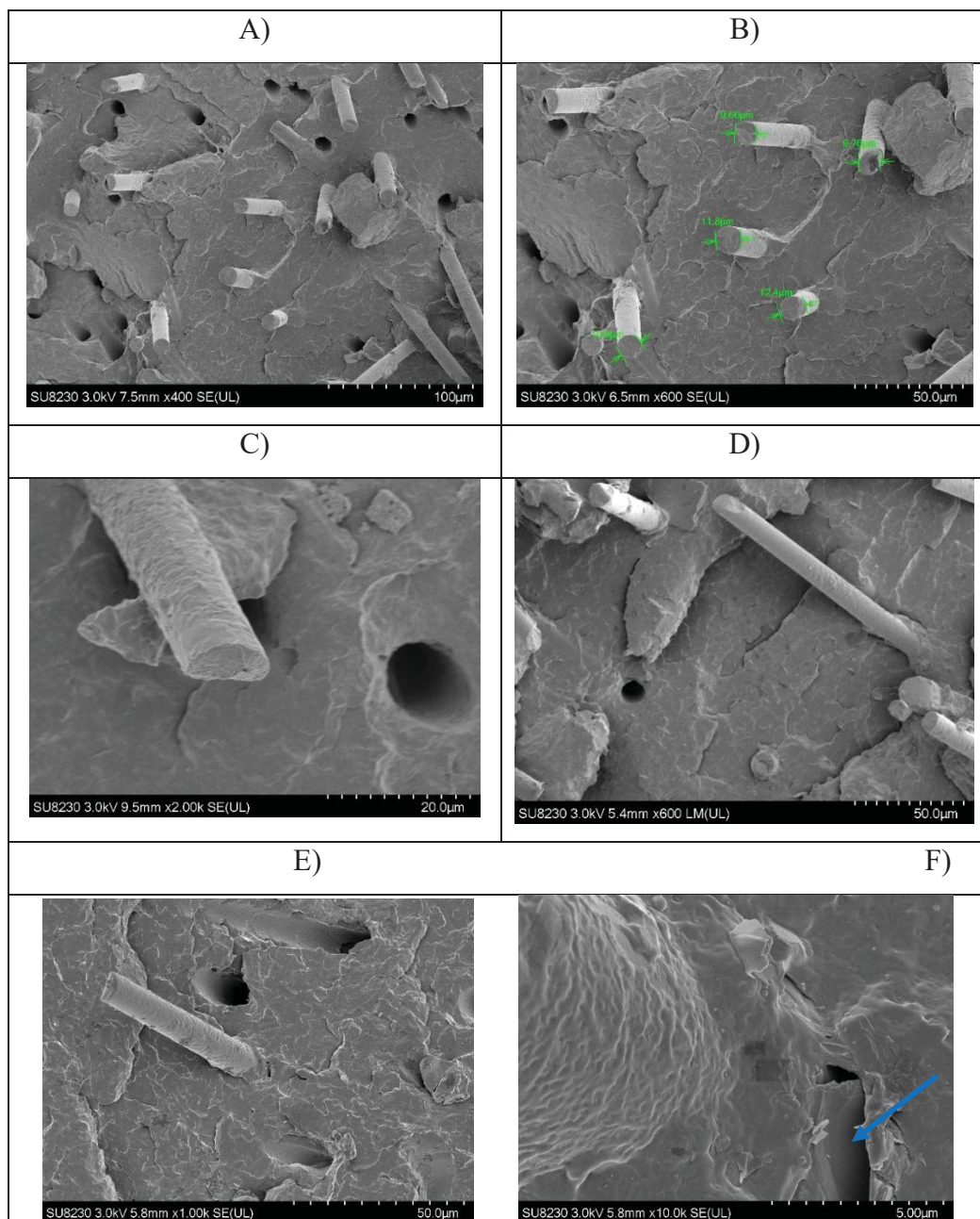


Figure 4.15 Images MEB du composite PK/GF 15% (a, b, c) et du composite hybride PK/FLG₂ 1%/GF 14% (d, e, f)

4.3.2 Performance thermomécanique

L'analyse mécanique dynamique (DMA) a été employée pour évaluer le comportement viscoélastique des nanocomposites PK/FLG/GF par rapport à la polycétone pure (PK) et aux

composites PK/GF sur une plage de températures allant de $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ à $120\text{ }^{\circ}\text{C}$. Les modules de stockage (E') et de perte (E''), ainsi que le facteur de perte ($\tan \delta$), ont été enregistrés en fonction de la température, et les résultats correspondants sont présentés à la figure 4.16.

