

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DJILLALI LIABES
SIDI BEL ABBES
Laboratoire des Matériaux & Hydrologie



FACULTE DE TECHNOLOGIE
DEPARTEMENT DE GENIE CIVIL ET TRAVAUX PUBLICS

THESE DE DOCTORAT EN SCIENCES

Spécialité : Génie Civil
Option : Structures et Matériaux

Présentée par

DIHAJ Ahmed

Sujet de thèse

**MODELISATION NUMERIQUE DU COMPORTEMENT
MECANIQUE D'UN NANO-COMPOSITE A MATRICE
POLYMERE ET NANO-RENFORT**

Soutenu le Devant le Jury composé de :

Mr. A. TOUNSI	Professeur	UDL-SBA	Président du jury
Mr. M. ZIDOUR	MC A	U. TIARET	Directeur de thèse
Mr. M. MERADJAH	MC A	UDL-SBA	Co-Directeur de thèse
Mr M. BOURAADA	MC A	UDL-SBA	Examineur
Mr. K. DRAICHE	MC A	U. TIARET	Examineur
Mr. A.A. BOUSAHLA	MC A	C. U. RELIZANE	Examineur

Année universitaire : 2018-2019

DEDICACES

*A ma très chère mère qui s'est tant sacrifiée pour les besoins de nos études,
A mon très cher père pour tous les efforts consentis afin de nous armer du savoir,
A mes très chers parents qui m'ont toujours soutenu et encouragé pendant toute ma vie,
A mes frères et à mes sœurs pour leur affectueux soutien moral,
A mon frère Abderrahmane en particulier,
A toute ma famille,
A tous mes amis,
A tous ceux qui m'aiment.*

AHMED DIHAJ

Remerciements

Voilà venue une étape très importante dans ma vie, je crois que c'est le premier pas dans le monde de la recherche qui ne finira jamais. Je remercie mon Dieu pour son aide et sa protection et je le prie encore pour m'aider à apprendre plus.

Je voudrais remercier ma mère pour son amour et son sacrifice. J'exprime mes profonds remerciements à mon père qui nous protège tout le temps. Merci à mes frères et mes sœurs pour leurs encouragements, et sans oublier les petits chahuteurs. Grand merci à ma grande famille où qu'elle est.

*Je remercie vivement mon directeur de thèse Monsieur **ZIDOUR Mohamed** Maître de conférences de l'université Ibn Khaldoune de TIARET, pour m'avoir proposé ce sujet, pour sa confiance qu'il m'a accordée au cours de la réalisation de cette étude, pour sa disponibilité et les qualités scientifiques de son encadrement. Et Mille merci à mon Co-encadreur Monsieur **MERADJAH Moustapha** Maître de conférences de l'Université Djillali Liabes de Sidi Bel Abbes et cœur battant de ce laboratoire, pour son accueil au sein du Laboratoire des Matériaux et Hydrologie, pour m'exprimer toute ma reconnaissance pour leurs conseils avisés, leur rigueur scientifique et leur présence tout au long de ces trois années de travail.*

*Je remercie monsieur le professeur **TOUNSI Abdelouahed** de l'université Djillali Liabes de SIDI BELABBES et qui m'ont fait l'honneur d'être le président de cette thèse.*

*Je remercie monsieur **BOURADA Mohamed** Maître de conférence de l'université Djillali Liabes de SIDI BELABBES pour avoir accepté examiner cette thèse et de participer à ce jury.*

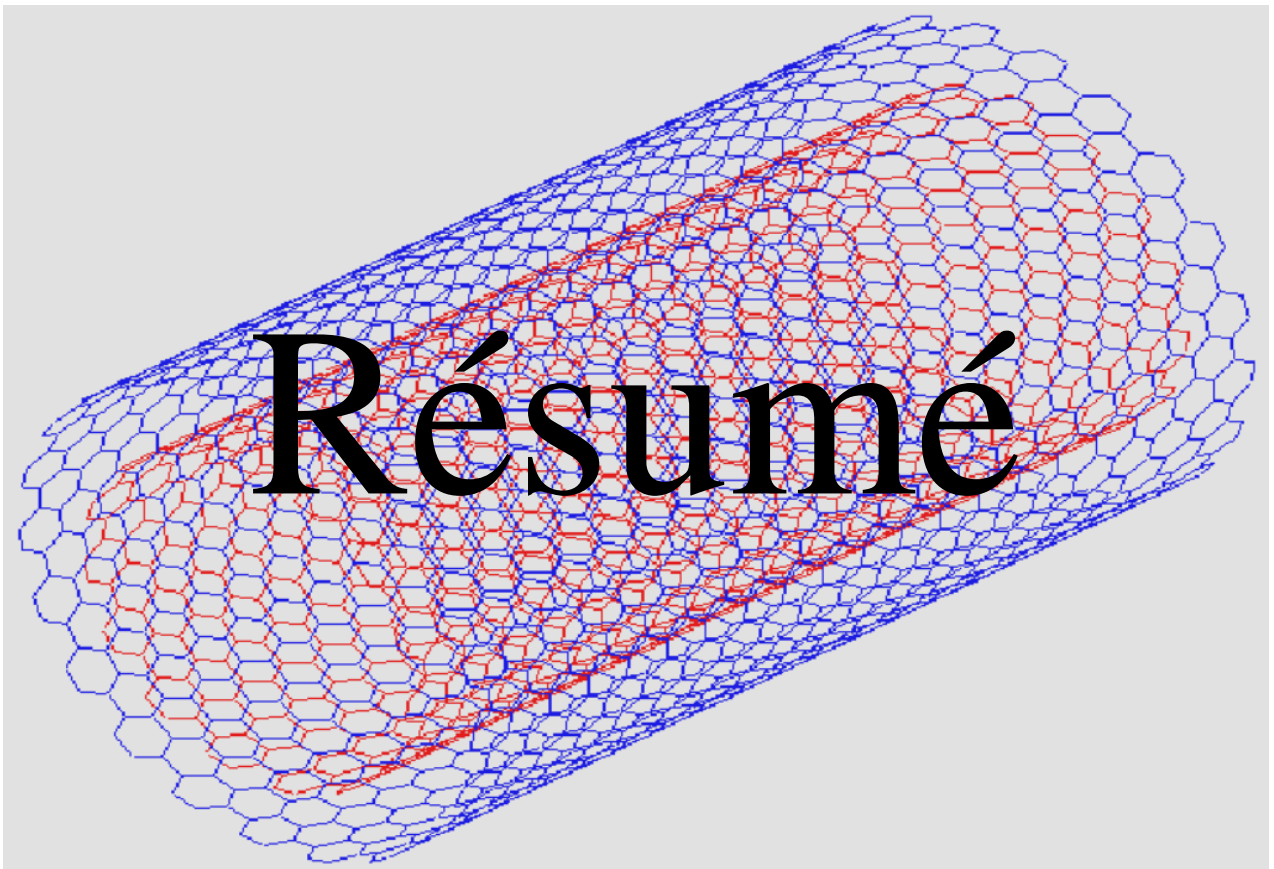
*Je remercie monsieur **K. DRAICHE** Maître de conférence de l'université Ibn Khaldoune de TIARET pour avoir accepté de participer à ce jury.*

*Je remercie monsieur **BOUSAHLA Abdelmoumen Anis** Maître de conférence au sein centre universitaire de RELIZANE pour avoir accepté de participer à ce jury.*

Ensuite, je tiens à remercier les chercheurs du laboratoire des matériaux et Hydrologie pour m'avoir fait profiter de leurs connaissances et pour leur aide, Je remercie également tous les enseignants du Département de Génie Civil et Travaux Publics (Université Djilali Liabes De Sidi Bel Abbes).

Enfin, je tiens plus particulièrement à remercier mes collègues, le groupe magister, ainsi que le groupe école doctorale pour leurs encouragements et leurs aides, merci.

Je remercie aussi tous qui ont travaillé de près ou de loin sur mon sujet. Merci à tous et à toutes.



Résumé

Le terme nano-composite fait référence à une nouvelle classe de matériaux composés de deux phases dont l'une présente une dimension nanométrique. Ils sont réalisés en dispersant en général, de faibles quantités de nano-renfort à l'intérieur d'une matrice polymère pour assurer une surface d'échange beaucoup plus importante et une meilleure répartition des contraintes à l'intérieur du nano-composite. Le nano-renfort (nanotube de carbone) situé au cœur d'une matrice polymère pourrait être imaginé comme un groupe de coaxiales cylindrique emballé en commun, avec uniforme intervalle d'épaisseur.

Dans cette étude, la théorie d'élasticité non-locale est utilisée pour développer un modèle analytique pour but d'étudier la vibration libre transversale des nanotubes de carbone à double paroi (DWCNT) intégrés dans un milieu élastique (polymère). Les équations de mouvement sont dérivées et les solutions de fréquence sont obtenues en utilisant le principe de "Hamilton". L'effet de la chiralité, le nombre de mode, le coefficient à petite échelle et la rigidité du milieu élastique sur la fréquence de vibration libre des (DWCNT) sont étudiés et discutés. Cette recherche sera importante pour l'application et l'utilisation du nanotube de carbone comme nano-renfort dans les matrices polymères.

Mots-clés : vibration; nanotube; Armchair, Zigzag; la chiralité; non local.

Abstract

The term nano-composite refers to a new class of materials composed of two phases, one of which has a nanoscale dimension. They are made by dispersing in general, small amounts of nano-reinforcement inside a polymer matrix to ensure a much larger exchange surface and a better distribution of stresses inside the nano-composite. The nano-reinforcement (carbon nanotube) located at the heart of a polymer matrix could be imagined as a group of coaxial cylindrical packaged in common, with uniform thickness interval.

In this study, the non-local elasticity theory is used to develop an analytical model to study the free transverse vibration of double-walled carbon nanotubes (DWCNT) embedded in an elastic medium (polymer). The motion equations are derived and the frequency solutions are obtained using the "Hamilton" principle. The effect of chirality, the number of modes, the small scale coefficient and the rigidity of the elastic medium on the free vibration frequency of (DWCNT) are studied and discussed. This research will be important for the application and use of carbon nanotubes as nano-reinforcement in polymer matrices.

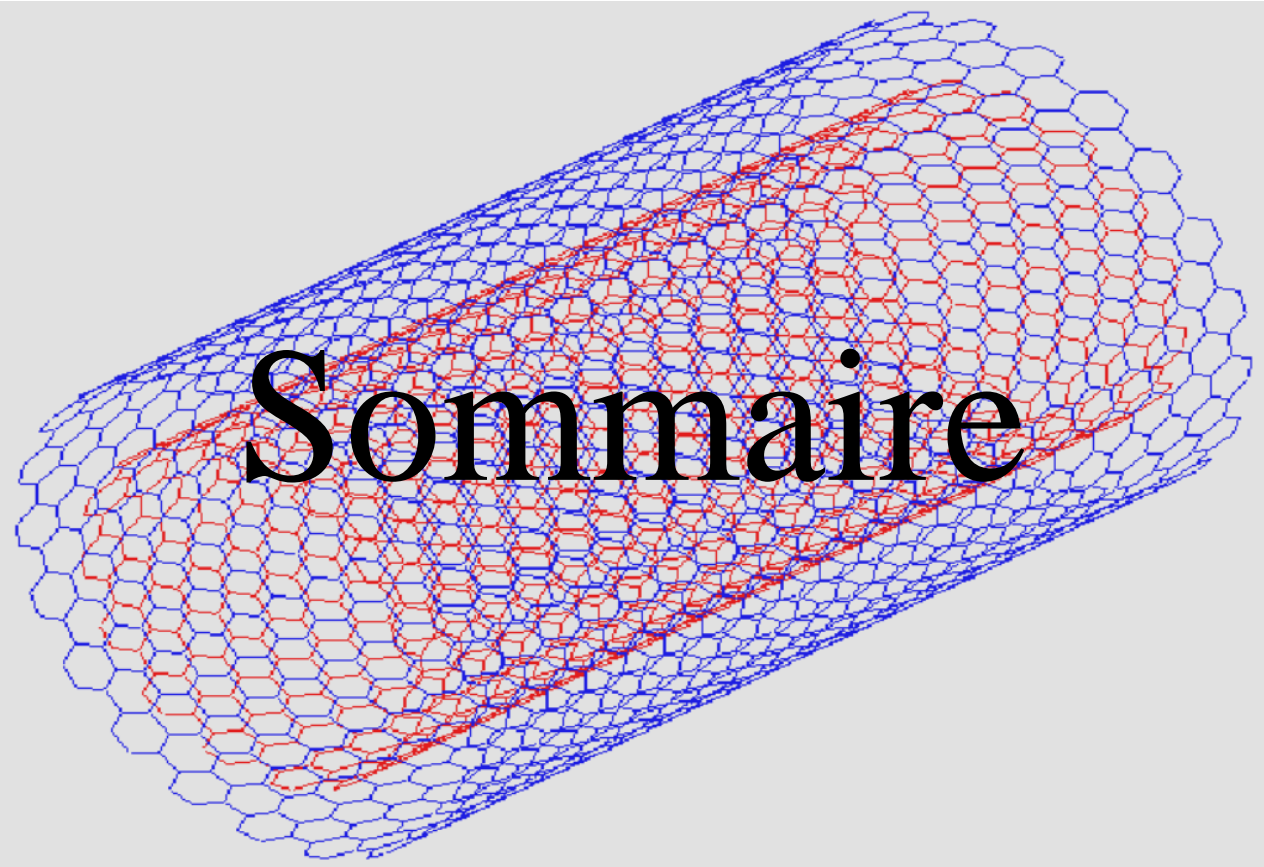
Keywords: vibration; nanotube; zigzag; armchair; chirality; non-local

المخلص

يشير المصطلح مركب النانوي إلى فئة جديدة من المواد تتكون من مادتين، واحدة منها ذات بعد نانوي. يتم تصنيعها عن طريق توزيع بشكل عام، كميات صغيرة من مقويات النانوية داخل مصفوفة البوليمر لضمان سطح تبادل أكبر بكثير وتوزيع أفضل للاجهادات داخل مركب النانوي. يمكن تصور المقويات النانوية (الأنابيب النانوية الكربونية) التي تقع في قلب مصفوفة البوليمر كمجموعة من أسطواني متحد المحور محزمة بشكل مشترك، مع فاصل سمك موحد.

في هذه الدراسة، تستخدم نظرية المرونة غير المحلية لتطوير نموذج تحليلي لدراسة الاهتزاز العرضي الحر للأنابيب النانوية الكربونية مزدوجة الجدران المدمجة في وسط مرن (بوليمر). تستمد معادلات الحركة ويتم الحصول على طول التردد باستخدام مبدأ "هاملتون". تمت دراسة ومناقشة تأثير الهيكل، وعدد امواج الاهتزاز، ومعامل الحجم الصغير، وصلابة الوسط المرن على تردد الاهتزاز الحر. سيكون هذا البحث مهمًا لتطبيق واستخدام الأنابيب النانوية الكربونية كتقوية في مصفوفات البوليمر.

الكلمات المفتاحية: الأنابيب نانومترية، اهتزاز، أرمشار، زيقزاق، غير محلي.



Sommaire

SOMMAIRE

Résumé	i
Sommaire	iv
Liste des figures	vii
Liste des tableaux	ix
Liste des abréviations	x
Liste des notations	xi
Introduction générale	01

Chapitre I : Généralité Sur Les Nano-Renforts

I-1	Introduction	04
I-2	Les Nano-charge	04
I-3	Classification de nano-charge ou nano-renfort	04
	I.3.1 Classifications selon leur géométrie	05
	I.3.1.1 Renforts de types 3D	05
	I.3.1.2 Renforts de types 2D	05
	I.3.1.3 Renforts de types 1D	05
	I-3.2 Classifications selon leur nature	05
	I.3.2.1 Noir de carbone	05
	I.3.2.2 Les poudres métalliques	07
	I.3.2.3 Feuillet Argile	07
	I.3.2.4 Le graphène	07
	I.3.2.5 Nano-fibres de carbone (Nanotubes de carbone)	08
	I.3.2.6 Les nano-fibrilles de cellulose	09
I-4	Nanotubes de carbone (CNTS)	10
	I-4.1 Historique	10
	I-4.2 Types de nanotubes de carbone	11
	I-4.2.1 Nanotubes multifeuillets (ou multi parois)	12
	I-4.2.2 Les nanotubes de carbones monofeuillets	13
	I-4.3 Synthèse des nanotubes de carbone	16
	I-4.3.1 Méthode de l'arc électrique	16
	I-4.3.2 Méthode d'ablation laser	18
	I-4.3.3 Méthode de dépôt chimique en phase vapeur	19
	I-4.3.4 Décomposition catalytique (HiPCO)	19
	I-4.4 Propriétés physiques des nanotubes de carbone	20
	I-4.4.1 Propriétés mécaniques.	20
	I-4.4.2 Propriétés thermiques	21
	I-4.4.3 Propriétés électroniques	21
	I-4.5 Producteurs sur le marché	22
I-5	Conclusion	22

Chapitre II : les nano-composites à matrice polymère

II-1	Introduction	24
II-2	Notions sur les polymères	24
II-3	Classification des polymères	24
II-3.1	Classification selon l'origine	24
II-3.1.1	des polymères naturels	24
II-3.1.2	Les polymères artificiels	25
II-3.1.3	Les polymères synthétiques	25
II-3.2	Classification selon la structure chimique	25
II-3.2.1	Les homopolymères	25
II-3.2.2	Les copolymères	25
II-3.3	Classification selon le comportement thermique	26
II-3.3.2	Les thermoplastiques	26
II-3.3.2	Les thermodurcissables	27
II-3.3.3	Les élastomères	27
II-4	Structures moléculaire des polymères solides	27
II-4.1	Structure amorphe et cristallin	27
II-4.2	Structures semi-cristallines	28
II-5	Applications des polymères	29
II-6	Nano-composite et différences avec les composites « classiques »	30
II-6.1	Matériaux nanocomposite	31
II-6.2	Classification des nanocomposites suivant la nature de la matrice	31
II-6.2.1	Nanocomposites à matrice organique	32
II-6.2.1.1	Nanocomposites à matrices thermoplastiques	32
II-6.2.1.2	Nanocomposites à matrices thermodurcissables	33
II-6.2.2	Nanocomposites à matrice métallique	35
II-6.2.3	Nanocomposites à matrice céramique	35
II-6.3	Les nano-composites à matrice polymère et renfort (CNT)	35
II-6.4	Propriétés des nanocomposites polymère	36
II-6.4.1	Propriétés électriques	36
II-6.4.2	Propriétés thermiques	37
II-6.4.3	Propriétés mécaniques	37
II-6.4.4	Comportement au feu	37
II-6.4.5	Propriétés optiques et photovoltaïques	37
II-6.5	Interface matrice-renfort dans les nanocomposites à matrice polymère	38
II-6.5.1	Méthodes de fabrication	38
II-6.5.1.1	Polymérisation in situ	38
II-6.5.1.2	Mélange en solution	39
II-6.5.1.3	Mélange à l'état fondu	39
II-6.5.2	Dispersion des renforts	40
II-6.5.2.1	Utilisation des ultrasons	40
II-6.5.2.2	Dispersion mécanique par tri-cylindre	41
II-6.5.2.3	Principe de fonctionnement	42
II-6.6	Marchés	43

II-7	Conclusion	45
------	------------------	----

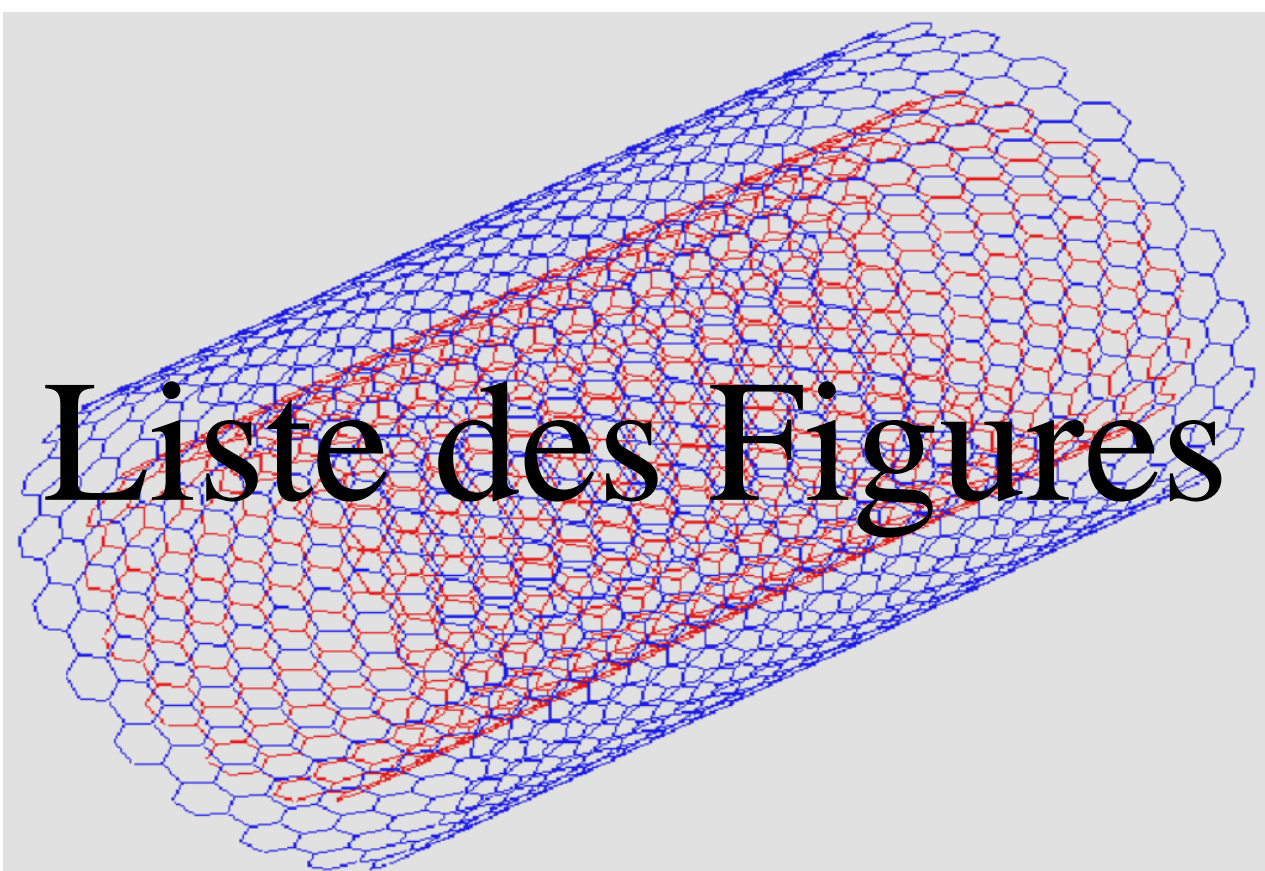
Chapitre III : Formulation Théorique Sur La Vibration Libre D'un Nanotube De Carbone Double Couche Situé Dans Une Matrice Polymère