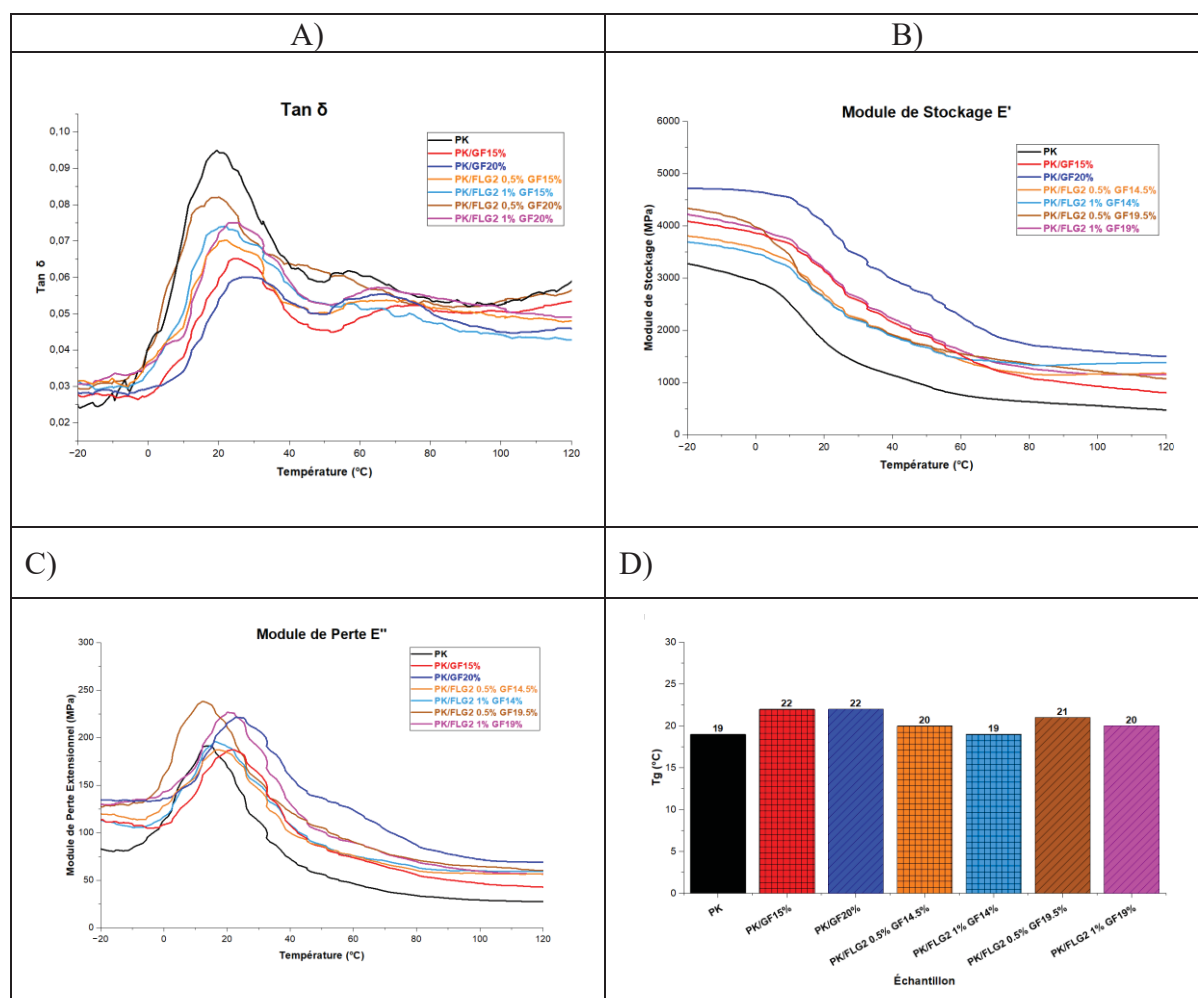


Figure 4.16 Résultats des tests DMA des composites hybrides PK/FLG/GF. (A) Variation de $\tan \delta$ en fonction de la température, (B) module de stockage E' , (C) module de perte E'' , et (D) température de transition vitreuse (T_g)

Tel que déjà discuté, la PK pure présente un pic de $\tan \delta$ maximal autour de $19\text{ }^{\circ}\text{C}$, correspondant à sa température de transition vitreuse (T_g). L'incorporation de fibres de verre modifie significativement le comportement viscoélastique. Une diminution progressive de l'intensité du pic de $\tan \delta$ est observée, particulièrement pour la formulation contenant 20 % de fibres de verre. Cette réduction de l'amortissement traduit une limitation accrue de la

mobilité segmentaire et une diminution de la capacité de dissipation d'énergie. Par ailleurs, la T_g augmente jusqu'à environ 22 °C pour PK/GF20 %, indiquant un effet de confinement des chaînes polymériques au voisinage des fibres rigides.

L'analyse du module de stockage E' confirme le rôle prépondérant des fibres de verre dans le renforcement mécanique. Une augmentation notable du module est observée sur toute la plage de température avec l'ajout de fibres, aussi bien en domaine vitreux qu'au-delà de la T_g . Le maintien d'un module élevé dans le domaine caoutchoutique traduit la formation d'un réseau composite plus contraint, capable d'assurer un transfert de charge efficace à l'échelle macroscopique. La formulation PK/GF20 % présente la rigidité la plus élevée.

L'ajout de graphène (FLG₂) dans les systèmes hybrides entraîne un élargissement du pic de $\tan \delta$ et des variations modérées de la T_g (19–22 °C). L'élargissement du pic indique une distribution plus large des temps de relaxation, caractéristique des nanocomposites polymères dans lesquels coexistent des régions fortement contraintes à proximité des nanoparticules et des zones plus mobiles dans la matrice libre (Wei W. Z., 2019). Ce phénomène reflète l'existence d'interactions interfaciales polymère/nanoplaquettes induisant une hétérogénéité dynamique (Yang, 2025). Néanmoins, l'effet du graphène sur l'élévation de T_g reste modéré comparativement à celui des fibres de verre, suggérant que son rôle principal est davantage microstructural qu'un facteur dominant de rigidification thermique (Durmuş-Sayar, 2024).

Dans les composites hybrides, le module E' reste supérieur à celui de la PK pure mais relativement inférieur aux composites contenant uniquement les fibres à fraction équivalente, ce qui indique que l'effet du graphène demeure secondaire à l'échelle macroscopique. Néanmoins, la présence de FLG₂ contribue au maintien du module dans la région caoutchoutique, traduisant une meilleure stabilité thermomécanique et une structuration interfaciale plus efficace. Ce comportement est typique des composites hybrides multi-échelles où les fibres assurent la rigidité globale tandis que les nanorenforts modifient principalement la dynamique viscoélastique locale et la mobilité des chaînes polymériques (Seydibeyoğlu, 2023).

L'analyse du module de perte E'' montre également une modification du pic de relaxation, dont l'intensité augmente avec l'ajout de graphène, comparativement aux composites PK/GF (tout en restant inférieure au PK pure, indiquant des mécanismes dissipatifs plus efficaces. Dans les composites hybrides, le pic devient plus large, ce qui traduit une hétérogénéité dynamique accrue liée à la coexistence de renforts micro (fibres) et nano (graphène). Cette structure multi-échelle génère différentes zones d'interaction et une distribution plus large des contraintes internes, conduisant à une relaxation viscoélastique plus étalée (Sansone N. D., 2022). Globalement, la cohérence entre l'évolution de E' , E'' et $\tan \delta$ met en évidence une contribution dominante des fibres de verre à la rigidité, tandis que le graphène agit principalement comme agent de restriction locale de la mobilité et d'amélioration interfaciale, conduisant à une synergie modérée dans les composites hybrides. Cette synergie se traduit davantage par un meilleur compromis entre rigidité et amortissement que par une augmentation significative de la T_g , ce qui confirme l'intérêt des systèmes hybrides PK/FLG/GF pour des applications nécessitant une stabilité mécanique sur une large plage de température.

4.3.3 Performance mécanique

4.3.3.1 Traction

Les figures 4.17(a), 4.17(b) et 4.17(c) présentent respectivement l'évolution du module d'Young, de la résistance à la traction et de l'allongement à la rupture pour la polycétone pure (PK), les composites renforcés par fibre de verre (PK/GF) et les composites hybrides PK/GF/FLG. Ces résultats permettent de caractériser de manière approfondie les effets individuels et synergiques des deux types de renforts.

L'augmentation du module d'Young avec la fibre de verre est nettement observée, confirmant l'effet rigidifiant d'un renfort fibreux à module élevé. La PK pure présente le module le plus faible, caractéristique de sa structure semi-cristalline relativement flexible. L'ajout de seulement 15 % de GF induit déjà une amélioration substantielle du module (+91%), qui continue d'augmenter avec 20 % et atteint un maximum pour 30 % GF (+101%). Ces résultats sont cohérents avec les travaux de, qui ont rapporté une augmentation d'environ +137 % du module pour des composites PK/GF30 % (Kovács, 2023).

L'introduction du graphène en combinaison avec la fibre de verre montre également une amélioration du module (+89% à FLG₂ 0.5% GF14.5% ; +97 % pour FLG₂ 1% GF19%), mais cet effet reste moins prononcé que celui obtenu par les fibres de verre. Cela s'explique par la nature particulière du graphène, qui renforce la matrice à l'échelle nanométrique via un mécanisme de rigidification locale et de réduction de la mobilité des chaînes, comme démontré par l'augmentation observée de la T_g dans la DMA.

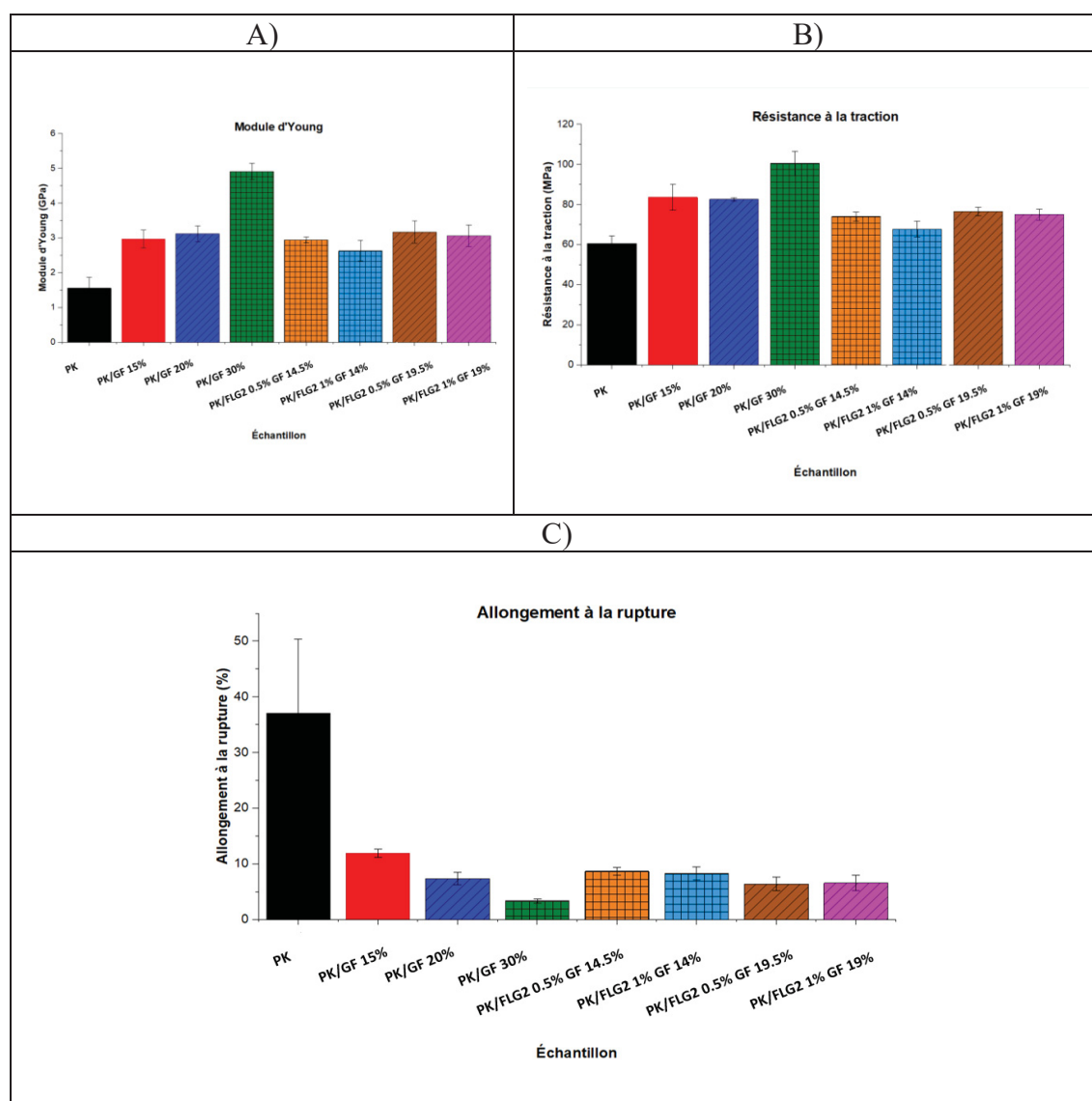


Figure 4.17 A) Module d'Young, B) Résistance à la traction et C) Allongement à la rupture de la Pk et des nanocomposites hybride PK/FLG₂/GF

Ainsi, les systèmes hybrides (PK/FLG₂/FR) présentent une rigidité intermédiaire, suggérant que le graphène ne remplace pas la fibre de verre, mais contribue à une optimisation de la microstructure, notamment en limitant la déformation locale entre fibres et en améliorant partiellement le transfert de charge.

L'évolution de la résistance à la traction suit une tendance similaire à celle du module. La PK vierge montre la résistance la plus faible, tandis que PK/GF30 % présente la valeur maximale (+65 % par rapport à la PK), démontrant l'efficacité du renfort fibreux dans la résistance aux contraintes uniaxiales.