III-1	Introduction	46
III-2	Comportement vibratoire d'un nanotube de carbone monocouche en milieu élastique	46
III-3	Modélisation du milieu élastique	46
III-4	Différentes théories de poutre	47
III-5	Le modèle continu non local du nanocomposite à matrice polymère et nano-renfort (nanotube de carbone)	51
III-6	Vibration libre d'un nanotube de carbone double couche	53
III-7	Conclusion	56

Chapitre IV : Résultats et discussions

IV-1	Introduction	57
IV-2	Discussion	57
IV-7	Conclusion	67

Conclusion générale	68
Bibliographie	70



LISTE DES FIGURES

Chapitre I : Généralité Sur Les Nano-Renforts

Figure I.1:	Classification des nanocomposites selon la géométrie du renfort	05
Figure I.2:	Vue en coupe d'une particule de noir de carbone.....	06
Figure I.3:	Graphène à partir du graphite	08
Figure I.4:	Images MET de nanotubes de carbone, publiées en 1952.....	11
Figure I.5:	Nanotube du carbone. A) Schématisation de nanotube du carbone multicouche, B) Image par MEB de nanotubes de carbone.....	12
Figure I.6:	Structure schématique d'un MWNT	12
Figure I.7:	Structure d'un plan de graphène en deux dimensions. Le réseau hexagonal	13
Figure I.8:	Exemples d'hélices dessinées à la surface des nanotubes	14
Figure I.9:	Nanotubes de carbone monofeuillets	15
Figure I.10:	Schéma d'un cristal de 7 nanotubes.....	16
Figure I.11:	Schéma représentant un réacteur de type arc électrique permettant la production de nanotubes de carbone	17
Figure I.12:	Micrographie TEM de nanotubes de carbone obtenus par arc électrique	17
Figure I.13:	Schéma représentant un réacteur de type ablation laser permettant la production de nanotubes de carbone	18
Figure I.14:	Micrographie MEB de nanotubes de carbone obtenus par ablation laser [GSILasers].....	18

Chapitre II : nanocomposites a matrice polymère

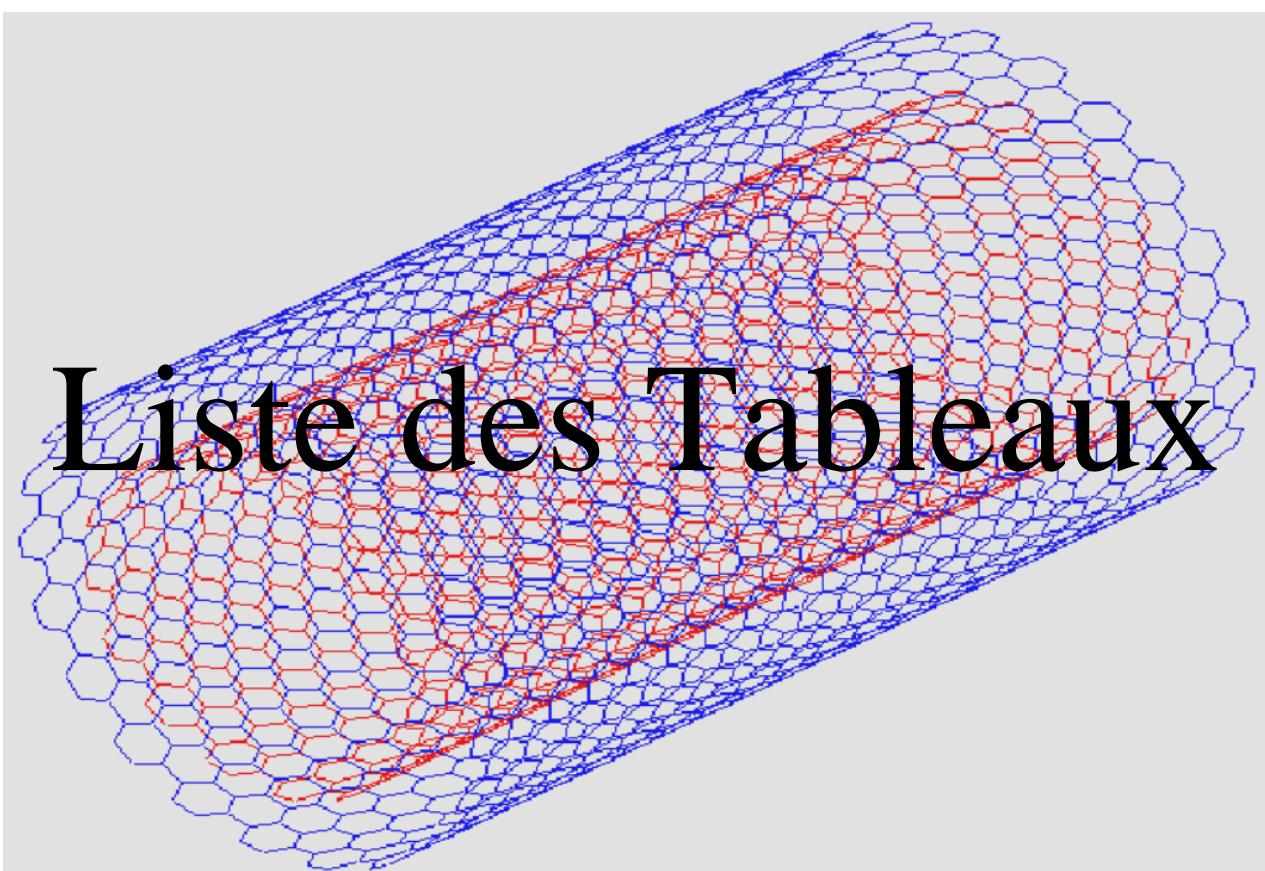
Figure II.1:	Les principaux groupes de polymères	27
Figure II.2:	a) Schématisation de la structure type d'une pelote statistique, b) Schématisation du repliement des chaînes dans un monocristal	28
Figure II.3:	Structure d'un polymère semi-cristallin	28
Figure II.4:	les différentes familles de matrices	33
Figure II.5:	Application des résines époxy	34
Figure II.6:	Evolution de la conductivité thermique dans un nanocomposite à matrice polyuréthane, avec des MWNTs modifiés par deux voies chimiques différentes	36
Figure II.7:	Photos montrant l'influence de la dispersion des CNTs par ultrasons. (a) CNTs dans l'éthanol avant passage aux ultrasons. (b) Après 1 heure aux ultrasons. (c) Image microscope optique d'une gouttelette de base + CNTs après 2 heures de dispersion. Des agrégats sont encore présents	40
Figure II.8:	Image SEM d'un faciès de rupture d'un nanocomposite epoxy-CNT chargé à 0,1 wt%. Sur l'image, les CNTs apparaissent sous forme de « fibres blanches» .	41
Figure II.9:	Tricylindre Exakt 80E (Source : Exakt Vertriebs GmbH, Allemagne)	41
Figure II.10:	Schéma du circuit d'un fluide dispersé par tricylindre (Source : IPAT, TU- Braunschweig, Allemagne)	42
Figure II.11:	Actions mécaniques exercées sur le fluide (Source : IPAT TU- Braunschweig, Allemagne)	42
Figure II.12:	Production mondiale (en tonnes) de nanocomposites polymères	43
Figure II.13:	Production mondiale (montant en millions de dollars) de nanocomposites polymères	44

Chapitre III : Formulation théorique sur la vibration libre d'un nanotube de carbone double couche situé dans une matrice polymère

Figure III.1: Vibration transversale d'une poutre élastique	47
Figure III.2: Cinématique d'Euler Bernoulli	48
Figure III.3: Le modèle du nanocomposite à matrice polymère et nano-renfort (nanotube de carbone)	51

Chapitre IV : Résultats et discussion

Figure IV .1: Relation entre le rapport de fréquence de DWCNT en fonction du paramètre Winkler pour des différents rapport L/d, type armchair ($k = 2$ et $e_0a = 2$ nm)...	60
Figure IV.2: Relation entre le rapport de fréquence de DWCNT en fonction du paramètre Winkler pour des différents rapports L/d, type zigzag ($k = 2$ et $e_0a = 2$ nm)	60
Figure IV.3: Relation entre le rapport de fréquence de DWCNT en fonction du paramètre Winkler pour des différents rapport L/d, type Chiral ($k = 2$ et $e_0a = 2$ nm)	61
Figure IV.4: Relation entre le rapport de fréquence de DWCNT en fonction du paramètre Winkler d'un NTC type armchair, chiral, zigzag, pour ($N = 2$, $L/d = 30$ et $e_0a = 2$ nm)	62
Figure IV .5: Effet du milieu élastique et du nombre de mode sur le rapport de vibration du nanotube de carbone Armchair (20,20) (25,25) où ($e_0a = 2$ nm , $L / d = 30$)	63
Figure IV.6: Effet du milieu élastique et du nombre de mode sur le rapport de vibration du nanotube de carbone chiral (16,8) (22,12) où ($e_0a = 2$ nm, $L / d = 30$)	63
Figure IV.7: Effet du milieu élastique et du nombre de mode sur le rapport de vibration du nanotube de carbone Zigzag (14,0)(23,0) où ($e_0a = 2$ nm , $L / d = 30$)	64



Liste des Tableaux

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre I : Généralité sur les nano-renforts

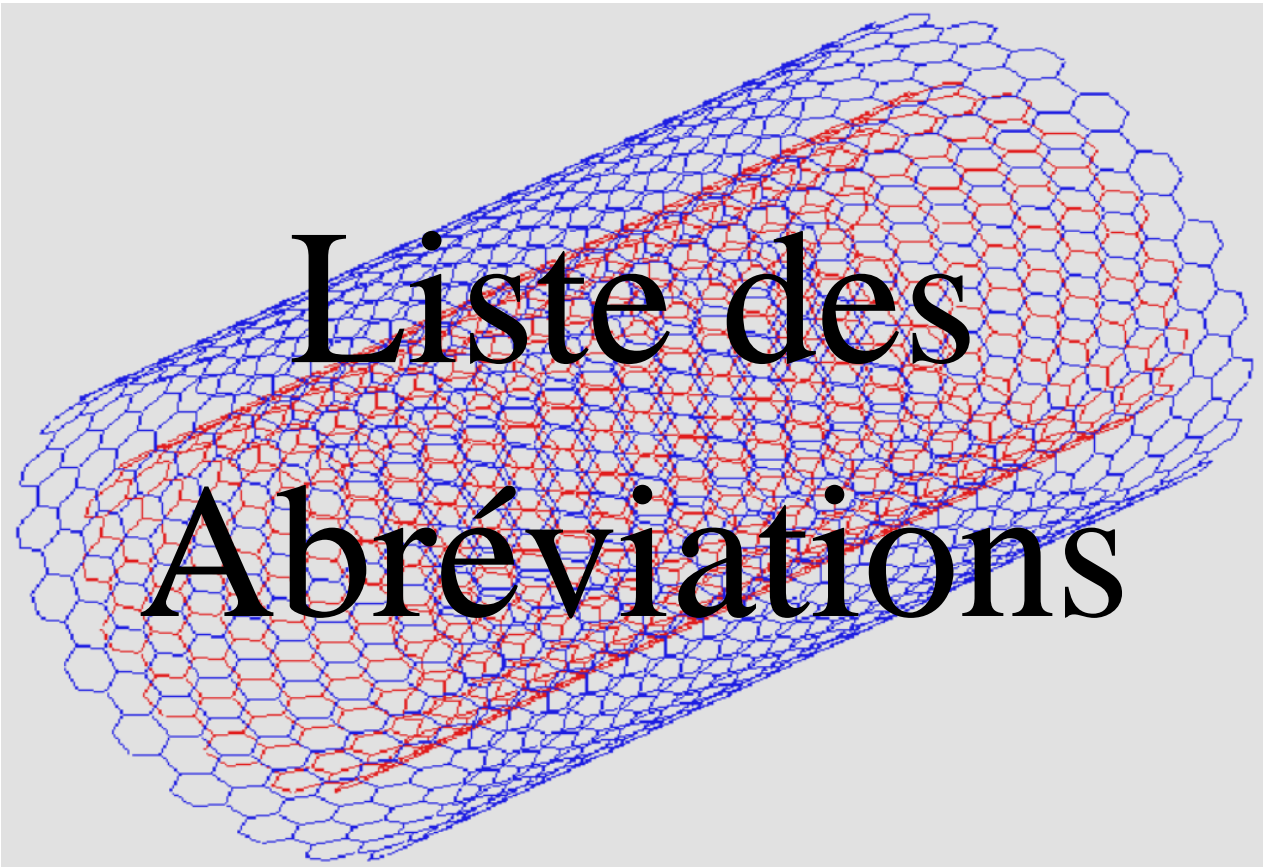
Tableau I.1:	Les trois méthodes de synthèse des NTC	16
Tableau I.2:	Quelques propriétés mécaniques des nanotubes de carbone	21

Chapitre II : Nanocomposites a matrice polymère

Tableau II.1:	Présente la structure chimique de quelques polymères	26
Tableau II.2:	Les domaines d'application des polymères	29
Tableau II.3:	Avantages et inconvénients de l'ajout de nanoparticules aux polymères	30
Tableau II.4:	Caractéristiques moyennes des matrices thermoplastiques (TP)	33
Tableau II.5:	Caractéristiques moyennes des matrices thermodurcissables (TD)	35
Tableau II.6:	Liste de quelques fournisseurs de nanocomposites	44

Chapitre IV : Résultats et discussion

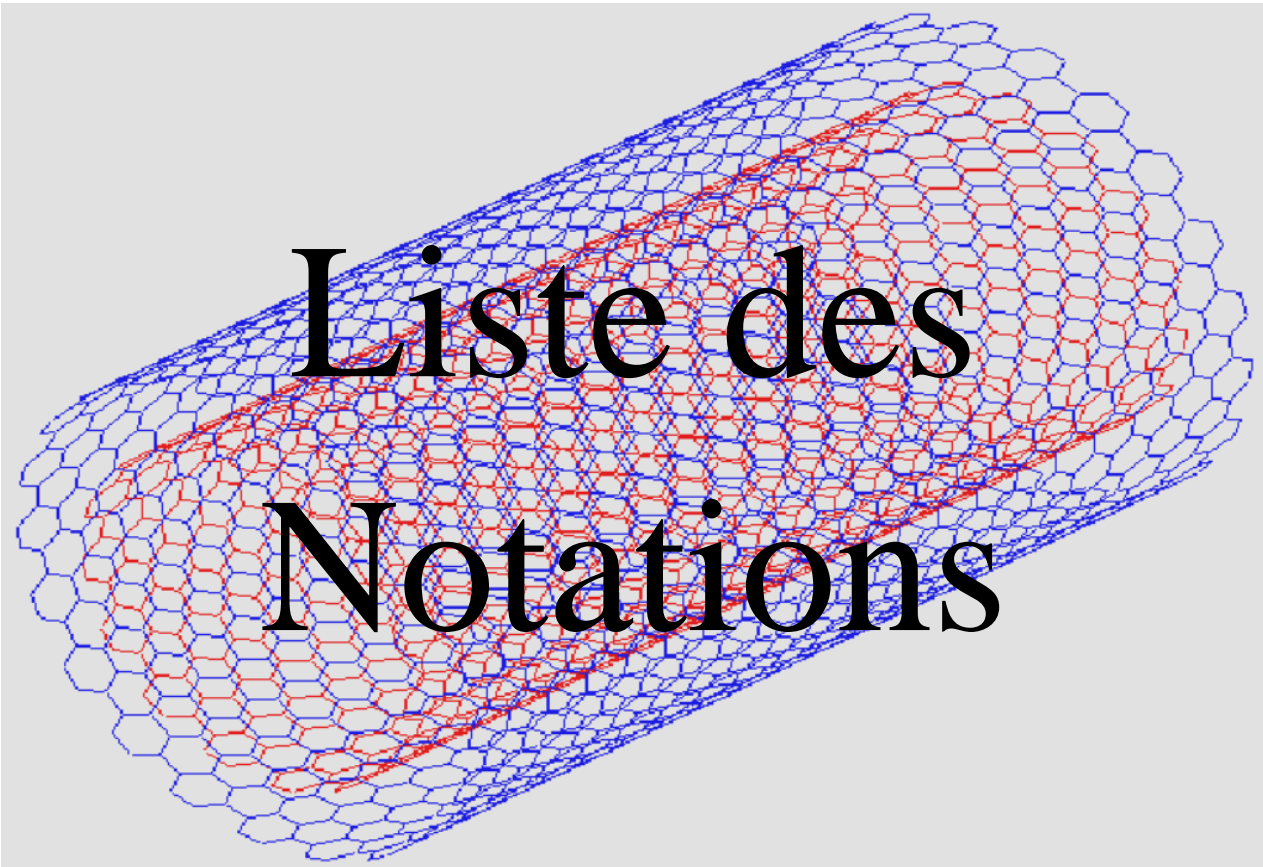
Tableau IV.1:	Liste des valeurs du module de Young des nanotubes de carbone mono et double couches pour différentes chiralités	58
Tableau IV.2:	Comparaison des rapports de fréquence (γ) des nanotubes de carbone double couche avec et sans milieu élastique	59
Tableau IV.3:	les valeurs du rapport de fréquence en fonction du module Winkler pour différents rapport (L/d) d'un nanotube de carbone double couche type armchair	65
Tableau IV.4:	les valeurs du rapport de fréquence en fonction du module Winkler pour différents rapport (L/d) d'un nanotube de carbone double couche type Chiral	65
Tableau IV.5:	les valeurs du rapport de fréquence en fonction du module Winkler pour différents rapport (L/d) d'un nanotube de carbone double couche type Zigzag	65
Tableau IV.6:	les valeurs du rapport de fréquence en fonction du nombre de mode (k) avec et sans milieu élastique pour un nanotube de carbone double couche type armchair	66
Tableau IV.7:	les valeurs du rapport de fréquence en fonction du nombre de mode (k) avec et sans milieu élastique pour un nanotube de carbone double couche type Chiral	66
Tableau IV.8:	les valeurs du rapport de fréquence en fonction du nombre de mode (k) avec et sans milieu élastique pour un nanotube de carbone double couche type Zigzag	66



Liste des Abréviations

LISTE DES ABREVIATIONS

<i>C-C :</i>	<i>La liaison carbone-carbone.</i>
<i>CPC :</i>	<i>composites et des polymères conducteurs.</i>
<i>CVD :</i>	<i>Chemical VaporDeposition</i>
<i>C60:</i>	<i>Fullerène C60</i>
<i>DWCNT:</i>	<i>Dable Wall Carbone NanoTube</i>
<i>HiPCo:</i>	<i>High Pressure dismutation of CO</i>
<i>HFCVD :</i>	<i>Hot Filament Chemical VaporDeposition</i>
<i>HP :</i>	<i>Haute performance</i>
<i>MD :</i>	<i>La dynamique moléculaire</i>
<i>MET :</i>	<i>Microscope électronique à transmission.</i>
<i>MMCs :</i>	<i>Metal-matrix composites</i>
<i>MWCNT :</i>	<i>Multi WallCarboneNanoTube</i>
<i>NTC :</i>	<i>Carbone NanoTube</i>
<i>OLEDs :</i>	<i>D'éclairage à diodes électroluminescentes organiques</i>
<i>PA :</i>	<i>Polyamide</i>
<i>PAI :</i>	<i>Polyamide-imide</i>
<i>PBT :</i>	<i>Butylénique</i>
<i>PC :</i>	<i>Polycarbonate</i>
<i>PE :</i>	<i>Polyéthylène</i>
<i>PEI :</i>	<i>Polyéther-imide</i>
<i>PEEK :</i>	<i>Polyéther-éther-cétone</i>
<i>PES :</i>	<i>Polyéther-sulfone</i>
<i>PET :</i>	<i>Polytéréphtalate éthylénique</i>
<i>PMMA :</i>	<i>Le polyméthacrylate de méthyle</i>
<i>POE :</i>	<i>Le polyoxyde d'éthylène</i>
<i>POM :</i>	<i>Polyoxyméthylène</i>
<i>PP :</i>	<i>Polypropylène</i>
<i>PP/PP-g-AM :</i>	<i>(polypropylène greffé anhydride maléique)/argile</i>
<i>PPS :</i>	<i>Phénylène</i>
<i>PS :</i>	<i>Le polystyrene</i>
<i>PSU :</i>	<i>Polysulfurés</i>
<i>PTFE :</i>	<i>Le polytétrafluoroéthylène</i>
<i>PUR :</i>	<i>Polyuréthane</i>
<i>PVC :</i>	<i>Le polychlorure de vinyle</i>
<i>SWCNT:</i>	<i>SingleWallCarboneNanoTube</i>
<i>TD :</i>	<i>Thermodurcissable.</i>
<i>TEM :</i>	<i>Microscopie électronique de transmission</i>
<i>TP :</i>	<i>Thermoplastique</i>