Les systèmes hybrides présentent des résistances égales ou légèrement inférieure à celles des composites PK/GF correspondants, mais supérieures aux composites contenant uniquement du graphène et à la PK pure. Cette tendance suggère que :

- ❖ la fibre de verre assure le transfert de charge principal,
- ❖ tandis que le graphène contribue à améliorer l'interface, réduisant les zones de concentration de contraintes et améliorant l'homogénéité du matériau.

Ce comportement est cohérent avec celui observé dans la DMA, où les hybrides montrent un plateau de module E' intermédiaire mais plus stable thermiquement.

L'allongement à la rupture montre une tendance inverse à celle observée pour le module d'élasticité et la résistance à la traction. La PK vierge affiche la ductilité la plus élevée ($\approx 37\%$), ce qui est cohérent avec le comportement typique des polymères semi-cristallins, capables de subir une déformation plastique importante avant rupture. Il convient toutefois de noter que cette valeur s'accompagne d'un écart-type relativement élevé. Cela s'explique par le fait que l'allongement à la rupture est une propriété beaucoup plus sensible aux défauts locaux et à l'hétérogénéité microstructurale du matériau (microvides, variations locales de cristallinité, imperfections de surface) que ne le sont la résistance à la traction et le module d'élasticité, puisqu'une seule zone de fragilité localisée suffit à initier prématurément la rupture et à limiter la déformation globale de l'éprouvette. Dès l'ajout de fibre de verre, on observe une chute significative de la ductilité.

Dans les systèmes hybrides, l'ajout de graphène n'engendre pas un effet négatif sur la ductilité mais ne compense pas sa réduction initiale engendrée par les fibres de verre, confirmant le rôle prépondérant de la fibre dans la fragilisation du matériau.

De manière générale, les résultats des tests de traction confirment que la fibre de verre constitue le renfort le plus déterminant pour l'amélioration de la rigidité et de la résistance mécanique des composites à base de PK, en raison de sa rigidité intrinsèque élevée et de son efficacité de transfert de charge à l'échelle macroscopique. Le graphène, quant à lui, agit principalement à l'échelle nanométrique : bien que son effet sur la rigidité et la résistance à la traction soit modeste. Les systèmes hybrides PK/GR/GF présentent ainsi un compromis particulièrement intéressant, combinant la rigidité et la résistance apportées par la fibre de verre avec les effets de confinement moléculaire induits par le graphène. Cette synergie multiscalaire (nano–macro) se traduit par un renforcement mécanique global et une amélioration notable du comportement thermomécanique. De telles tendances sont en accord avec les études récentes consacrées aux composites PK/graphène et PK/fibre de verre, qui rapportent également une amélioration simultanée des propriétés mécaniques et thermiques (Kovács, 2023).

4.3.3.2 Flexion

La figure 4.18 présente l'évolution de la résistance à la flexion et du module de flexion pour les composites à matrice de polycétone (PK) renforcés par différentes fractions de fibres de verre (GF) et de graphène. Ces essais ont été réalisés selon une configuration à trois points, sans rupture complète des éprouvettes (arrêt à 7 % de déformation).

Dans un premier temps, il est clairement observé que l'incorporation de fibres de verre entraîne une augmentation significative des propriétés mécaniques en flexion par rapport à la matrice PK pure. En particulier, le composite PK/GF 30 % présente la résistance et le module les plus élevés (91 MPa et 2.8 GPa, respectivement vs. 38 MPa et 0.9 GPa pour la PK pure). Cette amélioration découle directement de la rigidité intrinsèque élevée des fibres de verre et de leur

capacité à porter la majorité de la charge appliquée en flexion. Le transfert de charge entre la matrice et les fibres permet d'obtenir un comportement global plus rigide et plus résistant.

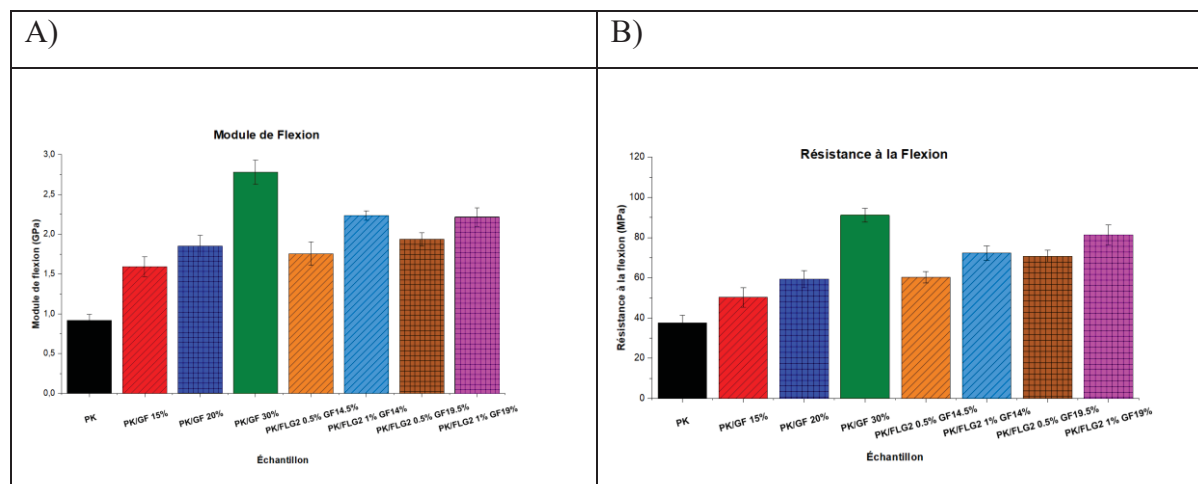


Figure 4.18 Évolution de la résistance à la flexion et du module de flexion des composites hybrides PK/GF/FLG

Pour les composites à plus faible teneur en fibres (15 % et 20 %), les valeurs de résistance et de module sont naturellement plus faibles, traduisant une contribution moins dominante du renfort fibreux et une plus grande dépendance vis-à-vis des propriétés de la matrice polymère. Cependant, l'introduction d'une faible quantité de graphène (0.5 à 1 %) dans ces formulations conduit à une amélioration sensible des propriétés mécaniques en flexion, aussi bien en résistance qu'en rigidité. Cet effet est particulièrement visible pour les composites PK/FLG₂ 1% GF 14% et PK/FLG₂ 1% GF 19.5%, qui surpassent leurs homologues sans graphène. L'amélioration observée peut être attribuée à plusieurs mécanismes synergiques entre les différents renforts :

- ❖ Le graphène, grâce à sa surface spécifique élevée et à sa résistance exceptionnelle, agit comme un renfort nanométrique efficace, augmentant la rigidité de la matrice de la PK.
- ❖ Les nanoplaquettes de graphène, lorsqu'elles sont bien dispersées, peuvent renforcer l'interface fibre-matrice en créant un réseau de transfert de contraintes plus homogène, réduisant ainsi la concentration de contraintes locales.

- ❖ Le graphène peut également jouer un rôle nucléant pendant la cristallisation de la PK, induisant une microstructure plus fine, contribuant ainsi à de meilleures performances mécaniques.

Toutefois, la réponse mécanique des composites hybrides n'est pas parfaitement monotone. Par exemple, le composite PK/ FLG₂ 0.5% GF 19.5% présente une résistance légèrement inférieure à celle du PK/ FLG₂ 1% GF 15% malgré une plus grande fraction de fibres. Ce comportement contre-intuitif suggère que l'efficacité du renforcement dépend fortement de la dispersion du graphène et de la qualité de l'interface entre les phases. Une dispersion inhomogène ou la formation d'agglomérats de graphène peut localement perturber la continuité de la matrice, induisant des zones de faiblesse mécanique.

Enfin, il est à noter que les composites PK/ FLG₂ 1% GF 19% et PK/ FLG₂ 1% GF 14% présentent des performances mécaniques compétitives, dépassant celles du composite PK/GF20% et s'approchant de celles du PK/GF30%, malgré une fraction de fibres plus faible. Cela illustre l'efficacité du graphène en tant que co-renfort, capable de compenser partiellement la réduction de la charge fibreuse. L'optimisation du taux de graphène et des conditions de dispersion pourrait ainsi permettre d'obtenir des composites hybrides plus légers, mais mécaniquement équivalents à des formulations plus chargées en fibres.

Ainsi, ces résultats démontrent le potentiel prometteur des composites hybrides PK/FLG/GF pour des applications structurelles où la réduction de densité et la performance mécanique doivent être simultanément optimisées.

4.4 Conclusion

Les composites renforcés uniquement par fibre de verre présentent les meilleures performances mécaniques globales, confirmant le rôle dominant de ce renfort macroscopique dans la rigidification et le transfert de charge. À l'inverse, le graphène agit principalement à l'échelle nanométrique : son incorporation, même à faible teneur, Cette augmentation de la Tg est

accompagnée d'une intensification et d'un élargissement du pic de $\tan \delta$, traduisant une modification significative de la dynamique moléculaire de la matrice polymère. Ces effets sont plus prononcés pour le grade FLG₂, caractérisé par une surface spécifique plus élevée, favorisant ainsi les interactions interfaciales avec la PK. Le déplacement du pic de $\tan \delta$ vers les hautes températures indique qu'une énergie thermique plus importante est requise pour activer les mouvements segmentaires des chaînes polymères. Ce comportement est cohérent avec l'existence d'interactions interfaciales fortes entre la PK et le graphène.

Les systèmes hybrides PK/GR/GF montrent un comportement mécanique et viscoélastique particulièrement intéressant, combinant les avantages de chaque type de renfort. Cette architecture multiscalaire permet d'obtenir un compromis équilibré entre rigidité et résistance à la flexion, stabilité thermomécanique et dissipation d'énergie. L'effet synergique observé se manifeste notamment par l'amélioration de la rigidité et de la résistance à la flexion tout en réduisant la teneur des fibres de verre et en ajoutant des concentrations faibles de graphène : par exemple le module de flexion de PK/FLG₂ 1% GF14% est 40% plus élevé que celui du PK/GF15% et 21% que celui de PK/GF20%. La résistance à la flexion de ce même hybride est 44% que celle de PK/GF15% et 22% que celle de PK/GF20%.

Globalement, cette étude confirme que la PK constitue une matrice attractive au renforcement hybride, capable de tirer profit des interactions à la fois micro- et nanostructurales. Les résultats obtenus s'inscrivent en cohérence avec les travaux récents sur les composites à base de la PK et soulignent l'intérêt croissant pour les approches hybrides permettant d'optimiser simultanément les performances mécaniques et thermomécaniques (Sansone N. D., 2022; Papageorgiou, 2017), tout en assurant un gain sur l'allègement grâce à la réduction de la quantité de fibres et leur substitution par des faibles teneurs de particules nanométriques performantes, notamment le graphène. Ces observations offrent une base solide pour la conception de matériaux avancés destinés à des applications exigeantes, tout en ouvrant la voie à de futures investigations portant sur l'optimisation de la dispersion du graphène et de l'interface polymère-graphène-fibre micrométrique, la durabilité en conditions réelles (vieillissement hygrothermique) et le comportement à long terme de ces composites.

CONCLUSION GÉNÉRALE ET RECOMMANDATIONS

La présente étude a porté sur le développement et la caractérisation de composites et nanocomposites à matrice polycétone aliphatique (PK), un nouveau polymère technique à empreinte carbone réduite présentant des avantages écologiques et reconnu pour sa résistance chimique, sa faible perméabilité aux gaz et son excellent comportement en impact. Ces propriétés intrinsèques positionnent la PK comme une alternative compétitive aux polymères techniques conventionnels tels que les polyamides (PAs) et le polyoxyméthylène (POM), tout en offrant un profil environnemental avantageux.

L'ensemble des résultats obtenus dans cette étude met en évidence l'impact significatif des renforts (graphène, fibre de verre et leur combinaison) sur les propriétés thermiques, viscoélastiques et mécaniques des composites à base de la PK. Les analyses thermiques (TGA, DSC), mécaniques (traction et flexion) et mécaniques dynamiques (DMA), en corrélation avec les observations en microscopie MEB, démontrent que la nature, la structure et la teneur des charges micrométriques et nanométriques influencent fortement les interactions avec les chaînes de la matrice, et par conséquent la processabilité, la mise en forme et les performances des matériaux obtenus.