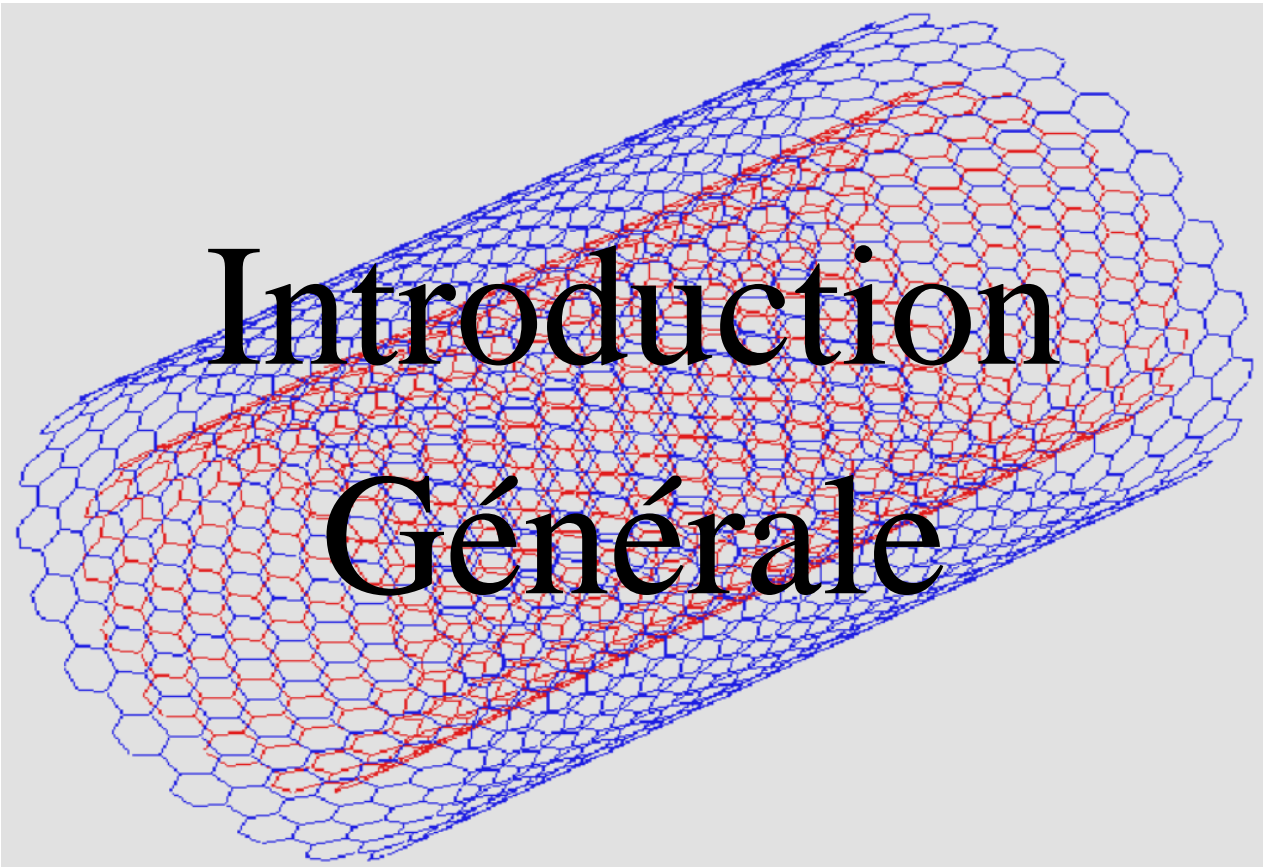


Liste des Notations

LISTE DES NOTATIONS

A :	<i>La surface de la section d'un nanotube</i>
\vec{a}_1, \vec{a}_2 :	<i>Les vecteurs de base du graphène.</i>
a et b :	<i>Type de liaison carbone-carbone</i>
α et β :	<i>Les l'angles d'un hexagone</i>
C :	<i>La constantede la variation d'angle</i>
\vec{ch} :	<i>Le vecteur chiral.</i>
dR_i :	<i>L'allongement de la liaison i.</i>
d_{in} :	<i>Le diamètre du nanotube interne.</i>
E :	<i>Le module de Young du nanotube dans un environnement déterminé</i>
δu :	<i>la variation virtuelle de l'énergie de déformation</i>
δv :	<i>la l'énergie de la force Van-der- waals entre la couche de nanotube de carbone</i>
δf :	<i>la variation virtuelle de l'énergie potentielle</i>
δk :	<i>la variation virtuelle de l'énergie cinétique</i>
$P(x)$:	<i>la force transversale distribuée selon l'axe x</i>
E_{MWNT} :	<i>Le module de Young du nanotube multicouche</i>
E_{SWNT} :	<i>Le module de Young du nanotube monocouche</i>
$e0a$:	<i>Le rapport de petite échelle</i>
$f(x)$:	<i>Une charge répartie appliquée par le milieu élastique</i>
h :	<i>L'espacement entre les couches d'un nanotube de carbone</i>
k_{win} :	<i>Le module d'élasticité du ressort</i>
k :	<i>Le nombre de mode</i>
k/c :	<i>paramètre du module winkler</i>
c :	<i>(c) est le coefficient d'interaction intertube</i>
L :	<i>La longueur du nanotube de carbone</i>
\bar{L} :	<i>longueur de la maille élémentaire</i>
L/d :	<i>Le rapport longueur/diamètre</i>
d :	<i>diamètre</i>
M :	<i>Le moment de flexion</i>
(n, m) :	<i>Un couple de nombres entiers qui définit la structure du nanotube</i>
\bar{N} :	<i>Le nombre d'atomes par maille.</i>
N' :	<i>Le nombre des hexagonales le long de la direction axiale du nanotube</i>
R :	<i>Le rayon du nanotube</i>
t :	<i>L'épaisseur de la couche d'un nanotube</i>
T :	<i>Le moment de torsion</i>
\bar{W}_1 :	<i>L'amplitude de déflexions des tubes intérieurs</i>
\bar{W}_2 :	<i>L'amplitude de déflexions des tubes externes</i>
\bar{W} :	<i>L'amplitude de déflexion du nanotube</i>
W :	<i>Le déplacement transversal</i>
X :	<i>L'axe des coordonnées axiales</i>
y :	<i>Coordonnée mesurée positive à mi-distance dans la direction transversale.</i>
ρ :	<i>La masse volumique.</i>
ε :	<i>La déformation axiale d'un nanotube de carbone</i>

σ :	<i>La contrainte axiale</i>
σ_{ij} et ε_{ij} :	<i>Les tenseurs des contraintes et déformations</i>
τ :	<i>Contrainte tangentielle</i>
T :	<i>La force de cisaillement.</i>
α :	<i>Le coefficient de dilatation thermique</i>
β :	<i>Le coefficient correcteur de cisaillement</i>
ε' :	<i>La déformation circonférentielle d'un nanotube de carbone</i>
φ :	<i>L'angle de torsion entre le plan b-b et plan a-b d'un hexagone</i>
θ :	<i>L'angle chiral</i>
γ :	<i>La déformation tangentielle</i>
ω_{NE} :	<i>La fréquence d'un nanotube de carbone monocouche basées sur le modèle nonlocal d'Euler-Bernoulli.</i>
ω_{LE} :	<i>La fréquence d'un nanotube de carbone monocouche basées sur le modèle local d'Euler-Bernoulli</i>
$f(z)$:	<i>la répartition de déplacement</i>
$u(x, z)$:	<i>le déplacement suivant x</i>
$w(x, z)$:	<i>le déplacement dans la direction de Z.</i>
$u_0(x)$ et $w_0(x)$:	<i>sont les composantes de déplacement</i>
$\varphi_0(x)$:	<i>est la rotation de la section</i>
ν :	<i>Le coefficient de poisson</i>
G_{xz} :	<i>le module de cisaillement transversal</i>
(d_{in}) :	<i>rayon du nanotube</i>
$(\overline{W}_1$ et $\overline{W}_2)$:	<i>sont les amplitudes de déflexions des tubes intérieurs et externes</i>
P_{12}, P_{21} :	<i>sont les pressions axiales de Van der Waals</i>
I :	<i>le moment d'inertie</i>
ω_1 et ω_2, ω_3 :	<i>La vitesse de rotation des rouleaux</i>



Introduction Générale

Introduction Générale

Les nanotechnologies sont aujourd'hui un phénomène de société au niveau mondial. Cette nouvelle discipline relève de défis aussi bien économiques que politiques car elle s'établit comme une science d'avenir, à l'interface entre plusieurs domaines scientifiques. Par conséquent, le développement de ces technologies suscite des intérêts industriels qui ne cessent de croître, mais aussi des interrogations environnementales et sanitaires. Diverses structures nanométriques sont apparues au cours des deux dernières décennies, parmi celles-ci on trouve principalement les nanofils, les nanoparticules et surtout les nanotubes de carbone (CNTs) [Bozlar 2009]

C'est dans ce cadre que sont apparus les nanotubes de carbone. Les nanotubes de carbone ont été découverts par hasard en 1991 par le japonais Sumio Iijima, en observant par microscopie électronique un sous-produit de synthèse de fullerènes (C₆₀) [Iijima 1991]. Depuis cette première observation, plusieurs méthodes de synthèse sont apparues. Les premiers nanotubes de carbone observés par S. Iijima ont été produits en créant un arc électrique entre deux électrodes de graphite auxquelles ont été ajoutés des catalyseurs métalliques [Iijima 1991]. Un dépôt de nanotubes de carbone se forme alors au niveau de la cathode. A l'heure actuelle, les nanotubes de carbone peuvent être synthétisés par ablation laser d'une cible de graphite à laquelle ont été ajoutés des catalyseurs métalliques [Thess 1996], par dépôt chimique en phase vapeur [Endo 1995], ou encore par une méthode appelée "HiPCO" (High pressure decomposition of Pentacarbonyl under a flow of Carbon monOxyde) [Nikolaev 1999].

L'utilisation des NTC dans les matériaux permet d'obtenir des nouveaux composites (nanocomposites), dans lesquels les charges (NTC) sont organisées à l'échelle du nanomètre. Ces composites présentent un grand intérêt dans différents domaines : renfort mécanique, application photovoltaïque, matériau conducteur, Néanmoins, l'utilisation de NTC dans les composites se heurte à un problème majeur à savoir l'agglomération spontanée des NTC entre eux, ce qui limite leurs propriétés potentielles au sein du matériau. [Semaan 2010].

Les propriétés des nanocomposites dépendent de la concentration et de l'état de dispersion des nanocharges dans la matrice. Par exemple la mesure de l'état de dispersion des nanotubes de carbone dans la matrice polymère est un autre enjeu majeur pour l'avenir des nanocomposites. Il n'existe aujourd'hui aucune méthode directe permettant de déterminer l'état de dispersion des nanotubes dans la matrice. Certes, les microscopes électroniques actuels permettent d'avoir des vues très précises des nanocomposites. Du fait de leur légèreté, propriétés élastiques, thermiques

ou encore la facilité de mise en oeuvre, les polymères ont été utilisés dans les nanocomposites comme matrice. [Zidour 2012].

L'analyse des vibrations linéaires ou non linéaires est une thématique actuelle importante, tant d'un point de vue académique qu'industrielle et qui touche de nombreux domaines, tels que l'aéronautique, le génie civil, les transports, l'acoustique musicale ou encore le génie nucléaire. Pour ces vibrations, la gamme de techniques ou de logiciels dédiés à l'étude expérimentale ou numérique est très large et permet de traiter un grand nombre de problèmes de structures. La vibration et la stabilité des structures situées dans les fondations élastiques ont été largement adoptée par plusieurs recherches pour modéliser divers problèmes constructifs pendant les décennies passées. Actuellement, pour décrire les interactions dans les matériaux composites entre le renfort et la matrice, les scientifiques ont proposé de divers genres de modèles de base. Le modèle le plus simple concernant la base élastique est le modèle de Winkler, qui considère la base comme une série de ressorts séparés sans effets d'accouplement. Ceci a été amélioré plus tard par Pasternak qui a tenu compte des interactions entre les ressorts séparés dans le modèle de Winkler en présentant un nouveau paramètre dépendant.

Le but de ce travail est d'analyser le comportement vibratoire libre d'un nanotube de carbone double couche (DWCNT) dans un milieu élastique (matrice polymère), pour cela on a développé le modèle élastique nonlocal de la poutre Euler-Bernoulli sur la base de la théorie élastique nonlocal. Dans le présent travail, les modules de Young utilisés dans cette étude de trois types de nanotubes monocouche de carbone double couche (DWCNT), armchair, zigzag et chiral, sont calculés par Bao WenXing et al [Bao 2004]. Différents paramètres qui influent sur les vibrations ont été utilisés comme le rapport paramètre Winkler (k_w/c), le nombre de mode (k), le coefficient de Winkler, la chiralité du nanotube (n, m).


Ce travail est composé de quatre chapitres : Dans le premier chapitre, nous décrirons des généralités sur les nano renforts, les différentes classifications, différents types de nanotubes de carbone en détaillant leurs propriétés et les différentes techniques de synthèse tel que la méthode d'ablation laser, l'arc électrique, dépôt chimique en phase vapeur et la méthode dite (HiPCo), en nous attachant à exposer les avantages et les inconvénients de chacun d'entre eux. De nombreuses applications et défauts seront ensuite présentés.

Le second chapitre présentera les différents types de matrices existants ainsi leur classification et propriétés. Plus particulièrement on s'intéressera aux nanocomposite à matrice polymère et à

renforts de (NTC). Ensuite, nous traitons particulièrement la dispersion des renforts dans la matrice polymère et la production mondiale des nanocomposites à base (polymère / NTC).

Dans le troisième chapitre, nous présenterons le développement mathématique du modèle élastique nonlocal de la poutre Euler-Bernoulli. En suite nous utilisons différents paramètres peuvent influencer la vibration libre d'un nanotube double couche (DWCNT) dans un milieu élastique (matrice polymère)

Le dernier chapitre sera consacré aux résultats et discussions du présent modèle. Différents paramètres qui influent sur les vibrations ont été utilisés comme le rapport de longueur / diamètre, paramètre Winkler (k_{win} / c) et nombre de mode (k) et la chiralité du nanotube (n) sur les rapports de fréquence (χ).



Chapitre I

Généralité Sur Les Nano-Renforts

I.1 introduction

Il existe deux grandes familles de nano-charges, les nano-charges organiques et les nonorganiques. Les nano-charges à base organique sont multiples comme les nanotubes de carbones ou les fullerènes qui sont reconnues pour leurs impressionnantes propriétés mécaniques, électriques ou encore pour leurs propriétés magnétiques. Concernant les nano-charges inorganiques, on peut citer des exemples comme les nano-argiles ou les nano-silice cependant les plus utilisées actuellement sont les nano-argiles comme le talk ou la montmorillonite. Ce succès vient du bon compromis qu'ils offrent entre un coût très faible (matériau très abondant dans la nature), une facilité d'utilisation et la propriété d'être biodégradable. Malheureusement leurs propriétés hydrophiles rend leur association avec la résine plus difficile d'où la nécessité d'intervenir pour les adapter aux résines organiques [Bouchaar 2011].

Les nano-renforts sont dispersées dans une matrice polymère sous forme de poudres ou nano-fibres, destinées à modifier de manière sensible les propriétés mécaniques, électriques ou thermiques, d'améliorer l'aspect de surface, et éventuellement, à diminuer le prix de revient du produit final. Elles varient beaucoup selon leur prix, leur composition et leurs caractéristiques physiques et chimiques.

Dans notre cas, nous allons utiliser les CNTs comme renforts dans une matrice polymère. On parlera donc de nanocomposites à base de nanotube de carbone

I.2 Les nano-charges :

Une nano-charge est un renfort qui possède au moins une dimension de l'ordre nanométrique. Parmi les plus connues on cite : les nanotubes de Carbone, le fullerène, les nano-argiles ou encore les poudres métalliques. Tous ces éléments (nano-charges) représentent les ingrédients clefs des matériaux du futur. Ils permettent même sous de faibles taux de charges d'améliorer les propriétés des résines et peut se présenter sous forme de particules ou de nano-fibres. [Kaci 2012].

I.3 Classification de nano-charge ou nano-renfort :

En général, il est couramment admis que le classement des nanocomposites se fait selon le facteur de forme de la charge incorporée (rapport entre la longueur et l'épaisseur ou le diamètre). Dans la définition admise des nanocomposites les renforts doivent avoir au moins une de leurs dimensions morphologiques inférieure à 100 nm et peuvent être classés en fonction de leur géométrie (figure I.1) ou nature. On trouve alors trois classifications selon leur géométrie [Marquis 2011].

I.3.1 Classifications selon leur géométrie

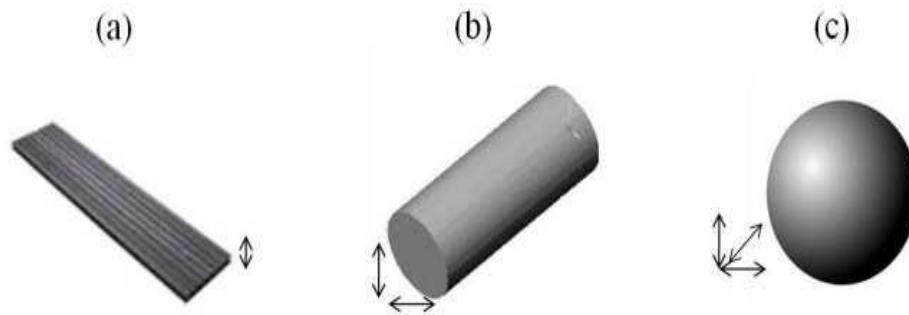


Figure I.1: Classification des nanocomposites selon la géométrie du renfort.

I.3.1.1 Renforts de types 3D :

Ce sont des renforts dont les trois dimensions sont de l'ordre du nanomètre. On a alors affaire à des nanoparticules isodimensionnelles telles que des billes de silice nanométriques (obtenues par voie sol-gel in situ ou par polymérisation directement depuis la surface de la charge). Exemple : la silice souvent utilisée dans les silicones, le noir de carbone utilisé comme renfort dans les pneus [Fina 2006]

I.3.1.2 Renforts de type 2D :

Deux dimensions sont de taille nanométrique. La charge se présente donc sous forme de tube (nanotubes de carbone) [Peeterbroeck 2004] ou sous forme de fibre (silicates aciculaires : la sépiolite) [Baziz 2010].

I.3.1.3 Renforts de type 1D :

Dans ce cas, une seule dimension est de l'ordre du nanomètre ; les charges se présentent sous forme de plans d'épaisseur de l'ordre du nanomètre et de dimensions latérales allant de quelques dizaines à plusieurs centaines de nanomètres. Ces charges plaquettaires peuvent être aussi bien des argiles naturelles (par exemple : montmorillonite) ou synthétiques (par exemple : laponite) que des phosphates de métaux de transition (phosphate de zirconium Zr (HPO₄)). Les nanocomposites dans ce cas sont obtenus par intercalation du polymère dans les galeries situées entre les plans des feuillets [Abdelli 2008].

I.3.2 Classifications selon leur nature :

I.3.2.1 Noir de carbone

Actuellement, le noir de carbone est la particule conductrice la plus utilisée dans l'élaboration des composites et des polymères conducteurs (CPC), en raison de son prix de revient relativement faible, et de sa faible densité. Le noir de carbone se présente sous la forme d'une poudre constituée de particules. A l'échelle nanométrique, les particules de noir de carbone sont des masses sphéroïdales constituées par des atomes de carbone ayant une organisation plus ou moins graphitique (Figure I.2).

Ces particules élémentaires ont des tailles de quelques dizaines de nanomètres. Elles sont liées entre elles par des liaisons covalentes et s'organisent en clusters pour former des entités tridimensionnelles complexes d'une centaine de nanomètres appelées agrégats. A leur tour, ces agrégats s'assemblent en amas par l'action des forces attractives du type Van der Waals pour former des agglomérats dont la taille peut atteindre plusieurs centaines de microns [Hassar 2013]



Figure I.2: Vue en coupe d'une particule de noir de carbone [Hassar 2013]

Il existe de nombreuses qualités de noir de carbone, en fonction des matières premières utilisées ainsi que des conditions de combustion et de décomposition thermique [Environnement Canada 2011]:

- **Le noir de fourneau**, obtenu par combustion incomplète de gaz naturel ou de résidus pétroliers lourds, est la forme la plus commercialisée (95 %) ;
- **Le noir d'acétylène**, obtenu par craquage de l'acétylène { des températures de plus de 2000 °C, est un des noirs de carbone les plus purs, il possède un caractère conducteur marqué, et il présente une très forte agrégation ;
- **Le noir de fumée**, obtenu par combustion incomplète d'hydrocarbures de goudron, possède des qualités exceptionnelles de renforcement des pneumatiques en caoutchouc ;
- **Le noir thermique**, obtenu par chauffage d'une chambre réfractaire suivi d'une injection de gaz naturel qui génère la formation de carbone et d'hydrogène. Il présente les particules les moins fines (de 150 à 500 nm) et la surface spécifique la plus faible (de 6 à 15 m²/g) ;
- **Le noir tunnel**, produit par combustion incomplète de gaz naturel vers la fin du 19^{ème} siècle, n'est pratiquement plus fabriqué actuellement. C'était la forme la plus commercialisée au début du 20^{ème} pour le caoutchouc et les pigments (sa production est actuellement interrompue sauf en Allemagne), Ses particularités : granulométrie très fine (inférieure {30nm), faible degré d'agrégation, taux élevé de substances volatiles (environ 5 %).

I.3.2.2 Les poudres métalliques

Les poudres métalliques (argent, nickel, cuivre, aluminium) généralement utilisés pour améliorer les caractéristiques de conductivité de composites. Elles présentent un faible facteur de forme et donc nécessitent de grandes concentrations pour obtenir un réseau conducteur.

Les composites contenant des particules métalliques dans leur composition, sont élaborés dans l'objectif d'obtenir un niveau de conductivité maximal.