Dans un premier temps, l'introduction de nanoplaquettes de graphène dans la matrice de la PK a montré un impact notable, même à faible teneur. Les deux grades étudiés améliorent la processabilité de la PK en agissant comme agents lubrifiants, ce qui se traduit par une réduction du couple lors du mélange à l'état fondu. Les analyses DSC révèlent un double rôle du graphène sur la cinétique de cristallisation : à la fois agent nucléant et agent limitant la mobilité des chaînes à l'interface, ce dernier effet étant prédominant, en particulier pour le grade à plus grande surface spécifique (FLG₂). Les analyses DMA montrent une augmentation de la température de transition vitreuse (T_g) accompagnée d'une augmentation de l'intensité du pic de $\tan \delta$, à faibles teneur en graphène, suggérant une restriction de la mobilité segmentaire associée à une dissipation d'énergie accrue aux interfaces matrice-renfort. Les essais mécaniques confirment ces observations, avec une augmentation de la rigidité et de la

résistance, notamment en flexion, traduisant une bonne interaction entre la PK et le graphène, notamment le grade FLG₂.

L'incorporation de fibres de verre, en tant que renfort micrométrique, a conduit à une amélioration significative de la rigidité et de la résistance en traction et notamment en flexion. Ce renforcement est dû à un transfert de charge efficace entre la matrice et les fibres ainsi qu'à la réduction de la déformation plastique, en accord avec la littérature.

La formulation hybride PK/FLG/GF a mis en évidence une synergie particulièrement intéressante. Les propriétés mécaniques traduisent un compromis optimal entre, d'une part, une teneur réduite en fibres de verre et en graphène et, d'autre part, une amélioration notable de la rigidité, de la résistance en flexion et du contrôle de la déformation. Cette synergie résulte de l'action combinée des deux types de renforts : le graphène, qui modifie la microstructure et renforce la cohésion interfaciale à l'échelle locale, et les fibres de verre, qui assurent un transfert de charge efficace à l'échelle microscopique et confèrent la rigidité dominante. Les analyses DMA confirment cet effet multiscalaire, avec une diminution marquée de l'intensité du pic de $\tan \delta$ induite par les fibres de verre, partiellement compensée par l'ajout de graphène. Par ailleurs, les résultats mécaniques, notamment en flexion, montrent que les performances du composite hybride PK/FLG₂ 1 % GF14% dépassent celles du système PK/GF 20 %, illustrant ainsi l'efficacité de cette approche hybride.

Dans l'ensemble, ces résultats démontrent que les composites PK/FLG/GF exploitent pleinement les avantages de leurs deux types de renforts : le graphène améliore la stabilité thermomécanique et la microstructure, tandis que la fibre de verre apporte une amélioration mécanique substantielle. Ces matériaux surpassent les performances de la PK vierge et rivalisent avec celles des polymères techniques conventionnels ainsi que leurs composites renforcés de fibres., tout en conservant un profil environnemental favorable.

Recommandations

Pour approfondir et compléter cette étude, plusieurs axes peuvent être explorés :

1. Études tribologiques : évaluer la résistance à l'usure, le coefficient de frottement et la durabilité des composites PK/FLG et PK/FLG/GF dans des conditions de glissement et

de charge répétée, afin de déterminer leur potentiel pour des applications mécaniques ou de contact.

2. Analyse microstructurale avancée : utiliser des techniques telles que la microscopie électronique à transmission ou la tomographie 3D pour étudier la dispersion et la distribution spatiale du graphène et l'interface hybride matrice PK-renfort micrométrique GF-renfort nanométrique FLG.
3. Études de fatigue et vieillissement hygrothermique : examiner le comportement sous chargement cyclique et les effets de l'humidité, de la température ou des agents chimiques sur les propriétés mécaniques et thermiques des composites PK/FLG et PK/GF/FLG et les effets barrière et stabilisateur thermique du graphène sur la durabilité de ces composites
4. Caractérisation fonctionnelle : explorer les propriétés électriques, le blindage électromagnétique et la résistance au feu afin d'élargir les domaines d'application, notamment dans les secteurs automobile et électronique.

LISTE DES COMMUNICATIONS SCIENTIFIQUES

❖ Affiches scientifiques

Omayma Belgacem, Giovanna Gutierrez, Nima Moghimian, Emna Helal

Nanocomposites de polycétone aliphatique renforcés par graphène : vers des alternatives durables aux polyamides.

Affiche présentée au 92^e Congrès de l'ACFAS, Montréal, QC, Canada, mars 2025.

❖ Présentations orales

Omayma Belgacem, Emna Helal

Nanocomposites de polycétone aliphatique renforcés par graphène : vers des alternatives durables aux polyamides.

Communication orale présentée au Congrès de la Société canadienne de génie mécanique (CSME),

Montréal, Canada, mai 2025.

Omayma Belgacem, Emna Helal

Nanocomposites de polycétone aliphatique renforcés par graphène : vers des alternatives durables aux polyamides.

Communication orale présentée à la Conférence internationale Polymer Processing Society (PPS-41),

Guelph ON, Canada, septembre 2025.

RÉFÉRENCES

- Agostinelli, E. B. (2007). Polyketone polymer: A new support for direct enzyme immobilization. *Journal of biotechnology*, 127(4), 670-678.
- Akinyi, C. L. (2021). Decomposition and flammability of polyimide graphene composites. *Minerals*, 11(12), 168.
- Alamy. (2017). Récupéré sur <https://www.alamyimages.fr/polyoxymethylene-pom-acetal-polyformaldehyde-polymere-plastique-structure-chimique-formule-topologique-image217019648.html>
- Ali, M. E. (2014). Multifunctional carbon nanotubes (CNTs): a new dimension in environmental remediation. *Advanced Materials Research*, 832, 328-332.
- Alvaredo, Á. M.-B. (2019). Non-isothermal crystallization behavior of PEEK/graphene nanoplatelets composites from melt and glass states. *Polymers*, 11(1), 124.
- Araya-Hermosilla, E. A. (2020). Electrically conductive polyketone nanocomposites based on reduced graphene oxide. *Polymers*, 12(4), 923.
- Ash, C. E. (1995). Alternating Olefin/Carbon Monoxide polymers: a new family of thermoplastics. *Int J Polym Mater*, 30(1-2), 1-13.
- Avient. (2024). *Could polyketone be the next-generation nylon alternative?* Retrieved from Avient: <https://www.avient.com/resource-center/knowledge-base/article/could-polyketone-be-next-generation-nylon-alternative>
- Bashir, M. A. (2021). Use of dynamic mechanical analysis (DMA) for characterizing interfacial interactions in filled polymers. *Solids*, 2(1), 108-120.
- Bianchini, C. &. (2002). Alternating copolymerization of carbon monoxide and olefins by single-site metal catalysis. *Coordination chemistry reviews*, 225(1-2), 35-66.
- Bunch, J. S. (2008). Impermeable atomic membranes from graphene sheets. *Nano letters*, 8(8), 2458-2462.