Les charges métalliques possèdent un coefficient de dilatation thermique élevé et s'oxydent facilement, du fait, de leur énergie de surface très élevée. Ces charges vieillissent donc très mal dans un environnement oxydant, elles présentent une densité très grande comparativement avec la poudre de noir de carbone et un coût économique très élevé, ce sont les raisons qui restreignent leurs utilisations. [Hassar 2013]

I.3.2.3 Feuillet Argile

L'argile la plus étudiée dans l'industrie de la recherche est la montmorillonite (MMT) [Brigatti 2006]. De par sa structure et sa composition chimique, elle est celui ayant le plus de pouvoir renforçant [Uddin 2008]. Cette argile a été impliquée dans la synthèse prébiotique de biomolécules et des différentes sources de la vie sur terre. Les argiles sont également devenues indispensables à la vie moderne [Gul 2016]. Elles ont été connues et utilisées par les humains depuis l'antiquité. Elle est le matériau de base de nombreux types de céramiques, telles que la porcelaine, des briques, des tuiles et des appareils sanitaires, ainsi qu'ils sont un des constituants essentiels des matières plastiques, les peintures, le papier, le caoutchouc et les produits cosmétiques. L'argile est non polluante et peut être aussi utilisée en tant qu'agent d'élimination de polluant [Bergaya 2006].

Ainsi, le potentiel de certaines argiles à disperser sous forme de particules unitaires d'une taille nanométrique dans une phase de polymère, formant des matériaux nanocomposites ayant des propriétés supérieures est d'une grande importance pour le futur proche [Bergaya 2013]- [Brigatti 2006]- [Gul 2016]. La diversité des structures et propriétés des argiles et des minéraux argileux et de leurs larges applications rendent difficile la compilation d'un texte de référence complet sur la science de l'argile [Bergaya 2013].

Les minéraux argileux sont classés en différentes catégories dans la littérature. Ces classifications sont basées sur leur origine et leur structure chimique [Obaje 2013]. Cette classification est principalement due à la variation de leur structure en couches semblable à une feuille. [Boussaboun 2016]

I.3.2.4 Le graphène

La nanotechnologie ouvre des nouvelles frontières en science des matériaux et de l'ingénierie pour répondre aux besoins de l'humanité en créant des nouveaux matériaux, en particulier des

nanomatériaux de carbone. Après avoir que Geim et Novoselov ait eut un prix Nobel pour leurs travaux sur le graphène, des efforts considérables ont été faits pour exploiter ce matériau dans des diverses application [Liu 2012].

Le graphène est constitué d'une seule couche d'atomes de carbones. En termes simples, le graphène est une mince couche de carbone pur. Il s'agit d'une seule couche d'atomes de carbone étroitement liée qui sont liées ensemble dans un treillis en nid d'abeille hexagonal. En termes plus complexes, il s'agit d'une allotropie de carbone dans la structure d'un plan d'atomes liés sp^2 avec une longueur de liaison moléculaire de 0,142 nm. Ainsi, les couches de graphène empilées les unes sur les autres forment du graphite, avec un espacement inter planaire de 0,335 nm [Garaj 2010]. Dans ce sens, des développements nouveaux sont en cours de réalisation, ayant comme objectif d'atteindre une production économique et de haute qualité. [Boussaboun 2016]

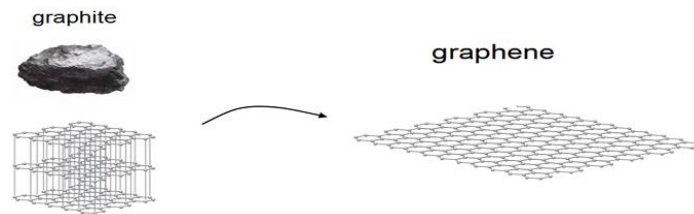


Figure I.3 : Graphène à partir du graphite [Boussaboun 2016]

I.3.2.5 Nanofibres de carbone (Nanotubes de carbone)

Six années après la découverte des fullerènes par Harold Kroto et al [Kroto 1985], les nanotubes de carbone ont été révélés par Sumio Iijima en 1991 [Iijima 1991] qui les a identifiés par microscopie électronique dans un sous-produit de synthèse des fullerènes. Les nanotubes de carbone (NTC) ressemblent à des feuillets de graphène enroulés sur eux-mêmes pour former deux familles de nanotubes, les monoparois ou monofeuillets (en anglais Single Wall Carbon Nanotubes, SWNT) constitués d'un seul feuillet de graphène et les multiparois ou multifeuillets (en anglais Multi Wall Carbon Nanotubes, MWNT) constitués de plusieurs feuillets de graphène emboîtés les uns dans les autres ou bien d'un seul feuillet de graphène enroulé plusieurs fois sur lui-même.

Les feuillets de graphène peuvent s'enrouler de différentes manières. L'hélicité des nanotubes va donc différer, conduisant ainsi à différentes structures atomiques des nanotubes de carbone : ziz-zag, armchair ou chiral.

Il existe plusieurs méthodes de production de nanotubes de carbone mono ou multiparois.

Beaucoup d'entre elles sont basées sur la sublimation du carbone sous atmosphère inerte telles que la synthèse par arc électrique ou par ablation laser. Mais les méthodes de production par voie chimique prennent aujourd'hui de plus en plus d'importance. Les différentes techniques et conditions de production de NTC, ainsi que leurs différentes formes, impliquent des propriétés très variées. [Hassar 2013]

I.3.2.6 Les nanofibrilles de cellulose

La cellulose native se présente, dans le monde végétal, sous forme de nanofibrilles semi-cristallines. L'assemblage des parties cristallines de la cellulose au sein des nanofibrilles fait depuis longtemps l'objet de controverses. Les zones cristallines sont reliées dans la longueur par des zones amorphes responsables du clivage des nanofibrilles en nanocristaux plus courts (les whiskers de cellulose présentée précédemment) lors de leur hydrolyse acide [Favier 1995]. L'essentiel de la phase amorphe de la nanofibrille de cellulose a cependant pour origine les chaînes de surface, dites para-cristallines. Le taux de phase amorphe est d'autant plus grand que les nanofibrilles sont fines. La largeur des nanofibrilles peut varier de 20 - 30 Å dans les parois des cellules végétales, à 300 Å chez certaines algues. Toutefois, une distribution en largeur existe au sein d'un même substrat [Dinand 1997]. Leur longueur (plusieurs micromètres) reste cependant toujours beaucoup plus importante que leur largeur. La forme de la section des nanofibrilles est aussi variable suivant leur origine ; alors que les nanofibrilles de certaines algues ont des sections carrées, celles de tuniciers sont plutôt de forme parallélépipédique. [Florent 2005]

La cellulose fibrillaire n'étant pas purement cristalline et possédant des défauts de structure, ses propriétés mécaniques intrinsèques sont inférieures à celles du monocristal de cellulose. Récemment, Eichhorn et Young ont mesuré le module d'Young de différentes fibrilles de cellulose en suivant le décalage du pic de la cellulose en spectroscopie Raman au cours de sa déformation [Eichhorn 2001a]. Un module longitudinal de 25 GPa est mesuré pour des nanofibrilles faiblement cristalline (48%) ; pour des fibres de lin ayant un taux de cristallinité plus élevé (autour de 64%) la même technique donne un module de 36 GPa [Eichhorn 2001b].

Dans ce type de matériaux cellulosiques, les caractéristiques de la cellulose qui les constituent (forme, taille, cristallinité...) ainsi que la force des liaisons entre fibres sont des paramètres qui vont évidemment fortement conditionner les propriétés mécaniques du matériau. Cependant, la tortuosité et le degré d'enchevêtrement (nombre de contacts entre fibrilles) de telles structures semblent aussi jouer un rôle sur les propriétés mécaniques. Ces derniers paramètres ne sont toutefois que très rarement discutés dans les différentes études présentées.

Ses bonnes propriétés mécaniques associées à son faible coût, sa biodégradabilité et sa densité relativement peu élevée ($d=1.58$) font de la cellulose fibrillaire une nouvelle alternative comme renfort dans la préparation de matériaux composites. Cependant, très peu d'études existent portant sur des matériaux nanocomposites constitués d'une matrice polymère dans laquelle est dispersée de la cellulose à l'état nanofibrillaire (on peut citer l'article de Dufresne et Vignon [Fresne 1998] sur des nanofibrilles dispersées dans une matrice d'amidon plastifié). La plus grande partie des travaux portant sur les composites à renfort cellulosique utilisent en fait des fibres

de cellulose de taille micro- voire millimétrique [Nabi 1999]. Ces fibres naturelles présentent plusieurs inconvénients comparées à la cellulose nanofibrillaire, elles possèdent en particulier plus de défauts structuraux qui vont éloigner d'autant plus leur module intrinsèque de celui du cristal de cellulose. Il est aussi difficile d'obtenir un bon niveau de renforcement mécanique pour de faibles fractions volumiques de fibres ; en effet, la création de contacts entre fibres (et donc la possibilité d'interactions fortes entre fibres) est favorisée par la faible taille des fibres. [Florent 2005]

I.4 Nanotubes de carbone(CNTS) :

I.4 .1 Historique:

Les nanotubes de carbone sont l'un des quatre états allotropiques connus du carbone. Ce sont des tubes jusqu'à mille fois plus longs que larges, d'un diamètre de l'ordre du nanomètre. Ils ont de quelques microns à quelques dizaines de microns de longueur. Ces matériaux sont les premiers produits industriels issus de la nanotechnologie et ils sont souvent présentés comme le matériau miracle du XXI^{ème} siècle.

En 2004, plus de deux milles articles scientifiques ont été publiés à leur propos [Diana 2007], et aujourd'hui encore, il ne se passe guère de semaine sans que les revues scientifiques les plus prestigieuses n'ajoutent à cette liste une floraison remarquable pour un domaine aussi jeune.

Jusqu'en 1985, les seules formes cristallines connues du carbone étaient le graphite et le diamant. En 1985, R.E.Smalley et al [Liu 1986] ont découvert une nouvelle forme de carbone, la molécule de fullerène C60 qui leur valut le prix Nobel de chimie en 1996. L'histoire des nanotubes de carbone est réellement amorcée par la découverte du fullerène C60. En 1991, Iijima [Iijima 1991] met en évidence l'existence d'un nouvel état solide carboné en relation avec le fullerène, en observant des structures tubulaires par microscopie électronique dans des fibres de carbone qu'il nomme nanotubes de carbone, produits secondaires de la formation de fullerènes par la méthode à arc électrique. Iijima était la première personne à identifier les nanotubes de carbone comme une nouvelle forme allotropique du carbone. Deux ans plus tard, les équipes d'Iijima [Iijima 1993] et de Bethune [Bethune 1993] publient successivement la découverte de l'existence des nanotubes de carbone mono-parois SWCNTs. Depuis, un intense effort de recherche a été entreprise pour améliorer notre connaissance des NTCs.

Mais des travaux antérieurs ont déjà publié des structures de nanotubes de carbone sans pour autant pouvoir les définir [Editorial 2006]. D'ailleurs, en 1952, Radushkevich et Lukyanovich ont publié dans un journal russe des images de nanotubes de carbone d'environ 50 nanomètres de diamètre [Radushkevich 1952].

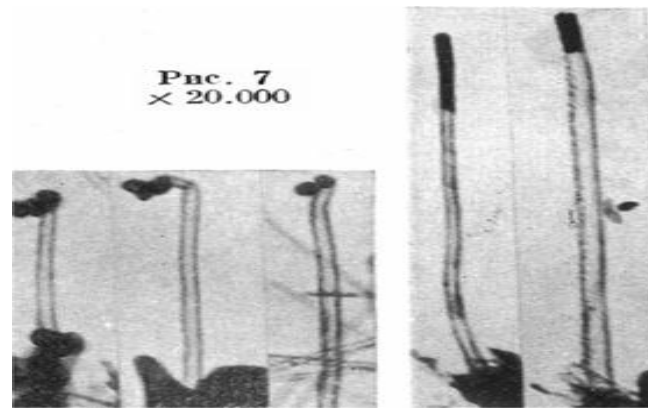


Figure I.4 : Images MET de nanotubes de carbone, publiées en 1952.

Plus tard, en 1958, Hillert et Lange ont noté la formation de filaments graphitiques ayant une texture concentrique déterminée par diffraction d'électrons [Hillert 1958]. En 1976, un article d'Oberlin et Endo montre des fibres de carbone creuses de taille nanométrique obtenues par CVD [Oberlin 1976]. Ils montrent aussi, par une image au microscope électronique à transmission (MET), un nanotube constitué d'un seul feuillet de graphène

En outre, en 1979, John Abrahamson décrit les nanotubes de carbone comme des fibres de carbone produites sur une anode de carbone après formation d'un arc électrique [Abrahamson 1973].

En 1982, un groupe de scientifiques soviétiques [Nesterenko 1982] publia des résultats de la caractérisation chimique et structurale de nanoparticules de carbone produites par dis mutation thermo catalytique de monoxyde de carbone. En utilisant des images MET et aux rayons X, les auteurs suggèrent que leurs cristaux tubulaires multicouches de carbone ont été formés par enroulement de couches de graphène en cylindres. [Bensattalah 2016].

I.4.2 types de nanotubes de carbone:

Les nanotubes de carbone (NTC) ont été découverts la première fois en 1960 par Roger Bacon. Et ont été notés la première fois et entièrement caractérisés en 1991 par Sumio Iijima. [Kurahatti 2010].

En générale trois types de nanotubes de carbone peuvent être considéré

- ✓ Nanotubes de carbones mono feuillets, formés par un plan de graphène roulé sur lui-même et fermés à leurs extrémités par deux demi-fullerènes présentent un diamètre entre 1 et 2 nm.
- ✓ Nanotubes de carbones doubles feuillets, formés par deux plans de graphène concentriques et présentent un diamètre entre 2 et 4 nm.
- ✓ Nanotubes de carbone multi feuillets, où plusieurs plans de graphène sont enroulés concentriquement, les extrémités des tubes ayant une structure plus complexe et présentent un diamètre entre 4 et 150 nm. [Marquis 2011]

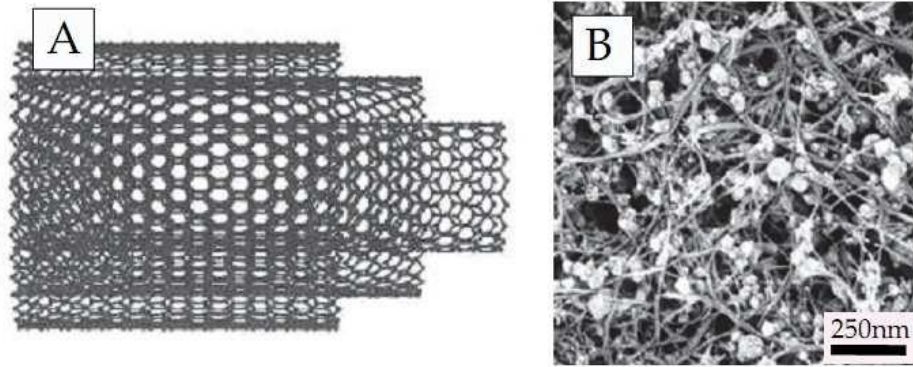


Figure I.5 : Nanotube du carbone. A) Schématisation de nanotube du carbone multicouche, B) Image par MEB de nanotubes de carbone [Marquis 2011]

I.4 .2.1 Nanotubes multifeuillets (ou multiparois) :

La découverte des fullerènes en 1985 créa un véritable engouement pour la recherche et la caractérisation de nouvelles nanostructures carbonées. Les techniques de caractérisation, et notamment la microscopie électronique, permirent à Sumio Iijima de mettre en évidence en 1991 [Iijima 1991] dans le produit d'évaporation du graphite par arc électrique, des nanostructures graphitiques unidimensionnelles, baptisées nanotubes multifeuillets (Multi-Walled Carbon NanoTubes, MWCNTs).

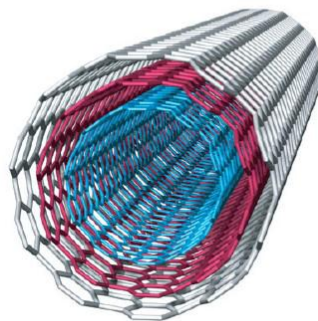


Figure I.6 : Structure schématique d'un MWNT

Ces nanotubes multifeuillets sont constitués d'un arrangement concentrique de feuilles de graphène, repliées sur elles-mêmes de manière à former des cylindres (figure I.6). Cette structure est communément appelée poupée russe, par analogie avec le jeu de poupées qui s'emboîtent les unes dans les autres. Le diamètre du plus petit tube interne détermine la taille du canal central du nanotube. Le diamètre interne d'un nanotube multifeuillet est de l'ordre de deux nanomètres, tandis que le diamètre externe est de l'ordre d'une vingtaine de nanomètres. Cependant, les diamètres des nanotubes multifeuillets peuvent aller jusqu'à la centaine de nanomètres de diamètre. La façon dont les différentes couches graphitiques des nanotubes multifeuillets s'empilent est a priori aléatoire. Il n'a pas été mis en évidence un empilement selon des règles préférentielles entre les différents

feuillet. La distance moyenne inter-feuillets est de 0,344 nm, ce qui rapproche sa structure de celle du graphite turbostratique [Kaci 2012]..

La structure des nanotubes multifeuillets de type poupée russe décrite précédemment est communément admise, mais ce n'est pas la seule structure possible. Ainsi, certaines études expérimentales [Zhou 1994] laissent envisager que les nanotubes multifeuillets pourraient avoir une structure de type rouleau de parchemin. D'autres études [Amelinckx 1995] suggèrent, surtout dans le cas des gros nanotubes, que les deux types de structure coexistent au sein des tubes multifeuillets, les tubes de petit diamètre, au centre, présentant une structure de type poupée russe, tandis que les tubes extérieurs possèdent une structure plus défectueuse de type rouleau de parchemin.

Enfin, une étude postérieure [Ruland 2003] montre que la structure de type poupée russe est la plus fréquemment rencontrée, les nanotubes ne croissant selon le type rouleau de parchemin que dans des conditions particulières [Kaci 2012]..

I.4.2.2 Les nanotubes de carbones monofeuillets (SingleWall NanoTubes, SWNT) :

Les nanotubes de carbones monofeuillets ont été découverts en parallèle par Béthune [Bethune 1993] et Iijima [Iijima 1993] en 1993.

Un nanotube monofeuillet est une feuille de graphène enroulée sur elle-même, de manière à former un cylindre unique. Le nano-objet obtenu est alors unidimensionnel. Les atomes de carbone restent dans un état d'hybridation sp^2 . Le nanotube idéal ainsi formé présente deux extrémités, qui peuvent être fermées par deux dômes, comme des demi-fullerènes, mais pouvant comporter des défauts dans le cas d'un nanotube réel. L'enroulement de la feuille de graphène va définir la structure et les propriétés du nanotube formé.

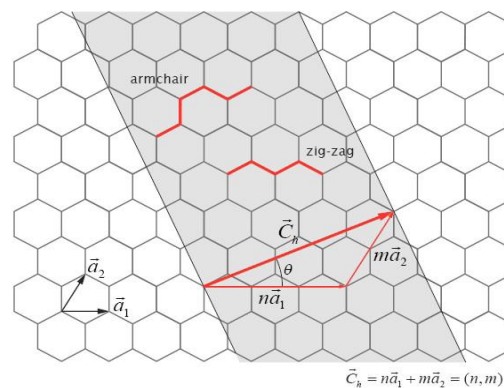


Figure I.7 : Structure d'un plan de graphène en deux dimensions. Le réseau hexagonal est décrit à partir des deux vecteurs de base \vec{a}_1 et \vec{a}_2 .

Une feuille de graphène est un pavage hexagonal à deux dimensions d'atomes de carbone de côté $a_{C-C} = 0.142\text{nm}$ (cf. figure I.9). Ce réseau hexagonal est défini par la base (\vec{a}_1, \vec{a}_2) . On note

$$a = \|\vec{a}_1\| = \|\vec{a}_2\| = \sqrt{3}a_{C-C} = 0.246\text{ nm}$$

La feuille de graphène possède deux atomes par maille. Le nanotube est obtenu en repliant la feuille de graphène de façon à faire coïncider deux sites cristallographiques équivalents reliés par le vecteur chiral \vec{C}_h .

Le vecteur chiral \vec{C}_h est une combinaison linéaire des vecteurs de base du graphène \vec{a}_1 et \vec{a}_2 :

$$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \quad (1.1)$$

Où (n, m) est un couple de nombres entiers. Ce couple (n, m) définit entièrement la structure du nanotube.

Il existe deux bases possibles pour définir des coordonnées sur un plan hexagonal comme le graphène. L'angle entre les vecteurs de base \vec{a}_1 et \vec{a}_2 peut être de 60° ou de 120° . Hamada ^[Hamada 1992] a utilisé une base de 120° pour définir les coordonnées des nanotubes, tandis que Dunlap ^[Dunlap 1992] a utilisé une base de 60° . La notation à deux indices retenus aujourd'hui utilise la base de 60° de Dunlap, mais est appelée, abusivement, relation de Hamada.

L'angle θ entre \vec{C}_h et le vecteur de base \vec{a}_1 est appelé angle chiral. Les nanotubes se divisent en deux familles : les nanotubes chiraux et les nanotubes non chiraux. Les nanotubes non chiraux possèdent une symétrie miroir, ce qui n'est pas le cas des nanotubes chiraux. Les hexagones dessinent une hélice sur la surface du nanotube.

Les nanotubes peuvent être classés selon leur hélicité. Il existe trois hélicités différentes :

$\theta = 0^\circ$ ($n=0$ ou $m=0$) : le nanotube est non chiral, de type zigzag ;

$\theta = 30^\circ$ ($n=m$) : le nanotube est non chiral, de type chaise ;

$\theta = 0^\circ$ et $\theta = 30^\circ$ (n, m) : le nanotube est chiral.