- Cho, J. L. (2019). Enhanced mechanical and thermal properties of carbon fiber- reinforced thermoplastic polyketone composites. *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, 12, 105599.
- Cho, S. L. (2021). Comparative studies on crystallinity, thermal and mechanical properties of polyketone grown on plasma treated CVD graphene. *Polymers*, 13(6), 919.
- Durmuş-Sayar, A. T.-Ç. (2024). Incorporation of graphene nanoplatelets into fiber-reinforced polymer composites in the presence of highly branched waterborne polyurethanes. *Polymers*.
- Eureka. (2026, Avril 24). *Polyketone Thermal Stability: Advanced Stabilization Strategies And High-Temperature Performance Optimization*. Récupéré sur Eureka: <https://eureka.patsnap.com/materials/polyketone-thermal-stability>
- Ferreira, E. H. (2019). The “superlubricity state” of carbonaceous fillers on polyethylene-based composites in a molten state. *Macromolecules*, 50(24), 9620-9631.
- Foundation., M. (2023). Plastic Waste Makers Index 2023: Basis of Preparation. *Minderoo Foundation*.
- Frikha, I. S. (2017). Elaboration et caractérisation de nano-composites XNBR/graphène pour des applications tribologiques. *Doctoral dissertation, Université Bourgogne Franche-Comté*.
- GENOYER, J. H. (2023). Graphene and nanoclay as processing aid agents:A study on rheological behavior in polystyrene. *C*, 9(4), 96.
- Glass Fibre. (2025). Récupéré sur Surana Petro-Tex: <https://suranapetrotex.com/browse-all-products/>
- Harris, P. J. (2004). Carbon nanotube composites. *International materials reviews*, 49(1), 31-43.
- Hu, Y. C. (2016). Ultrasonic Exfoliation of Mildly Oxidized Graphite in Aqueous Solutions. *Science of aadvanced materials*, 1361-1368.
- Hu, Y. L. (2016). Ultrasonic Exfoliation of Mildly Oxidized Graphite in Aqueous Solutions. *Science of Advanced Materials*, 8(7), 1361-1368.

- Hussein, M. A. (2018). Eco-friendly polythiophene (keto-amine) s based on cyclopentanone moiety for environmental remediation. *Journal of Polymers and the Environmen*, 26(3), 1194-1205.
- Hyosung Chemical Cooperation. (2024). Fiche technique du polycétone PK.
- Jabbarzadeh, A. &. (2019). Unravelling the effects of size, volume fraction and shape of nanoparticle additives on crystallization of nanocomposite polymers. *Nanoscale Advances*, 1(12), 4704-4721.
- Jaehyun, C. I. (2017). Improving Dispersion and Barrier Properties of Polyketone/Graphene Nanoplatelet Composites via Noncovalent Functionalization Using Aminopyrene.
- Jeong, J. W. (2021). Characterization of hybrid composites reinforced with metal and ceramic nanoparticles. *Polymer Composites*, 42(5), 2317-2323.
- Knappe, S. (2013). Influences of heating and cooling rates on the dsc measurement result. *Netsch: Application Note*, 1-2.
- Kovács, A. P. (2023). Investigation of the properties of polyketone reinforced with glass fiber. *Doktorandusz Almanach PhD Students Alma*, 342.
- Kumar, S. S. (2023). Fabrication and characterization of graphene oxide-based polymer nanocomposite coatings, improved stability and hydrophobicity. *Scientific Reports*, 13.
- Kwon, H. G. (2023). High impact strength of aliphatic polyketone/polyamide 6 blends induced by a chemical reaction. *Journal of Elastomers & Plastics*, 55(4), 492-510.
- Latif, Z. A. (2023). Thermal and mechanical properties of nano-carbon-reinforced polymeric nanocomposites: a review. *Journal of Composites Science*, 7(10), 441.
- Lee, L. T. (2020). Superior crystallization kinetics caused by the remarkable nucleation effect of graphene oxide in novel ternary biodegradable polymer composites. *ACS omega*, 5(47), 30643-30656.
- Li, C. P. (2014). Non-isothermal crystallization kinetics of polyvinyl alcohol-Graphene oxide composites. *Applied Mechanics and Materials*, 446, 206-209.
- Lin, H. P. (2020). Influence of hygrothermal conditioning on the chemical structure and thermal mechanical properties of aliphatic polyketone. *Polymer Degradation and Stability*, 179, 109260.

- Liu, J. G. (2011). Nanoparticle dispersion and aggregation in polymer nanocomposites: insights from molecular dynamics simulation. *Langmuir*, 27(12), 7926-7933.
- Lommerts, B. J. (1993). Structure and melting of perfectly alternating ethylene-carbon monoxide copolymers. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 31(10), 1319-1330.
- Lommerts, B. J. (2022). High-performance fibers based on flexible polar polymer molecules. *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*, 5(2), 70-79.
- Mallick, P. K. (2007). Fiber-reinforced composites: materials, manufacturing, and design. *CRC press*.
- Martan. (2014). *What is PA Polyamide*. Récupéré sur Martan Plastik: <https://www.martanplastik.com/pa-polyamid-nedir/>
- Mitsubishi Chemical, G. (2025). *PA6 and PA66 nylons*. Récupéré sur Mitsubishi Chemical Group: [https://www.mcam.com/en/products/nylons.?](https://www.mcam.com/en/products/nylons.)
- Mittal, V. (. (2015). Synthesis techniques for polymer nanocomposites. *john Wiley & Sons*.
- Muthuraj, R. M. (2018). Biodegradable compatibilized polymer blends for packaging applications: A literature review. *Journal of Applied Polymer Science*, 135(24), 45726.
- Nam, J. U. (2018). Fabrication of polyketone-grafted multi-walled carbon nanotubes using Grignard reagent and their composites with polyketone. *Composites Science and Technology*, 199-205.
- Neto, J. S. (2021). A review on the thermal characterisation of natural and hybrid fiber composites. *Polymers*, 13(24), 4425.
- Network, N. (2015). *Scientific Image - Graphene models*. Récupéré sur The National Informal STEM Education Network: <https://www.nisenet.org/catalog/scientific-image-graphene-models>
- Orasugh, J. T. (2025). Glass fibres—production, structure, and applications. In *Technical Organic and Inorganic Fibres from Natural Resources*. *Elsevier Science Ltd*, 491-525.
- Papageorgiou, D. G. (2017). Mechanical properties of graphene and graphene-based nanocomposites. *Progress in Materials Science*, 90, 75–127. doi:<https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2017.03.002>