Le nom des deux types de nanotubes non chiraux (zigzag et chaise) provient de la forme dessinée par une couronne d'atomes du nanotube (figures I .8 et I .9).

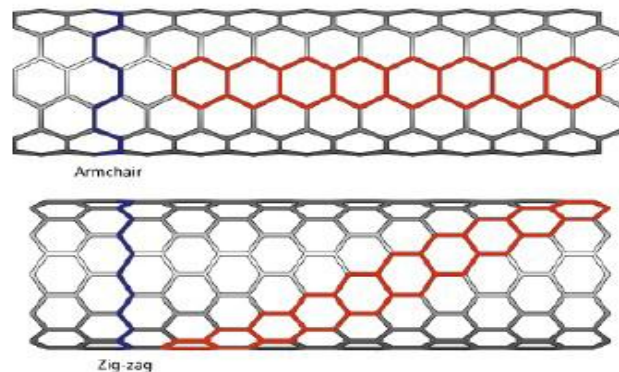


Figure I.8 : Exemples d'hélices dessinées à la surface des nanotubes

Il existe un certain nombre de relations permettant de calculer le diamètre, l'hélicité, etc. à partir de la seule connaissance du couple (n, m) ^[Dresselhaus 1998] :

- vecteur \vec{C}_h :

$$\|\vec{C}_h\| = a\sqrt{n^2 + m^2 + nm} \quad (1.2)$$

- diamètre du tube :

$$d = a \frac{\sqrt{n^2 + m^2 + nm}}{\pi} = a_{C-C} \frac{\sqrt{3}\sqrt{n^2 + m^2 + nm}}{\pi} \quad (1.3)$$

- angle chiral :

$$\theta = \arctg\left(\frac{\sqrt{3}m}{m+2n}\right) = \arccos\left(\frac{2n+m}{2\sqrt{n^2 + m^2 + nm}}\right) \quad (1.4)$$

- longueur de la maille élémentaire :

$$\bar{L} = a_{C-C} \frac{\sqrt{3}\sqrt{n^2 + m^2 + nm}}{d_R}; d_R = \text{PGCD}(2m+n, 2n+m) \quad (1.5)$$

- nombre d'atomes par maille :

$$\bar{N} = 4 \frac{n^2 + m^2 + nm}{d_R} \quad (1.6)$$

Où a est le paramètre de maille de la feuille de graphène ($a = 2,49$) et a_{C-C} la longueur de la liaison carbone-carbone ($a_{C-C} = 1,42$).

La structure des nanotubes monofeuillets expliquée précédemment décrit uniquement le nanotube sous forme isolée. Les techniques de synthèse actuelles ne permettent généralement pas d'obtenir de tels nanotubes isolés. Les nanotubes monofeuillets produits présentent un arrangement bidimensionnel hexagonal compact sous forme de nanocristaux couramment appelés faisceaux (figure I.8).

La maille est de type hexagonal, la distance séparant deux nanotubes étant légèrement inférieure à la distance inter-feuillets dans le graphite qui est de 0,335 nm. La taille de ces faisceaux (également appelés fagots) est variable : ils peuvent contenir d'une dizaine à quelques centaines de tubes, pour des diamètres variant de quelques nanomètres à quelques dizaines de nanomètres. Généralement, la dispersion de diamètre des nanotubes à l'intérieur d'un même fagot est faible ; tous les nanotubes composant le fagot croissent dans les mêmes conditions de synthèse.

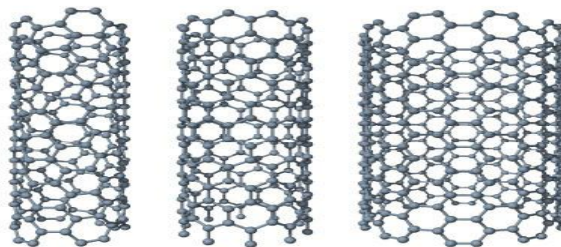


Figure I.9 : Nanotubes de carbone monofeuillets [Izard 2004]

À gauche : nanotube chiral (6,4) Au centre : nanotube non chiral, de type zigzag (10,0) À droite : nanotube non chiral, de type chaise (10,10) Les tubes sont représentés à l'échelle et ont pour diamètres respectifs 0.68 nm, 0.78 nm et 1.36 nm.

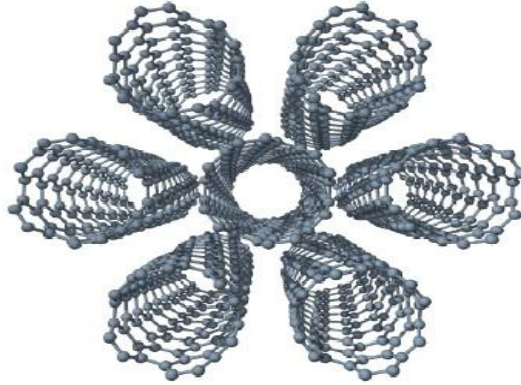


Figure I.10: Schéma d'un cristal de 7 nanotubes

I.4 .3 Synthèse des nanotubes de carbone

La morphologie des NTC (SWNT, MWNT, diamètre, ...) va dépendre de la méthode de synthèse employée. Suite à la découverte des NTC, les scientifiques ont rapidement cherché à obtenir des NTC avec des structures spécifiques. Ainsi, de nombreuses méthodes de synthèse ont été développées. Parmi celles-ci, il en existe trois principales : l'arc électrique, l'ablation laser et le dépôt chimique en phase vapeur (CVD). Le Tableau 1.1 reprend les principes et capacités de production de ces trois méthodes de synthèse et montre que la méthode de dépôt chimique en phase vapeur présente l'avantage de permettre une production de NTC en quantité suffisante pour pouvoir procéder à l'étude de leurs propriétés et envisager leur utilisation.

Tableau 1.1 : Les trois méthodes de synthèse des NTC,

Méthode	Principe	Diamètre	Production
Arc électrique	Nanotubes générés par arc électrique entre deux électrodes de graphite à $T > 300$ °C.	1,3 - 1,4 nm	120 g/jour
Ablation laser	Ablation laser d'une source de graphite à $T > 300$ °C. Catalyseurs : Fe, Ni, Co	1,4 nm	50 g/jour
CVD	Décomposition de monoxyde de carbone ou d'un hydrocarbure catalysée par Fe ou	1 nm	50 kg/jour

I.4.3.1 Méthode de l'arc électrique :

Cette technique, utilisée pour la première synthèse de fullerènes par Krätschmer et Huffman en 1990 [Krätschmer 1990], consiste à produire un arc électrique entre 2 électrodes de graphite dans un gaz inerte (Ar, He, ...). La figure I.11 est un schéma typique d'un réacteur à arc. Les électrodes utilisées sont en graphite. Le dépôt qui contient des nanotubes ainsi que des nanoparticules de carbone se

trouve sur la cathode. Les conditions de dépôt généralement utilisées dans ce type de réacteur sont une tension allant de 20 à 40 eV entre les électrodes et un courant de l'ordre de 50 à 100 A traversant les électrodes.

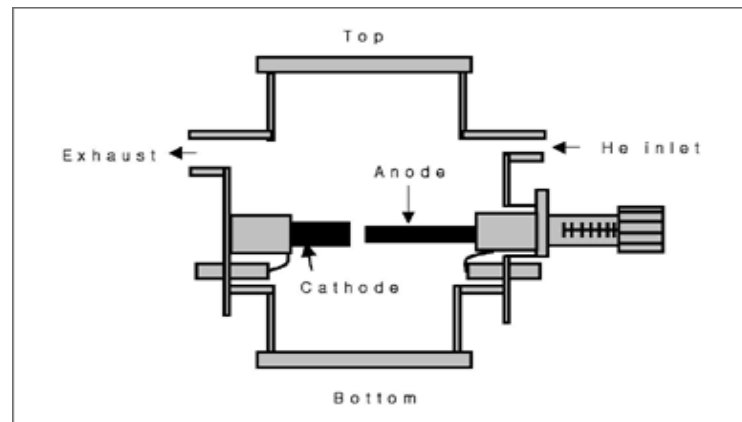


Figure I.11: Schéma représentant un réacteur de type arc électrique permettant la production de nanotubes de carbone.

La température du plasma est de l'ordre de 3000K. Les électrodes contiennent une certaine quantité d'un métal de transition (*Co*, *Fe*, *Ni*). La pression dans l'enceinte, l'intensité du courant, et la tension sont de l'ordre de 50-600 Torr, 100A et 20V respectivement. La distance entre les électrodes est de moins de 1mm. Dans le plasma ainsi produit, les particules constituant l'anode s'évaporent et se déposent sur la cathode ainsi que sur l'enceinte du réacteur. Comme l'anode est consommée, il faut en permanence rapprocher les électrodes pour garder les conditions du plasma constantes. Sur l'extrémité de la cathode nous trouvons alors un dépôt fibreux et noir entouré d'une coquille grise appelée culot qui contient des nanotubes et des grains graphitiques.

La figure I.12 montre une image TEM des nanotubes obtenus par cette technique de synthèse.

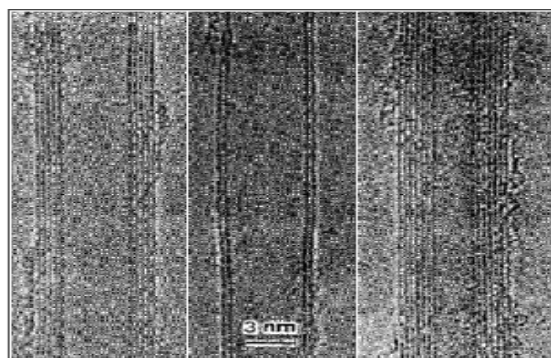


Figure I.12: Micrographie TEM de nanotubes de carbone obtenus par arc électrique.

Ce procédé a l'avantage d'être très simple et peu coûteux, et peut produire également différents types de nanotubes de carbone : des SWNTs [Bethune1993] -[Iijima1993] -[Saito 1992] ou des MWNTs [Iijima 1991] -[Ebbesen 1992]. La densité de ces nanotubes de carbone varie avec la pression gaz et la concentration du métal. La distribution du diamètre quand à elle ne varie pas avec ces paramètres. Le diamètre obtenu pour des NTC monoparoi est de l'ordre de 0.7 à 2 nm.

I.4.3.2 Ablation laser :

Ce procédé schématisé sur la figure I.13 consiste à bombarder, en présence d'un flux de gaz neutre à haute densité, une cible de graphite, avec un faisceau laser. La cible est généralement placée au milieu d'un tube en quartz. A l'extrémité du tube se trouve un collecteur en cuivre refroidi. Lorsque le laser est pulsé (la fréquence des pulses varie typiquement de 8 ns à 10 ms) la cible est ablatée sous forme de petits agrégats qui ne peuvent se recombinaer selon une structure spécialisée que si le réacteur est placé dans un four à au moins 800°C.

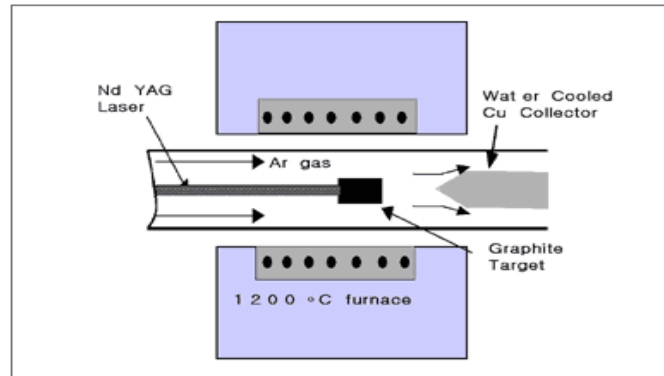


Figure I.13 : Schéma représentant un réacteur de type ablation laser permettant la production de nanotubes de carbone.

Lorsque le laser est continu, la cible est chauffée par le laser à des températures supérieures à 3000K et progressivement vaporisée. Le gaz qui circule dans l'enceinte est échauffé au voisinage de la cible et joue le rôle d'un four local. La pression et le débit du gaz porteur permettent d'ajuster les gradients de température. Les espèces volatiles vaporisées ou expulsées en petits fragments de quelques atomes, sont transportées par le flux gazeux de la zone haute température jusqu'au collecteur en cuivre refroidi où elles se déposent.

Ce procédé est coûteux mais utilise un nombre restreint de paramètres de contrôle ce qui rend possible l'étude des conditions de synthèse. La figure I-18 montre une image MEB de nanotubes de carbone obtenus par ablation laser [Rizk 2009].

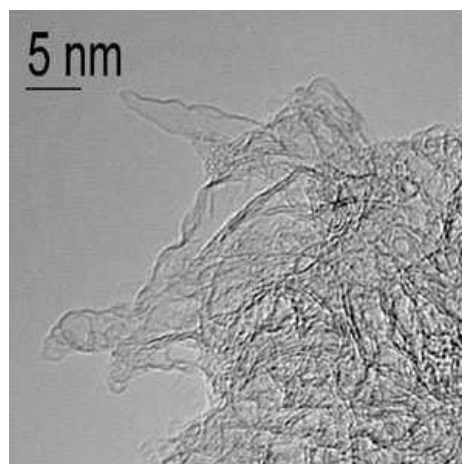


Figure I-14 : Micrographie MEB de nanotubes de carbone obtenus par ablation laser

Comme dans le cas du procédé de synthèse par arc électrique plusieurs types de nanotubes peuvent être élaborés : une cible de graphite pur produira des MWNT avec une longueur moyenne de 300nm et sont composés d'une dizaine de feuillets, une cible de graphite dopé d'un ou plusieurs métal de transition (Ni, Co, ...) produira des SWNT. Dans tous les cas des fullerènes et d'autres formes de carbone plus ou moins graphitisés sont observés [Guerrero 2008].

I.4.3.3 Méthode Dépôt chimique en phase vapeur :

La synthèse de nanotubes de carbone par la méthode de dépôt chimique en phase vapeur a été effectuée pour la première fois en 1995 par Endo et al [Endo 1995]. Dans cette méthode, des hydrocarbures (CHF, CH etc ...) et de l'hydrogène sont mis en présence de catalyseurs métalliques (Fe, Co, Ni etc...), le tout dans un four porté à haute température (~ 1000). Les nanotubes se forment alors sur les plots de catalyseurs. L'un des avantages de cette méthode est que les nanotubes se forment de façon continue (contrairement à la méthode d'ablation laser par exemple). On peut espérer trouver des conditions expérimentales permettant de fabriquer des nanotubes purs et permettant un contrôle parfait du diamètre et de la chiralité [Saito 1998]. Cependant, cela est encore loin d'être la réalité. Un autre avantage de cette méthode est que l'on peut faire croître les nanotubes à des endroits prédéterminés.

Cela peut s'avérer très intéressant pour toutes les applications en nanoélectronique, par exemple, pour fabriquer des matrices de transistors à base de nanotubes de carbone [Wei 2000]. De plus, on peut facilement aligner les nanotubes entre eux, perpendiculairement à la surface. On obtient alors des "pelouses" de nanotubes [Avigal 2001]. Cette propriété est très intéressante pour toutes les utilisations des propriétés d'émission de champ des nanotubes.

En revanche, un inconvénient de cette méthode est qu'elle ne permet pas, pour le moment, de fabriquer de grandes quantités de nanotubes mono-paroi.

En effet, autant la production de nanotubes de carbone multi-parois est relativement facile autant celle de nanotubes de carbone mono-paroi est difficile. Enfin, le fait de faire croître les nanotubes à un endroit donné peut aussi s'avérer être un inconvénient puisque de ce fait, on ne peut pas les manipuler facilement (on ne peut pas les recueillir, les déplacer).

I.4.3.4 Décomposition catalytique : HiPCO

Le procédé HiPCO (High Pressure dismutation of CO : décomposition sous haute pression de CO) a été développé par le groupe de R. Smalley [Nikolaev 1999]. Ce procédé fait partie de la famille des procédés de décomposition catalytique à moyenne température.

Un flux continu de pentacarbonyl de fer ($Fe(CO)_5$) et de monoxyde de carbone (CO) est introduit sous une pression de 10 atm dans une enceinte chauffée à 1200 °C. L'originalité du procédé tient au fait que le catalyseur, nécessaire à la croissance des tubes monofeuillets, est

formé in situ par la décomposition du gaz précurseur. De surcroît, le monoxyde de carbone utilisé comme source de carbone pour la croissance des tubes ne se pyrolyse pas à 1200 °C, ce qui permet d'obtenir des nanotubes de carbone monofeuillets exempts de toute impureté graphitique [Bernard 2007].

Les nanotubes formés par cette technique sont assez originaux. Ils présentent une large distribution de diamètres (dont des nanotubes très petits), mais contiennent beaucoup de catalyseur résiduel. Un point est fait sur la caractérisation des tubes HiPCO. Notons enfin que cette technique permet la synthèse à grande échelle de nanotubes monofeuillets. Le procédé de fabrication est à flux continu, ce qui est très positif pour une industrialisation. D'ailleurs, une société commerciale [Site web1] propose des nanotubes synthétisés par cette technique.

I.4.4 Propriétés physiques des nanotubes de carbone

Les nanotubes de carbone possèdent des propriétés physiques exceptionnelles.

- Très faible déformation sous charge : module d'Young axial (270-950 GPa) pour (MWNT) et (550-1060 GPa) pour (SWNT) contre 210 pour l'acier au carbone,
- Très forte résistance à la traction : (150 GPa), plus de 100 fois supérieure à l'acier ultra-résistant.
- Très forte conductivité thermique : (3000-6000 W.m⁻¹K⁻¹) contre 400 pour le cuivre,
- Conductivité électrique : même niveau que le cuivre.

Evident, la meilleure dispersion des nanotubes dans les matériaux composites permet d'atteindre les mêmes performances.

I.4.4.1 Propriétés mécaniques

La force de la liaison C-C et la structure particulière des NTC font de ceux-ci un des matériaux connus les plus rigides. Des calculs théoriques prédisent que le module d'Young de NTC mono parois peut dépasser 1TPa [Coleman 2006]. Les valeurs expérimentales, évaluées sur des NTC isolés par mesure de l'amplitude de leurs vibrations thermiques intrinsèques par microscopie électronique en transmission, ont conduit à une valeur moyenne de 1,8 TPa [Treacy 1996]. Cette valeur est deux fois plus élevée que celle du module d'Young des fibres de carbone (de l'ordre de 0,8TPa). C'est leur structure tubulaire qui leur confère des avantages, si on les compare aux feuillets de graphène, qui ont également un module d'Young élevé (1GPa), mais qui se déchirent facilement. Leur rigidité exceptionnelle en fait des matériaux remarquables, à la fois légers et résistants.

Tableau 1.2 : Quelques propriétés mécaniques des nanotubes de carbone.

Nanotube de carbone(Propriétés)	Mono-paroi	Multi-paroi
Limite d'élasticité	45 GPa	150 GPa
Module d'Young	1 à 1,4 TPa	1,4 à 1,6 TPa
Module de cisaillement	0,27 TPa	0,44 à 0,47 TPa
Module de flexion	0,2 à 1,2TPa	3 à 30 GPa

NB : Pour comparaison, l'acier a une limite d'élasticité de 0,4 GPa et un module d'Young de 0,21 TPa.

I.4.4.2 Propriétés thermiques

Le diamant présente la conductivité thermique la plus élevée de tous les matériaux connus à ce jour (environ $10^3 \text{W.m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ à 300K). Le plan de graphène possède une conductivité comparable. La structure particulière des nanotubes permet de penser que leur conductivité doit également être importante le long de l'axe du nanotube.

La mesure des propriétés thermiques d'un nano-objet comme le nanotube est délicate. Cependant, quelques études expérimentales ont permis de mesurer la conductivité thermique de nanotubes multifeuillets. Leur conductivité est grande (de 600 à 2000 $\text{W.m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), mais significativement plus faible que celle du graphite. Ces résultats sont a priori décevants, mais ils peuvent s'expliquer en considérant le fait que tous les feuillets ont participé à la conduction thermique alors que seul le feuillet externe a été utilisé pour les mesures. Ces considérations permettent d'estimer la magnitude de la conduction d'un tube monofeuillet au même ordre de grandeur que celle du graphite.

I.4.4.3 Propriétés électroniques

L'une des caractéristiques importantes des nanotubes de carbone est le lien étroit existant entre leur structure spatiale (la nature du repliement) et leurs propriétés électroniques. Ainsi, en fonction de leur chiralité, les nanotubes de carbone peuvent être métalliques ou semi-conducteurs.

Un nanotube est métallique si $2n + m$ est un multiple de 3 [Saito 1992], ou de manière équivalente, si $n - m$ est un multiple de 3. Les nanotubes de type chaise, définis par le couple (n, n) , sont donc métalliques ; les autres tubes sont semi-conducteurs en raison des effets de courbure. D'un point de vue technologique, les nanotubes de carbone présentent des propriétés très attrayantes. Métalliques, les nanotubes peuvent porter des densités de courant très grandes, 109A.cm^{-2} [Fischer 1997], valeur extrêmement élevée quand nous la comparons à celle d'un métal usuel, 106A.cm^{-2} . Semi-conducteurs, une application centrale vise à les intégrer dans des dispositifs tels que les transistors à effet de champ constituant ainsi des portes logiques laissant, ou non, passé le courant [Site web2]

I.4.5 Producteurs sur le marché :

Déjà présent sur le marché du carbone, l'américain Hyperion Catalysis fait figure d'acteur historique. Il produit des nanotubes de carbone multi-feuillets (*Fibril*) vendus uniquement en pré-mélanges dans des résines thermoplastiques à une teneur voisine de (15 à 20%). Il ne divulgue pas ses capacités de production mais évoque plusieurs tonnes par an. Il vient de commercialiser des fluoropolymères et des élastomères dans sa gamme très axée sur les propriétés de conductivité. En 2004, Thomas Swan (*Grande-Bretagne*) a lancé la production de nanotubes mono et multi-feuillets (*Elicarb*) pour des applications variées (composites, papier, stockage d'énergie, etc.). Fin 2005, Bayer (*Allemagne*) a franchi le stade commercial avec le lancement des Baytubes (nanotubes multi-feuillets). Sa capacité de production est voisine de 30 tonnes par an et devait doubler d'ici la fin de l'année 2007. Raymor (*Canada*) s'est, quant à lui, spécialisé dans la production de nanotubes monofeuillet avec une capacité de production d'environ 4 tonnes par an. Celle-ci devait tripler au cours de l'année 2007 et deux unités

Supplémentaires devraient être opérationnelles en 2008. Avec sa nouvelle unité de production d'une capacité de 10 tonnes par an inaugurée début 2006, le groupe chimique français Arkema s'engage également dans la fabrication de nanotubes de carbone multi-feuillets (*Graphistrength*) à l'échelle industrielle. Il a pour objectif de se doter d'un pilote de production avec une capacité de 200 tonnes par an courant 2009 et de passer en 2015 à une étape d'industrialisation de masse. Sa gamme de produits comprend également deux précomposites directement vendus sous forme de granulés (*nanotubes multi-feuillets mélangés à un polymère*). Les autres acteurs sont principalement des petites entreprises essaimées de laboratoires universitaires telles que Nanocyl (*Belgique*), créée en 2002, qui produit environ 30 tonnes de nanotubes multi-feuillets par an. [Zidour 2012]

I.5 Conclusion

Ce chapitre, qui constitue une recherche bibliographique sur les nano-renfort a montré l'importance de ces nano-objets tant dans le domaine des nanosciences que dans leur côté applicatif. Leurs dimensions particulières ainsi que leurs propriétés diverses ouvrent à l'industrie des perspectives d'innovations nombreuses et prometteuses.

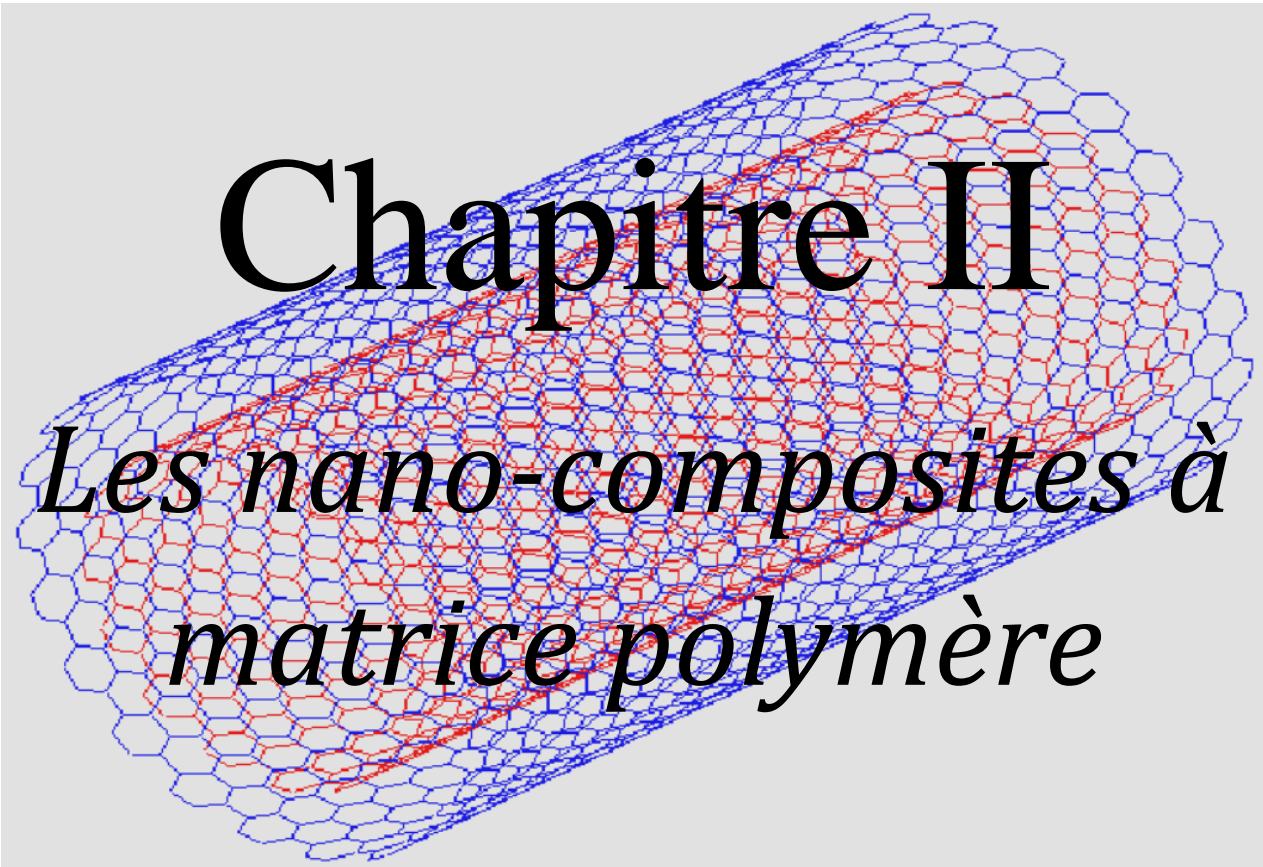
En premier lieu, nous avons donné une vue générale sur les nano-charges utilisées pour le renforcement, telle que, le noir de carbone, les poudres métalliques, feuillet Argile, le graphène, les nanofibres de carbone et les nanofibrilles de cellulose.

Par la suite, nous avons détaillé quelques exemples de méthodes de synthèse des nanotubes de carbone en nous attachant à faire ressortir les avantages et les inconvénients de chacune d'entre elles. On notera également que la voie de synthèse par la méthode de dépôt chimique en phase

vapeur CVD est plus prometteuse connaît un grand succès. Il permet de réaliser la croissance des (NTC) de manière localisée et orientée perpendiculaire au substrat.

Dans une seconde partie, nous avons vu les différentes propriétés d'un nanotube de carbone. On notera également que la structure géométrique du nanotube a une grande influence sur ses propriétés électroniques. En effet, la propriété remarquable d'être métallique ou semiconducteur suivant son hélicité.

En raison des propriétés physiques remarquables, Les nanotubes de carbone font l'objet d'une attention particulière. La combinaison de leurs propriétés mécaniques, thermiques et électriques renforcées avec des densités très faibles font penser que les (CNT) sont les candidats idéaux pour des nano-composites polymères hauts performance.



Chapitre II

*Les nano-composites à
matrice polymère*

II-1) Introduction :

Un composite est un matériau hétérophasé constitué d'un assemblage d'au moins deux phases non miscibles [Sheldonn, 1982]. La combinaison de ces deux phases est recherchée de façon à conduire à une synergie des propriétés qui ne pouvaient pas être induites individuellement. Ces matériaux sont formés d'une matrice et d'un renfort. La matrice peut être constituée d'une matière métallique, céramique ou polymère (thermoplastique ou thermodurcissable) [Sheldonn 1982]. Le renfort assure la tenue mécanique de la matrice et peut se présenter sous forme de particules ou de fibres. Les matériaux composites peuvent apporter de nombreux avantages fonctionnels : légèreté, résistance mécanique et chimique, liberté de formes, meilleure résistance thermique et isolation électrique. [Alexandre 2000]

Le terme nano-composite fait référence à une nouvelle classe de matériaux composés de deux phases dont l'une présente une dimension nanométrique [Alexandre, 2000]. Les nano-composites sont réalisés en dispersant en général, de faibles quantités de nanoparticules organiques ou inorganiques à l'intérieur d'une matrice polymère [Zeng 2005]

II.2 Notions sur les polymères :

Ce n'est que dans les années 1920 que la notion de macromolécule a commencé à être largement acceptée par la communauté scientifique. Herman Staudinger, professeur de chimie à l'Ecole polytechnique fédérale de Zurich entre 1912 et 1926, ensuite professeur à Fribourg-en-Brigau et notamment Prix Nobel de chimie en 1953, en a été l'un des principaux artisans.

Il a démontré que les matières polymères comme la cellulose, la soie et le caoutchouc étaient formées de longues chaînes moléculaires, qualifiées de macromolécules. Cette idée a ouvert la voie à une recherche plus systématique, tant chimique que physique, sur la synthèse, la structure et le comportement des polymères solides [Methia 2017].

II .3 Classification des polymères :

Plusieurs classifications des composés macromoléculaires peuvent être proposées selon qu'on choisit l'origine, le type d'architecture, la structure chimique des motifs ou le types de polymérisation, comme base de la classification.

II.3.1 Classification selon l'origine :

Les polymères classés selon l'origine peuvent être :

II.3.1.1 des polymères naturels :

Ce sont des composés organiques formant la matière vivante, comme les protéines, les acides nucléiques, la cellulose, la chitine...

II.3.1.2 Les polymères artificiels :

Leur constituant de base est d'origine naturelle mais ils résultent d'une transformation chimique des fonctions portées par les unités monomères

II.3.1.3 Les polymères synthétiques :

Les molécules monomères qui permettent de les obtenir n'existent pas dans la nature. Cependant, on peut remarquer que les structures réalisées par synthèse sont souvent proches de celles des polymères naturels. [Tomalia ,2001], [Nicole 2005].

II.3.2 Classification selon la structure chimique :

La structure chimique des motifs permet une classification des composés macromoléculaires en homopolymères et copolymères.

II.3.2.1 Les homopolymères : sont des polymères qui ne possèdent qu'une seule unité, ces homopolymères sont des longues chaînes formées par la répétition d'un monomère, leurs propriétés mécaniques, écoulement à l'état fondu, optique, sont dues à la structure chimique des monomères et à la longueur des chaînes

Il existe au sein des homopolymères différentes familles, on trouve : les homopolymères linéaires, branchés et étoilés.

II.3.2.2 Les copolymères : sont des polymères qui possèdent plusieurs unités, comme pour les homopolymères, les copolymères peuvent se classer dans différentes familles, citons : le mode statistique, alterné, séquencé et greffé.

Tableau II.1 : présente la structure chimique de quelques polymères. [Zidour 2012].

Type de polymère	Structure chimique	Domaine d'utilisation
(PE) polyéthylène	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	C'est le matériau d'emballage par excellence. Réservoirs de voitures, bouteilles, flacons, bidons,
(PP) polypropylène	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$	C'est un plastique dur. On le retrouve dans tous les matériaux de plomberie, bouteilles rigides, intérieures de lave vaisselles, cordes
(PVC) Le polychlorure de vinyle	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{Cl}$	Tuyauterie, pots de margarine, blisters, bouteilles d'eau minérale, barrières extérieures, films d'emballage alimentaire
(PTFE) Le polytétrafluoroéthylène	$\text{F}_2\text{C}=\text{CF}_2$	Tuyaux, joints et raccords. Robinet et vannes pour matériel de laboratoire, revêtements anti-adhérents
(PS) Le polystyrène	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{Ph}$	Emballages, pots de yaourt, armoire de toilette, cassettes audio, brosses à dents.
(POE) Le polyoxyde d'éthylène	$\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2$ 	On l'utilise en cosmétique.
(PMMA) Le polyméthacrylate de méthyle	$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{O}-\text{C}-\text{OCH}_3$ 	Plaques pour vitres, globes, feux arrière de voiture, lentilles d'appareils photo
(PA) Les polyamides avec l'exemple du nylon	$\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{COOH}$	On s'en sert pour la fabrication de fibres synthétiques.

II.3.3 Classification selon le comportement thermique :

Les polymères sont souvent classés d'après leurs propriétés thermodynamiques en trois types :

II.3.3.1 Les thermoplastiques : ramollissent sous l'effet de la chaleur, ils deviennent souples, malléables et durcissent à nouveau quand on les refroidit, ces matériaux conservent leurs propriétés et ils sont facilement recyclables. Leurs polymères de base sont constitués par des macromolécules linéaires reliées par des liaisons faibles qui peuvent être rompues sous l'effet de la chaleur ou de

fortes contraintes, elles peuvent alors glisser les unes par rapport aux autres pour prendre une forme différente et quand la matière refroidit, les liaisons se reforment et les thermoplastiques gardent leurs nouvelles formes [Methia 2017].

II.3.3.2 Les thermodurcissables: les matières thermodurcissables sont les produits dont la transformation conduit, par une réaction chimique, à des composés macromoléculaires tridimensionnels qui sont des matières thermodurcies ou thermorigides. Dans ce cas les chaînes de départ sont beaucoup plus courtes et plus réactives, ces chaînes vont se lier ensemble chimiquement, cette réaction conduit à des liens chimiques rigides et met en jeu toutes les molécules présentes pour former un réseau tridimensionnel.

II.3.3.3 Les élastomères : ces polymères présentent les mêmes qualités élastiques que le caoutchouc, un élastomère au repos est constitué de longues chaînes moléculaires repliées sur elles-mêmes, sous l'action d'une contrainte, les molécules peuvent glisser les unes par rapport aux autres et se déformer.

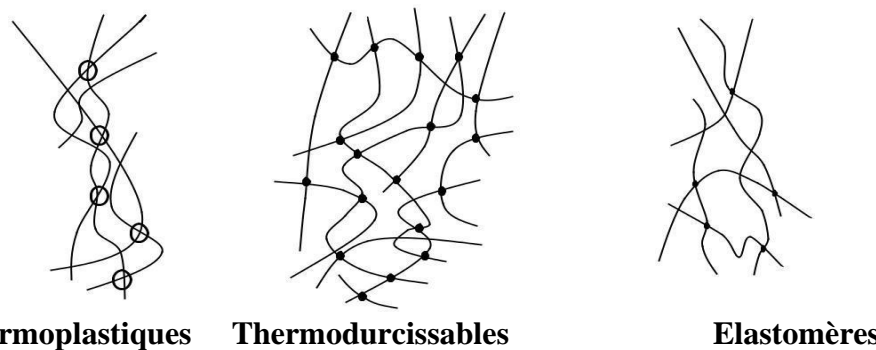


Figure II.1 : Les principaux groupes de polymères [Seyni 2008].

II.4 Structures moléculaire des polymères solides :

A l'échelle macromoléculaire, les polymères ont essentiellement deux structures différentes. L'état amorphe qui est caractérisé par une structure de type pelote statistique. L'état cristallin qui lui est caractérisé par un ordre à grande distance.

II.4.1. Structure amorphe et cristallin :

Les zones dites « amorphes » correspondent à une structure comparable à celle des liquides qui est caractérisé par une structure de type pelote (fig II.2a). Il n'y a pas de distance constante entre les macromolécules et aucune régularité dans l'arrangement et l'orientation de celles-ci dans des zones submicroniques. Les macromolécules peuvent former des points d'enchevêtrement physiques qui sont inévitables à partir d'une certaine longueur des chaînes moléculaires, très souvent atteinte dans les polymères commerciaux. La longueur des segments entre les enchevêtrements est en général suffisamment grande pour que les segments se comportent comme des chaînes individuelles. Les segments de chaînes sont capables de créer une certaine mobilité

moléculaire si des espaces libres sont régulièrement distribués dans tout le volume du matériau. Ces espaces constituent le volume libre du matériau qui détermine la mobilité des macromolécules et l'aptitude du polymère à changer de conformation [Zidour 2012].

Sous l'influence de certaines actions physiques, des zones ordonnées, suivant un réseau périodique, pourront apparaître au sein du polymère. Dans ces zones dites cristallines les chaînes resteront parallèles les unes aux autres (*fig II.2b*), et entre elles s'établiront un réseau d'interactions transversales qui maintiendra la solidité de la structure. Du fait de l'existence des enchevêtrements entre les chaînes qui se conservent dans le solide pendant la formation des zones cristallines, la régularité du parallélisme des chaînes se trouve limitée à des portions restreintes des longueurs de celles-ci. Les domaines cristallins, dans l'impossibilité où ils se trouvent alors de croître jusqu'à occuper la totalité de la masse du polymère, restent de dimension limitée.

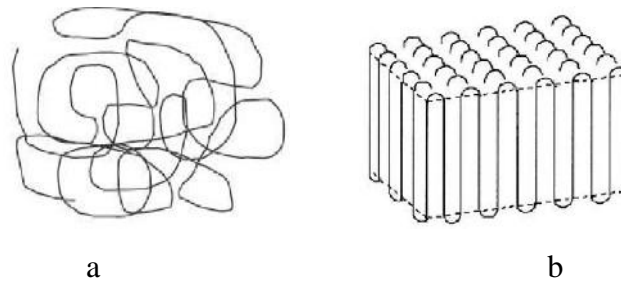


Figure II.2: a) Schématisation de la structure type d'une pelote statistique b) Schématisation du repliement des chaînes dans un monocristal.

II.4.2 Structures semi-cristallines

La morphologie semi-cristalline se présente localement comme un ensemble de lamelles cristallines, séparées entre elles par une phase amorphe (*fig II.3*). Les deux phases sont liées entre elles par des segments de chaînes macromoléculaires appelés molécules de lien, car ces dernières peuvent participer à la formation de plusieurs lamelles cristallines en même temps. [Haudin 1995], -[Nitta 1999]

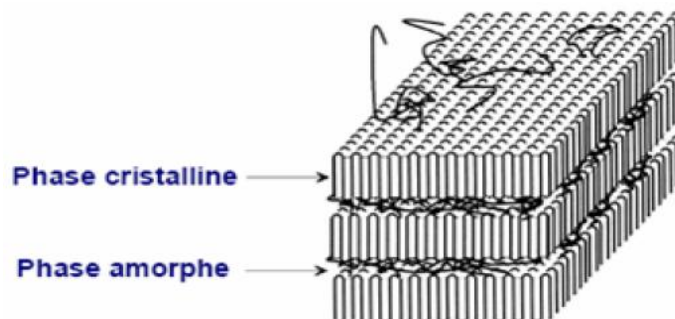


Figure II.3 : Structure d'un polymère semi-cristallin.

II.5 Applications des polymères :

Les polymères constituent une des principales révolutions techniques du XX^{ème} siècle. Ceux-ci sont utilisés pour un nombre extraordinaire d'applications à tous les échelons de la vie. (Tableau II-2). [Barlow 1991], [Boudou 2002]

Tableau II.2 : Les domaines d'application des polymères.

Domaines	Exemples
Le secteur de la construction	Les portes, conduites d'eau et l'assainissement, peinture des murs des plan chaires et des plafonds, revêtement du sol.
Industrie de l'emballage	Bouteilles, pots de yaourt, boîtes aux lettres, problème thermique, gainage films vidéo.
Médecine et santé	Poches de sang, gants, lentilles, verres de lunettes, les organes artificiels, Seringues, industrie dentaire, prothèses, outils de chirurgie
Articles ménagers	Tupperware, poubelles, seaux, vaisselle.
Matériel électrique et électronique et les Communications	Tension d'isolement, isolation, laveuses, ordinateurs et les caméras, Radio et télévision, téléphone.
Industrie automobile	Système vitre claire, Tapie, carrosserie, optiques, planches de bord, habillage intérieur, Façades de téléviseurs, gainage de câbles.
Industrie textile	Vêtement, fibres textiles naturelles et synthétiques, sacs, skaï, similicuir, non tissés.
Dans le domaine agricole	Colles, vernis, mousses.
Sports-loisirs	Certaines parties des bâtiments, des avions et des bateaux, DVD, bandes magnétiques, Files de pêche et les cordons utilisés, piscines, coques de bateaux.
Industrie chimique	Tuyauterie, cuves, revêtements.
Le domaine alimentaire	Procédés de fabrication d'aliments, emballages (bouteilles, pots de yaourt, briques de lait, boîtes à œufs) ou industriel (flacons de détergent, sachets et sacs, casiers) ...
Le matériel de maison	Meuble, vaisselle, accessoires... ; Utilisés en industrie pour maintenir le matériel d'une violente collision.

II.6 Nanocomposite et différences avec les composites « classiques » :

Les matériaux composites sont formés d'une matrice contenant des inhomogénéités (de l'ordre du micron) qui sont beaucoup plus grandes que les atomes mais suffisamment petites pour que ces matériaux soient homogènes à l'échelle macroscopique [Ciarlet 2004]. Parmi les matériaux composites on peut citer des composites naturels tels que le bois (fibres de cellulose dans une matrice de lignine) mais aussi synthétique tels que la gomme d'un pneumatique qui outre la résine élastomère contient également du noir de carbone.

Les nanocomposites sont également composés d'une matrice contenant des charges. La différence par rapport aux matériaux composites classiques provient du fait que les charges possèdent au moins une dimension de l'ordre du nanomètre. Ces nano-charges peuvent être monodimensionnelles (NTC), bidimensionnelles (argiles en feuillets) ou encore tridimensionnelles (Nano-sphères).

Les nanocomposites présentent plusieurs intérêts par rapport aux composites classiques. Un premier intérêt réside dans la surface interfaciale entre les nano-charges et la matrice. Pour un poids donné, les nanoparticules présentent une surface d'échange beaucoup plus importante que les particules de taille microscopique. Les nanocomposites ont donc de meilleures propriétés comparativement aux composites classiques, comme par exemple une meilleure répartition des contraintes à l'intérieur de la matrice.

Bien que l'ajout de charges microscopiques dans une matrice permette d'améliorer quelques propriétés, cela se fait au détriment d'autres propriétés. Les NC présentent souvent des propriétés similaires aux composites classiques mais pour des teneurs en charges jusque 20 fois inférieures, limitant ainsi par la même occasion la dégradation des propriétés provoquée par l'ajout de charges macroscopiques.