- Pearson, A. L. (2023). Interfacial shear strength of glass fiber reinforced polyketone measured by the single fiber pullout test. *AIP Conference Proceedings*, 2c07.
- Peponi, L. P. (2014). Processing of nanostructured polymers and advanced polymeric based nanocomposites. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 85, 1-46.
- Plastshop.se. (2021). *TechnicalData Sheet*. Récupéré sur Plastshop.se: https://plastshop.se/pdf/pom_h_technical_data_sheet.pdf
- Ramezani, G. S. (2024). Optimizing graphene oxide content in cellulose matrices: A comprehensive review on enhancing the structural and functional performance of composites. *Encyclopedia*, 4(4), 1827-1856.
- Salari, M. S. (2023). insights into synergy-induced multifunctional property enhancement mechanisms in hybrid graphene nanoplatelet reinforced polymer composites. *Chemical Engineering Journal*, 463, 142406.
- Sansone, N. D. (2022). Tailoring multifunctional and lightweight hierarchical hybrid graphene nanoplatelet and glass fiber composites. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 14(35), 40232-40246.
- Sansone, N. D. (2025). Butterfly-Inspired Hierarchical Hybrid Composites for Lightweight Structural Thermal Management Applications. *Advanced Functional Materials*, 35(25).
- Seki, Y. T. (2023). Carbon nanotube-, boron nitride-, and graphite-filled Polyketone composites for thermal energy managemen. *ACS omega*, 8(22), 19265-19272.
- Semaan, C. (2010). Polymères nanostructurés à base de nanotubes de carbone. (*Doctoral dissertation, Bordeaux 1*).
- Seydibeyoğlu, M. Ö. (2023). Review on hybrid reinforced polymer matrix composites with nanomaterials and fibers. *Polymers*, 15(4), 984.
- Sim, M. J. (2020). Preparation of a novel phosphorus–nitrogen flame retardant and its effects on the flame retardancy and physical properties of polyketone. *Journal of Applied Polymer Science*, 137(29), 49199.
- Sultana, S. N. (2023). Effect of few-layer graphene on the properties of mixed polyolefin waste stream. *Crystals*, 13(2), 358.

- Svoboda, R. (2026). Validity of kinetic predictions for polymer crystallization from molten and glassy states: the case of poly (p-dioxanone). *Physical Chemistry Chemical Physics*, 28(9), 5894-5913.
- Toray. (2020). *Qu'est-ce que la fibre de carbone ?* Récupéré sur Toray: <https://toray-cfe.com/quest-ce-que-la-fibre-de-carbone/>
- Urade, A. R. (2023). Graphene Properties, Synthesis and Applications: A Review. 75(3), 614-630.
- Ursache, Ş. C. (2023). A. Characteristics of carbon and Kevlar fibres, their composites and structural applications in civil engineering: A review. *Polymers*, 16, 127.
- Uysal, I. N. (2024). Comparison of mechanical and tribological properties of glass-fiber-reinforced polyketone and polyketone/polyamide 6 blend composites. *Macromolecular Research*, 32(7), 663-671.
- Wang, H. (2013). *Synthèse et caractérisation de nouvelles polycétones aliphatiques à partir des cétones*. (Doctoral dissertation, INSA de Rouen).
- Wei, J. A. (2015). Graphene nanoplatelets in epoxy system: dispersion, reaggregation, and mechanical properties of nanocomposites. *Journal of Nanomaterials*, 561742.
- Wei, W. Z. (2019). Improving the damping properties of nanocomposites by monodispersed hybrid POSS nanoparticles: Preparation and mechanisms. *Polymers*, 11(4), 647.
- Wilkie, C. A. (2009). Fire Retardancy of Polymeric Materials. *CRC Press*.
- Yang, Z. &. (2025). Porous nanoparticles overcome the conventional stiffness-damping tradeoff in polymer nanocomposites. *npj Soft Matter*, 1(1), 7.
- Yıldız, C. S. (2023). Improving Flame Retardant Properties of Aliphatic Polyketone (POK)-Based Composites. *ACS omega*, 8(10), 9415-9422.
- You, J. L. (2021). Thermally stable and highly recyclable carbon fiber-reinforced polyketone composites based on mechanochemical bond formation. *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, 142, 106251.
- Young, R. L. (2018). The mechanics of reinforcement of polymers by graphene nanoplatelets. *Composites Science and Technology*, 154, 110–116. doi:<https://doi.org/10.1016/j.compscitech.20>

- Zafeiropoulou, K. K. (2020). A preliminary study of the influence of graphene nanoplatelet specific surface area on the interlaminar fracture properties of carbon fiber/epoxy composites. *Polymers*, 1.
- Zebiri, A. (2023). Nanocomposites a matrice polymères et renforts de structure lamellaire: Effet des interactions générées a l'interface par la modification et la compatibilisation sur les propriétés des matériaux (Doctoral dissertation).
- Zhang, R. J. (2025). Interplay of graphene-induced heterogeneous nucleation and homogeneous nucleation of isotactic polypropylene in a wide crystallization temperature range. *Polymer*, 128813.
- Zhang, Y. e. (2021). Chemical-resistant polyamide 6/polyketone composites with gradient encapsulation structure: An insight into the formation mechanism. *Polymer*, 212, 123173. doi:<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2020.123173>