Tableau II.3: Avantages et inconvénients de l'ajout de nanoparticules aux polymères

Propriétés améliorées	Inconvénients
✓ Propriétés mécaniques(ténacité, rigidité)	✓ Augmentation de la viscosité
✓ Barrière aux gaz	(processabilité)
✓ Retardateurs de flammes	✓ Difficultés de dispersion
✓ Expansion thermique	✓ Sédimentation
✓ Conductivité thermique	✓ Coloration noire lorsque des
✓ Résistance chimique	particules de carbone sont utilisées
✓ Renforcement	

II.6 .1. Les matériaux nanocomposites:

L'idée d'améliorer les propriétés des matériaux en combinant deux phases aux propriétés différentes n'est pas nouvelle. On retrouve à travers l'histoire des exemples de matériaux que l'on peut considérer comme nano-composites; certaines colorations de peintures mayas proviennent d'inclusion de nanoparticules métalliques et d'oxyde dans un substrat de silicate amorphe. En 1917, le noir de carbone a été introduit dans la composition des pneumatiques, ce qui a eu pour conséquence de multiplier par cinq leur durée de vie. [Gloaguen 2007].

Pour les applications industrielles, la plupart des composites sont constitués d'une matrice et d'un renfort. Le renfort se présente généralement sous forme de particules, tissus ou structures et assure la tenue mécanique, la matrice est généralement un polymère qui lie les points de renfort et participe au transfert des contraintes subit par le matériau final [Andres 2008].

Plus particulièrement, on appelle un nanocomposite, un système hétéro-phase constitué de plusieurs composants et qui possède des propriétés qu'aucun des constituants ne posséderait seul, dont le renfort possède au moins une des trois dimensions de l'ordre du nanomètre [Bizet 2004].

II.6 .2 Classification des nano-composites suivant la nature de la matrice :

Le rôle de la matrice polymère est de recevoir les renforts, répartir les contraintes, apporter la tenue de la structure et donner la forme désirée au nanocomposite. On peut utiliser des polymères thermoplastiques ou des polymères thermodurcissables. Les matrices thermoplastiques ont de faibles propriétés mécaniques ; un renforcement par l'incorporation de charge leur confère une tenue thermique et mécanique améliorée et une bonne stabilité dimensionnelle.

Les matrices les plus courantes sont le poly (chlorure de vinyle) qui est utilisé dans la fabrication des tuyauteries, le poly (acétate de vinyle) que l'on trouve dans les colles et adhésifs, le polyéthylène dont on se sert pour fabriquer les jouets, les bouteilles ou les sacs, le polypropylène pour les boîtes alimentaires ou les revêtements de sols, le polystyrène qui intervient dans la composition des contenants alimentaires, de la vaisselle jetable, des jouets ou des vitres.

Les thermodurcissables durcissent de façon définitive lors de leur synthèse. La transformation est donc irréversible, Ce sont les matrices les plus utilisées dans la production de matériaux composites. On trouve les résines polyester qui, associées à des fibres de verre ont une bonne tenue à la température et aux agents chimiques, les résines époxy qui possèdent d'excellentes propriétés mécaniques, thermiques et chimiques, et les résines phénoliques qui résistent bien au feu.

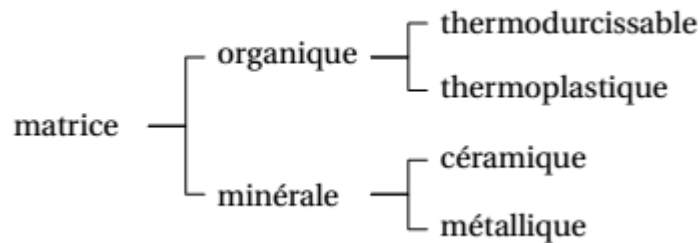


Figure II.4 : les différentes familles de matrices [Kassimi, 2010/2011]

II.6 .2.1 Nanocomposites à matrice organique

Ils sont sûrement les plus développés du fait de l'importance commerciale de ces derniers et de la maîtrise (coût et savoir-faire) de nombreux processus de fabrication. Les matériaux nanocomposites à matrice organique ne peuvent être utilisés que dans un domaine de températures ne dépassant pas 200 à 300 °C [Lasmi 2014].

Elles se subdivisent en deux groupes : Les matrices thermoplastiques et les matrices thermodurcissables ; Ce type est aussi appelés composites à matrice polymère.

II.6 .2.1.1 Nanocomposites à matrices thermoplastiques :

L'intérêt des thermoplastiques réside dans leur faible coût, résultant à la fois de matières premières disponibles et des procédés de fabrication. Toutefois, ce faible coût est lié à des propriétés mécaniques et thermomécaniques faibles. Cependant, ils possèdent la propriété de pouvoir être mis en forme plusieurs fois par chauffage et refroidissement successifs. Ils peuvent donc être récupérés et facilement recyclés [Zidour ,2012].

Les principales matrices TP utilisées (possédant tous une tenue en température supérieure à (100 °C) sont les suivantes :

- ✓ Polyamide (PA): tenue au choc, bonne résistance à la fatigue et aux hydrocarbures.
- ✓ Polytéraphalate éthylénique et butylénique (PET, PBT) : bonne rigidité, bonne ténacité.
- ✓ Polycarbonate (PC): tenue au choc.
- ✓ Polysulfure de phénylène (PPS): résistance à l'hydrolyse.
- ✓ Polyoxyméthylène (POM): bonne tenue à la fatigue.
- ✓ Polysulfure (PSU et PPS): bonne stabilité chimique, peu de fluage, tenue au chaud.
- ✓ Polypropylène (PP): peu onéreux et assez stable en température, mais combustible.

De plus en plus, on utilise des thermoplastiques (tenue thermomécanique est de l'ordre de 140°C), en particulier les suivants: - Polyamide-imide (PAI); - Polyéther-imide (PEI); - Polyéther-sulfone (PES); - Polyéther-éther-cétone (PEEK).

Dans le tableau qui suit des Propriétés physiques et mécaniques de plusieurs types de résines thermoplastiques sont présentées:

Tableau II.4 : Caractéristiques moyennes des matrices thermoplastiques (TP). ^[Hassen 2010]

Matrices (TP)	Masse volumique (kg.m ³)	Module d'élasticité longitudinal	Coefficient de poisson	Contrainte de rupture (traction)	Allongement à rupture (%)	Coefficient de dilatation thermique
PP	900	1200	0.4	30	20 à 400	9 × 10 ⁻⁵
PPS	1300	4000	/	65	100	5 × 10 ⁻⁵
PA	1100	2000	0.35	70	200	8 × 10 ⁻⁵
PES	1350	3000	/	85	60	6 × 10 ⁻⁵
PEI	1150	3300	/	105	60	6 × 10 ⁻⁵
PEEK	1300	4000	/	90	50	5 × 10 ⁻⁵

II.6.2.1.2 Nanocomposites à matrices thermodurcissables:

Contrairement aux composites à matrices thermoplastiques, les composites à matrices thermodurcissables ne peuvent être mises en forme qu'une fois. En effet, après polymérisation par apport de chaleur en présence d'un catalyseur, ces résines conduisent à un réseau très réticulé qui ne peut être détruit que par un apport important de chaleur. Ainsi, ils possèdent des propriétés mécaniques et thermiques plus élevées que les composites à matrices thermoplastiques.

Ces polymères ne sont pas recyclables, et ce phénomène pose un problème, qui n'a pas encore de solution fiable. ^[Menail 2009]

Les principales résines thermodurcissables sont :

- **Les vinylesters** : On peut la considérer comme une variante des polyesters produite à partir d'acides acryliques. Elles possèdent une bonne résistance à la fatigue et un excellent comportement à la corrosion, mais demeure combustible.
- **Les phénoliques** : Elles sont issues de la polycondensation du phénol et du formol se caractérise par une bonne tenue au feu et à hautes températures, elles sont fragiles, sensibles à l'humidité, difficiles à colorer et à mettre en œuvre.

- **Polyimides** : Ces résines sont surtout utilisées dans les composites HP, lorsque l'on cherche une bonne stabilité sous hautes températures (>250°C). Elles restent toutefois très onéreuses et difficiles à mettre en œuvre.
- **Les résines époxydes**: Les résines époxydes sont des résines thermodurcissables qui réticulent de façon irréversible. Elles polymérisent à l'aide d'un durcisseur et d'un accélérateur. La polymérisation a lieu à température ambiante également.

La faible absorption d'eau et l'absence de post-retrait assurent au polymère une bonne résistance aux divers agents chimiques. Ces deux propriétés permettent d'obtenir une protection importante contre la corrosion chimique. Les avantages des résines époxydes sont la tenue mécanique, thermique, chimique et fatigue, Faible retrait (1 à 2%), une excellente adhérence sur fibres et la facile mise en œuvre. L'un des Inconvénients de ces résines est le prix élevé, la sensibilité à l'humidité, aux chocs et aux (UV) et la vieillissement sous la température.

La production mondiale des résines époxy est estimée à (0,83 Mt). Ce qui représente (30%) de la demande mondiale. Les principales applications sont données par la figure ci-dessous.

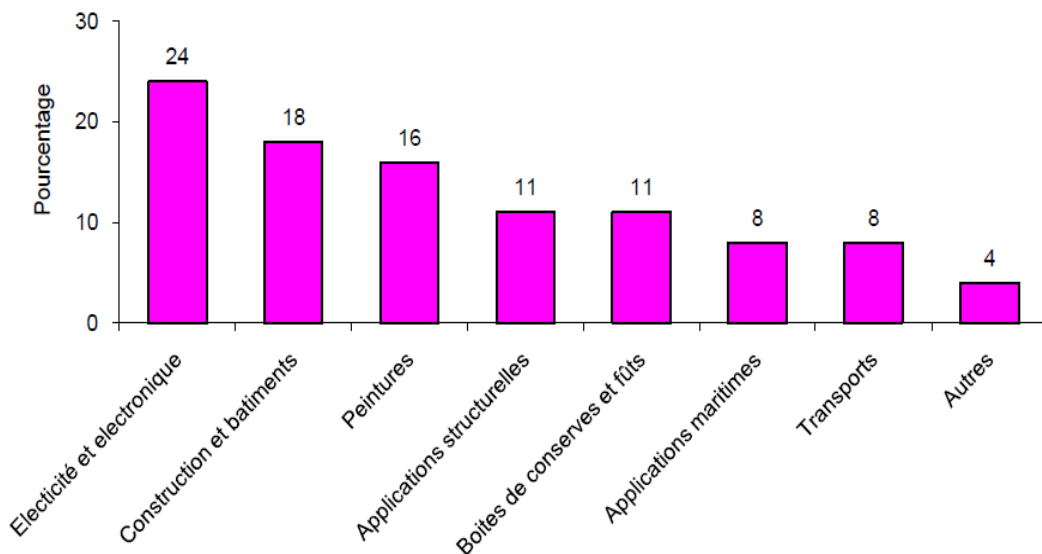


Figure II.5 Application des résines époxy [Hassen 2010]

D'autres familles sont également utilisées (polyuréthanes, mélamines, silicones..) mais encore en quantités faibles pour les applications composites. Le tableau suivant regroupe les caractéristiques physiques et mécaniques de différents types de résines thermodurcissables:

Tableau II.5 : Caractéristiques moyennes des matrices thermodurcissables (TD). [Hassen 2010]

Matrices (TD)	Masse volumique (kg.m ³)	Module d'élasticité longitudinale (MPa)	Module de cisaillement (MPa)	Coefficient de poisson	Contrainte de rupture (traction) (MPa)	Allongement à rupture (%)	Coefficient de dilatation thermique (°C ⁻¹)
Epoxyde	1200	4500	1600	0.4	130	2	10 × 10 ⁻⁵
Phénolique	1300	3000	1100	0.4	70	2.5	1 × 10 ⁻⁵
Polyester	1200	4000	1400	0.4	80	2.5	8 × 10 ⁻⁵
Polycarbonate	1200	2400	/	0.35	60	/	6 × 10 ⁻⁵
Vinylester	1150	3300	/	/	75	4	5 × 10 ⁻⁵
Silicone	1100	2200	/	0.5	35	/	/
Uréthane	1100	700 à 7000	/	/	30	100	/
Polyimide	1400	4000 à 19000	1100	0.35	70	/	8 × 10 ⁻⁵

II.6 .2.2 Nanocomposites à matrice métallique :

Dans certains procédés de fabrication s'inspirent de la métallurgie des poudres. Les particules de seconde phase peuvent être des oxydes, borures, carbures, nitrures. Les composites à matrice métallique encore appelés MMCs (*metal matrix composites*) sont développés grâce à la facilité et à la maîtrise des procédés de fabrication ainsi qu'à leur faible coût. Ils peuvent être utilisés jusqu'à 600°C [Lasmi 2014].

II.6.2.3 Nanocomposites à matrice céramique :

Ils sont utilisés pour des applications à plus haute température jusqu'à 1000°C, comme des oxydes, carbures ou nitrures. L'utilisation des céramiques est limitée notamment par leur ténacité à rupture, leur résistance à la fatigue et aux chocs thermiques. Pour résoudre ces problèmes, l'incorporation d'une seconde phase ductile dans la matrice céramique est une solution [Zidour 2012].

II.6 .3 Les nano-composites à matrice polymère et renfort (CNT) :

Pour la fabrication de nano-composites, les nanotubes des carbones sont principalement associés à des polymères thermodurcissables. C'est ainsi qu'en 1994, Ajayan fut le pionnier de la fabrication de nano-composites à matrice polymère renforcée par des CNTS afin d'améliorer les propriétés, notamment mécaniques du nano-composite [Ajayan 1994]. Il utilisa une résine epoxy dans laquelle les CNTS été dispersés par ultrasons. Depuis, de nombreuses avancées ont été faites, et notamment du point de vue de la dispersion des CNTS, ou bien au niveau de l'interface matrice/renfort [Bartholome 2008].

L'utilisation de matrice de type polymère thermoplastique fait également l'objet de travaux de recherches [Gorga,2006]. Cependant, ces études demeurent limitées par rapport aux thermodurcissables, notamment du fait de leurs champs d'applications moins vastes.

La particularité des nano-composites polymère-CNT réside dans la finalité multifonctionnelle du matériau obtenu, du fait des propriétés intrinsèques des CNTs. En effet, l'ajout de CNTs dans une matrice polymère lui confère en plus de la rigidité mécanique, des augmentations significatives de conductivités électrique et thermique.

II.6.4 Propriétés des nano-composites polymère-CNT :

II.6.4.1 Propriétés électriques :

La littérature cite énormément de travaux de recherche visant à mettre au point un matériau nanocomposite à base de CNTs avec des performances électriques satisfaisantes [Li 2007] - [Kilbride 2002]. Les différentes approches s'intéressent notamment à favoriser l'apparition du phénomène de percolation [Kirkpatrick 1973] qui met en évidence le passage du caractère isolant à celui de conducteur du composite. Hart et al. ont fabriqué un composite à base de CNTs et une matrice polymère en polystyrène ayant une conductivité électrique de 10 S/cm à 2 % de CNTs [Grossiord 2008].

II.6.4.2 Propriétés thermiques :

L'élaboration d'un matériau nanocomposite avec un niveau de conductivité thermique élevé est un défi important à relever du fait des applications prometteuses, en particulier dans la réalisation de composants électroniques. Diverses études ont récemment montré une augmentation de 40 % de la conductivité thermique d'une résine epoxy ou du polyuréthane chargée à 0,5 % en masse de CNTs [Cai 2008] - [Wang 2009], comme représenté ci-dessous :

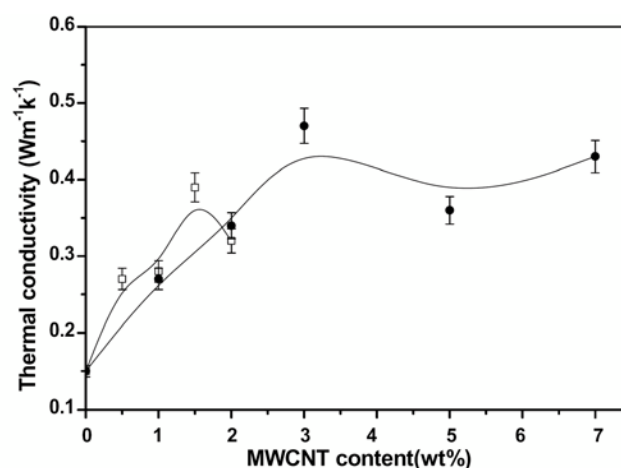


Figure II.6 : Evolution de la conductivité thermique dans un nanocomposite à matrice polyuréthane, avec des MWNTs modifiés par deux voies chimiques différentes [Cai 2008]

II.6.4.3 Propriétés mécaniques :

La contrainte à la rupture peut être diminuée par la présence de défauts associés aux agglomérats de nanotubes [Andrews 2002]. La résistance à la rupture de ces composites est améliorée lorsque la matrice et les charges possèdent une énergie interfaciale suffisante pour permettre le transfert des efforts de la matrice au renfort. La dispersion des nanotubes dans une matrice polyéthylène téréphtalate permet d'augmenter le module d'Young du polymère de (1,5 GPa à 1,9 GPa) ainsi que la contrainte à la rupture de (60 MPa à 68 MPa) avec (2%) de (NTC) [Kim 2007]. Avec ce même taux de charge une augmentation de (214%) du module d'élasticité est observée dans une matrice polyamide [Liu 2004]. Dans une matrice polyéthylène une amélioration de (89% et 56%) respectivement du module d'Young et de la contrainte à la rupture peut être observée à (10%) de charges. [Xiao 2007]

II.6.4.4 Comportement au feu

L'utilisation de nano-charges comme alternative aux agents retardateurs de flamme conventionnels permet d'améliorer fortement le comportement au feu des polymères. La charge la plus communément utilisée à cet effet est l'argile. Cependant, l'étude de nano-composites chargés en nanotubes de carbone montre l'efficacité de ces charges en tant qu'agent retardateur. Kashiwagi et al [Kashiwagi 2002], ont montré que le pic de débit calorimétrique de composites (PP/NTC) contenant (1%) et (2%) en volume de (NTC) ne représentait respectivement que (27%) et (32%) du pic de débit calorifique du polypropylène seul. Ces résultats sont comparables à ceux obtenus pour des composites (PP/PP-g-AM) (polypropylène greffé anhydride maléique)/argile. L'introduction de (5%) en masse de (NTC) dans une matrice polyamide-6 montre également l'efficacité de ces charges dans le retard au feu même si le mécanisme n'est pas encore totalement élucidé [Zidour 2012].

II.6.4.5 Propriétés optiques et photovoltaïques:

Avant la fin de la première moitié de ce siècle, la conversion directe de la lumière du soleil en électricité grâce au photovoltaïque devrait franchir le seuil qui le rendra compétitif par rapport aux autres sources de production d'électricité. L'oxyde d'indium-étain (90 % indium, 10 % étain) est le matériau le plus utilisé actuellement pour la fabrication d'électrodes transparentes. Appliqué en couches minces sur une pellicule de plastique transparent, il confère à cette pellicule des propriétés conductrices tout en préservant sa transparence.

Toutefois, à cause de sa friabilité, de sa faible capacité à plier et de sa faible résistance à l'abrasion, il est inadéquat pour de nombreuses applications. De plus, l'indium se fait rare et son coût s'en trouve en conséquence augmenté. Les nanotubes de carbone offrent une alternative intéressante, car ils sont mécaniquement plus souples et résistants que l'oxyde d'indium-étain,

tout en offrant une meilleure conductivité électrique. Ces électrodes peuvent être utilisées dans des produits tels que les écrans tactiles, les cellules photovoltaïques, les écrans à cristaux liquides, les systèmes d'éclairage à diodes électroluminescentes organiques (*OLEDs*), les téléphones cellulaires. Canestraro et al ^[Canestraro 2006], ont démontré l'amélioration des propriétés optiques (absorption de la lumière) et des propriétés électriques (transfert de charges) par l'incorporation de (*NTC*) dans un film de poly-3-hexylthiophène pour la préparation d'appareils photovoltaïques.

II.6 .5 Interface matrice-renfort dans les nano-composites à matrice polymère :

La liaison entre la matrice et les renforts est un phénomène physico-chimique fondamental qui est créée lors de la phase d'élaboration du composite. C'est l'interface matrice/renfort qui sera déterminante au niveau des propriétés finales du composite, et notamment du point de vue mécanique ^[Ajayan 2007].

Il est à rappeler que pour la plupart des matrices polymères, la compatibilité avec les CNTs est faible du fait de leurs structures chimiques très différentes. En effet, l'adhésion entre un CNT et un polymère est mauvaise du fait des tensions superficielles trop élevées ^[Gao 2005]. Ce désagrément empêche par ailleurs une dispersion efficace et homogène des CNTs à l'intérieur de la matrice.

De nombreuses études sont menées afin de comprendre et d'améliorer les phénomènes à l'interface ^{[Wei 2006]-[Ajayan 2000]}. Il s'agit principalement de travailler au niveau de la cohésion entre les deux éléments constitutifs du composite. Ceci peut être réalisé grâce à une modification de surface des CNTs avant leur insertion dans la matrice

II.6 .5.1 Méthodes de fabrication :

On peut citer aujourd'hui trois principales méthodes de fabrication de NC à matrice polymère et à renforts de *NTC* :

La polymérisation en présence *NTC* également appelée polymérisation in situ.

Le mélange avec le polymère en solution (solution blending)

Le mélange avec le polymère à l'état fondu (melt blending)

II.6 .5.1.1 Polymérisation in situ :

La fabrication de NC par un procédé de polymérisation in situ permet de s'affranchir des inconvénients des méthodes précédentes tout en gardant les avantages. Ce procédé est divisé en plusieurs étapes. Dans un premier temps, les charges sont ajoutées au monomère liquide. Etant donné la faible viscosité de ce dernier, la dispersion des charges peut s'effectuer grâce à l'utilisation d'ultrasons ou encore via agitation mécanique en régimes turbulents ^[Moniruzzaman 2006].

Une fois les charges bien dispersées dans la matrice, on débute la polymérisation. Lorsque la polymérisation est achevée, il ne reste plus qu'à extraire le monomère résiduel (ex : par dégazage sous vide).

Le premier avantage de cette méthode est qu'elle ne nécessite pas l'utilisation de solvants qui sont, rappelons le, coûteux et difficiles à éliminer. Le deuxième avantage est qu'elle permet d'obtenir un bon état de dispersion notamment grâce au fait que les charges sont introduites dans le monomère fondu qui a une faible viscosité [Penu 2008]

II.6.5.1.2 Mélange en solution :

Etant particulièrement adaptée pour la synthèse de NC en faibles quantités, cette technique fut pendant longtemps privilégiée du fait de la faible disponibilité et du fort coût de fabrication des NTC.

Cette méthode consiste à mélanger les NTC et le polymère dissous dans une solution. La dispersion des NTC dans la solution se fait généralement à l'aide des ultrasons ou via l'ajout d'un surfactant.

Un des principaux inconvénients de cette méthode est l'utilisation et l'élimination du solvant. Un autre inconvénient provient de l'utilisation des ultrasons, qui bien que très efficaces pour disperser les NTC, peuvent également détruire les chaînes macromoléculaires. Une solution consiste à disperser les NTC en solution grâce aux ultrasons avant l'introduction du polymère. [Moniruzzaman 2006]

II.6.5.1.3 Mélange à l'état fondu

Cette méthode est la plus simple. Dans ce cas, le polymère et les nanotubes sont incorporés, dans une extrudeuse chauffée. Le cisaillement apporté par la rotation des vis est l'élément déterminant dans la qualité de la dispersion des charges. Les (NTC) peuvent ainsi circuler au sein du polymère fondu. Des nano-composites à base de polyéthylène, polypropylène, polyamide, polycarbonate, polyéthylène téréphtalate, polylactide, polyméthacrylate de méthyle et autres polymères thermoplastiques ont été obtenus par cette méthode. [Aubry 2009]. L'inconvénient de cette méthode est que la viscosité augmente considérablement avec le taux de (NTC) [Lee 2008].

La mise en forme de matériaux composites à matrice polymère, nécessite la mise en place de procédés très précis afin d'obtenir un matériau de qualité. En effet, la synthèse d'un polymère thermodurcissable s'avère plus complexe que celle d'un thermoplastique.

Le second paramètre à prendre en compte dans la fabrication de composites est la dispersion des renforts au sein de la matrice. La dispersion des renforts est certainement l'étape fondamentale du procédé de fabrication de composites [Zidour 2012].

II.6.5.2 Dispersion des renforts :

II.6.5.2 .1 Utilisation des ultrasons :

La seule technique employée au laboratoire pour disperser les CNTs était l'usage des ultrasons, qui est une technique très connue et utilisée en abondance dans le domaine [Xiong 2006] - [Sluzarenko 2006]. Ce procédé mécanique consiste à utiliser les vibrations de la solution du bain pour casser les enchevêtrements de CNTs. Dans ce cas, le protocole expérimental se déroule en deux étapes :

dans un premier temps, la masse appropriée de CNTs est introduite dans un volume d'éthanol et placée aux ultrasons pendant ~1 heure, jusqu'à ce que le solvant soit entièrement évaporé ; ensuite la poudre de CNTs est ajoutée à la base et à nouveau soumise aux ultrasons durant 1 heure.

La dernière étape d'élaboration du composite consiste à rajouter le catalyseur à la solution précédente pour procéder à la réticulation du polymère.

Les images ci-dessous montrent que l'usage des ultrasons peut fournir des résultats assez satisfaisants. En effet, un tel procédé permet de briser les gros agrégats de CNTs. Cependant, des observations au microscope optique sur une gouttelette de la solution constituée de base + CNTs (après 2 heures de passages aux ultrasons) montrent que des agglomérats de tailles micrométriques persistent (Fig. II.7).

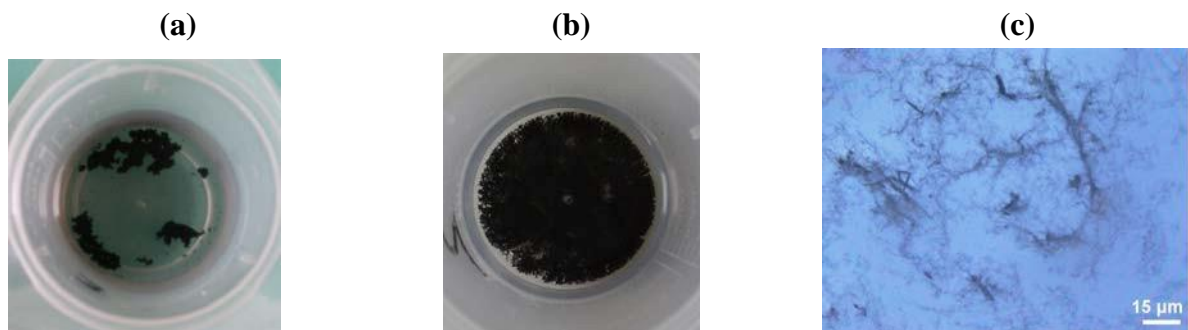


Figure II.7 : Photos montrant l'influence de la dispersion des CNTs par ultrasons. (a) CNTs dans l'éthanol avant passage aux ultrasons. (b) Après 1 heure aux ultrasons. (c) Image microscope optique d'une gouttelette de base + CNTs après 2 heures de dispersion. Des agrégats sont encore présents. [Bozlar 2009]

Par ailleurs, les observations au SEM sur ce genre de composites indiquent dans la plupart des cas une distribution hétérogène des CNTs dans la matrice epoxy. Il y a également formation de nombreux agrégats. Certes, la dispersion des CNTs par ultrasons favorise la rupture des CNTs, ce qui a pour conséquence une diminution de leurs facteurs d'aspect. On ne peut donc pas procéder à des temps de dispersion trop longs. Aussi, d'après nos observations aux microscopes (optique et électronique), les CNTs de plus petites longueurs ont une tendance plus prononcée à s'agréger à nouveau une fois qu'ils sont insérés dans la matrice polymère. Ceci peut s'expliquer par la prédominance des forces de Van der Waals entre les CNTs.

L'image SEM de la Fig. II.8 montre un faciès de rupture d'un composite epoxy- CNT renforcé à 0,1 wt%, ce qui est très faible. Les renforts ont été dispersés par ultrasons durant 2 heures. Le cliché montre que malgré le taux faible de CNTs, la concentration de ces derniers est élevée dans certaines zones, ce qui implique la formation d'agrégats. Ceci s'explique par les réductions de longueurs des CNTs au cours de la dispersion par ultrasons.

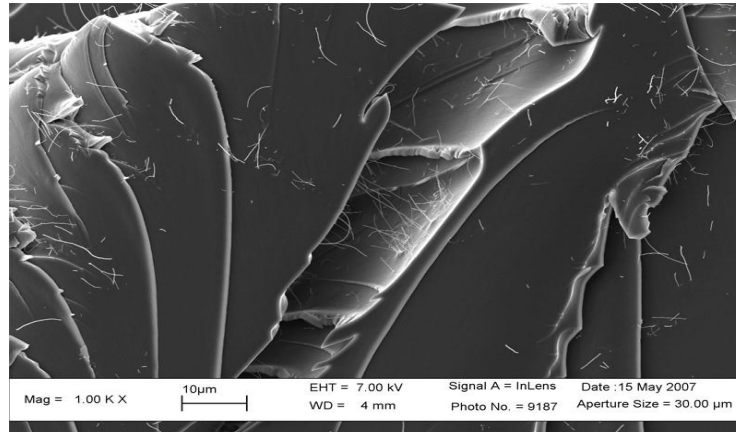


Figure II.8 : Image SEM d'un faciès de rupture d'un nanocomposite epoxy-CNT chargé à 0,1 wt%. Sur l'image, les CNTs apparaissent sous forme de « fibres blanches ».

Il nous a donc fallu déterminer une autre méthode de dispersion plus efficace permettant d'aboutir à une dispersion homogène des CNTs dans la matrice, sans détériorer leurs propriétés.

II.6 .5.2.2 Dispersion mécanique par tri-cylindre:

A l'origine, cet appareil a été conçu pour broyer des produits dans l'industrie pharmaceutique ou alimentaire (Fig. II.9). Son utilisation pour disperser les CNTs est récente. Thostenson et al. ont montré que le tri-cylindre est un outil assez performant pour disperser de manière homogène les CNTs dans une résine epoxy [Thostenson 2006]. Ils ont pu ainsi obtenir des niveaux de conductivités électrique et thermique supérieurs à d'autres travaux (utilisant notamment les ultrasons) cités dans la littérature.



Figure II.9 : Tricylindre Exakt 80E (Source : Exakt Vertriebs GmbH, Allemagne).

II.6 .5.2.3 Principe de fonctionnement:

Le principe général d'un tel système mécanique consiste à appliquer une combinaison de forces cisaillements et de pressions sur un fluide en régime laminaire (Fig. II.10).

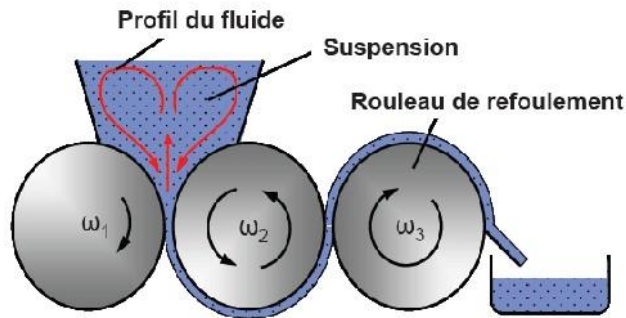


Figure. II.10 : Schéma du circuit d'un fluide dispersé par tricylindre (Source : IPAT, TU-Braunschweig, Allemagne).

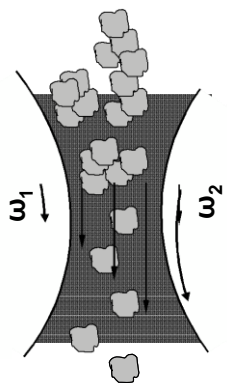
La solution à disperser est introduite au niveau des rouleaux 1 et 2. Le cylindre du milieu (numéro 2) tourne dans un sens opposé aux deux autres. On peut modifier la vitesse de rotation du rouleau de refoulement ω_3 (tr/min), qui peut varier entre 30 et 600 tr/min. Ensuite, les deux autres cylindres tournent à des vitesses de rotation différentes avec un rapport de démultiplication tel que [Bozlar 2009] :

$$\begin{cases} \omega_2 = \frac{1}{3} \omega_3 \\ \omega_1 = \frac{1}{3} \omega_3 \end{cases} \quad (2.1)$$

Le second paramètre que l'on peut modifier avec cet appareil est la distance entre chaque rouleau. Elle peut être comprise entre 5 et 130 μm .

La combinaison de ces deux paramètres permettant aussi bien de régler la vitesse de rotation des rouleaux (forces de cisaillement) que la distance (pression exercée sur le fluide) entre eux peut être résumée sous cette forme :

Forces de cisaillement



Forces de pression

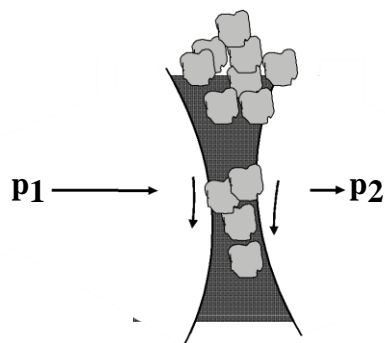


Figure. II.11 : Actions mécaniques exercées sur le fluide (Source : IPAT TU-Braunschweig, Allemagne).

La dispersion de matériaux avec cet appareil s'effectue donc à partir de plusieurs paramètres ajustables. Nous avons dû travailler sur l'établissement d'un protocole précis afin d'obtenir les meilleurs résultats en matière de dispersion des CNTs.

Dans notre cas, la solution liquide contenant uniquement la base et les agrégats de CNTs est versée au niveau des rouleaux 1 et 2. Le liquide est récupéré à l'aide d'une spatule puis réinjecté dans le circuit durant un temps déterminé. Une étude récente a démontré que l'utilisation d'un tricylindre pour disperser des CNTs dans une matrice epoxy conduisait à de bons résultats en matière de dispersion [Nadler 2008]. De plus, cette méthode évite de trop casser les CNTs.

Finalement, la dispersion mécanique par tri-cylindre a été appliquée pour disperser aussi bien les CNTs que les hybrides Al₂O₃-CNT dans une matrice thermodurcissable.

II.6.6 Marchés

D'après un rapport de la business communication, le marché mondial total pour les nano-composites polymères, en 2003, a atteint (11123 tonnes) pour une valeur de (90,8 millions de dollars). Avec une croissance annuelle estimée à (18,4%), il devrait représenter, en 2008, (36000 tonnes) soit une valeur de (211 millions) de dollars. Même si les productions des thermodurcissables et thermoplastiques sont sensiblement les mêmes en volume actuellement, la valeur totale des thermoplastiques est 3,5 fois plus importante. En 2008, les thermoplastiques devraient représenter (77%) de la production en volume et (85%) en valeur.

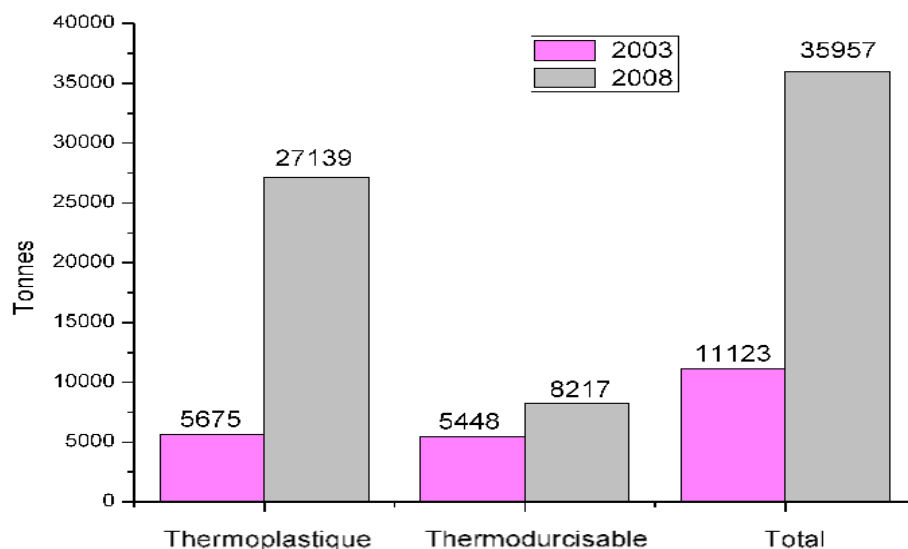


Figure II.12 : Production mondiale (en tonnes) de nanocomposites polymères.

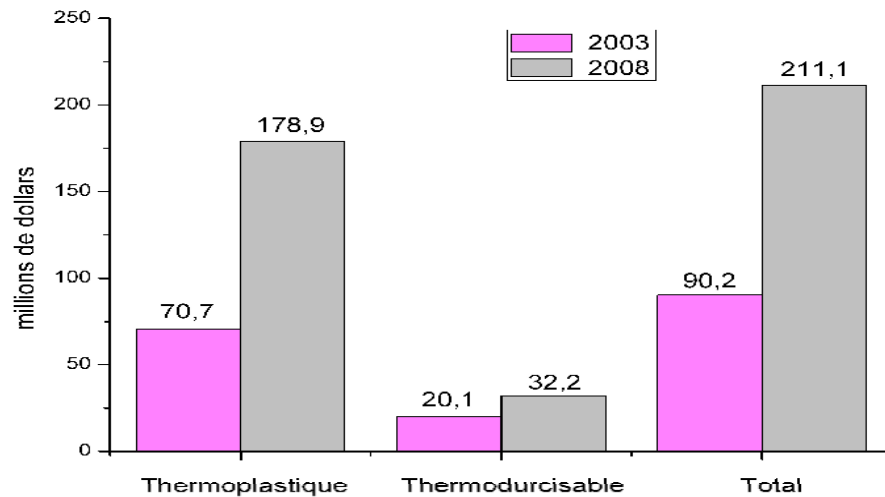


Figure II.13 : Production mondiale (montant en millions de dollars) de nanocomposites polymères

Concernant le marché de l'emballage pour les nanocomposites, BRG Townsend Inc. prévoyait, en 2002, que la consommation pourrait atteindre (2200 tonnes) par an d'ici 2007 et (45000 tonnes) en 2011.

Les nano-composites font partie des activités de grands groupes comme Bayer, GE, Honeywell à côté de start-ups beaucoup plus spécialisées.

Les nano-composites utilisent maintenant une large gamme de matrices résineuses (Tableaux.II.4). Les nanoparticules les plus utilisées sont des argiles dont les principaux fournisseurs sont Nanocor et Southern Clay Products. Une nouvelle génération de nanomatériaux synthétiques comme les nanotubes, les nano-fibres céramiques laissent entrevoir de larges perspectives mais pas avant quelques années.

Tableaux II.6 : Liste de quelques fournisseurs de nanocomposites

Fournisseur	Matrice	Renfort	Marché
Bayer AG	Nylon 6	argile	film barrier
Clariant	PolyPropylène	argile	Packaging
Creanova	Nylon 12	nano-tubes	conducteur électrique
GE Plastics	PPO/Nylon	nano-tubes	pièces automobiles peintes
Honeywell	Nylon 6	argile	films et bouteilles
Hyperion	PETG, PBT, PPS, PC, PP	nano-tubes	conducteur électrique
Nanocor	Nylon 6, PP, Nylon MDX6	argile	bouteille de bière, moulage
Polymeric Supply	Polyester insaturé	argile	transport, marine
RTP	Nylon 6, PP	argile	conducteur électrique


II.8 Conclusion:

Les nanocomposites ont leurs propres limites intrinsèques notamment techniques mais sont également confrontés au problème de leur coût.

Le premier facteur à contrôler est la taille, la distribution et la répartition homogène des nanoparticules dans la matrice qui confèrent au matériau ses propriétés spécifiques. Il faut développer de nouvelles techniques et procédés pour atteindre la phase d'industrialisation et surmonter les incompatibilités des méthodes antérieures vis-à-vis de la taille nanométrique.

Sans ce passage à une production de masse et une baisse des coûts, les nanocomposites se cantonneront à des marchés de niche, comme dans le secteur de l'aéronautique pouvant accepter un surcoût au profit de la performance, ou à des applications beaucoup plus ciblées qui ne peuvent être obtenues que grâce aux propriétés uniques des nanocomposites.

Le second problème est celui de l'approvisionnement des nanocomposants à l'image de la production en masse de nanotubes de carbone qui, malgré leurs nombreux avantages, ne sont pas encore produits en quantité suffisante.



Chapitre III

Formulation théorique sur la vibration libre d'un nanotube de carbone double couche situé dans une matrice polymère

III.1 Introduction :

L'étude et l'analyse des vibrations ont pris, au cours des dernières années, un essor considérable en raison du développement de techniques plus en plus sophistiquées et de besoins les plus variés dans différents domaines : mécanique (transports, machines...), acoustique, optique, transmission, etc.

L'analyse des vibrations linéaires ou non linéaires est une thématique de recherche importante, tant d'un point de vue académique qu'industrielle et qui touche de nombreux domaines, tels que l'aéronautique, le génie civil, les transports, l'acoustique musicale ou encore le génie nucléaire. Pour ces vibrations, la gamme de techniques ou de logiciels dédiés à l'étude expérimentale ou numérique est très large et permet de traiter un grand nombre de problèmes de structures. La vibration et la stabilité des structures situées dans **des fondations élastiques** ont été largement adoptées par plusieurs recherches pour modéliser divers problèmes constructifs pendant les décennies passées [Bensattalah 2016].

L'objectif de ce chapitre est d'analyser les vibrations libres transversales d'un nanotube de carbone double couche (DWCNT), entouré par un milieu élastique (matrice polymère), en utilisant le modèle élastique non local de la poutre Euler-Bernoulli. Pour atteindre cet objectif nous nous basons sur l'équation différentielle du modèle élastique non local de la poutre Euler-Bernoulli. Ensuite, nous allons étudier les différents paramètres qui influent sur la vibration libre du nanotube tels que le rapport de petite échelle (e_0a), le rapport (L/d), le nombre de mode (k), le coefficient de Winkler, la chiralité du nanotube (n, m).

III.2 Comportement vibratoire d'un nanotube de carbone en milieu élastique :

La propagation transversale d'onde dans les nanotubes de carbone de type (zigzag, amchair et chiral) soumise dans une matrice polymère (un milieu élastique) est étudiée en se basant sur le modèle de poutre élastique, dont la vibration est analysée par l'équation obtenue par le modèle d'Euler-Bernoulli, en utilisant la théorie d'élasticité non-locale. L'effet de petite taille sur les caractéristiques de vibration des nanotubes de carbone est traité. Dans ces exemples de calculs, les propriétés mécaniques des nanotubes de carbone sont traitées comme fonctions de l'effet de la chiralité et du milieu élastique (la matrice de polymère).

Dans cette partie de ce travail nous nous basons sur la théorie d'élasticité non-locale pour développer un modèle analytique pour but d'étudier l'effet de la chiralité et du milieu élastique (la matrice de polymère) sur la vibration d'un nanotube de carbone double paroi.

III.3 Modélisation du milieu élastique :

Le modèle le plus simple concernant la base élastique est le modèle de Winkler, qui considère la base comme une série de ressorts séparés sans effets d'accouplement.

La modélisation de Winkler est l'une des méthodes les plus fondamentales a été proposée en 1867 par Winkler. L'approche présente une relation linéaire entre le déplacement algébrique normale de la structure et de la pression de contact entre la poutre et la fondation élastique. Le modèle Winkler représente cette fondation est modelée par des ressort verticaux qui ne prend pas en compte les déformations de cisaillement transversal et qui est destinée à simplifier l'obtention des solutions analytiques.

Ceci a été amélioré plus tard par Pasternak en 1954 qui a tenu compte a également proposé un modèle sur la base du modèle de Winkler. Il a supposé qu'il y aurait une interaction de cisaillement entre les ressorts, ce qui peut être accompli en reliant les ressorts à une couche incompressible horizontale qui ne se déforme que dans le sens du cisaillement transversal Les déformations et les forces maintiennent l'équilibre dans la couche de cisaillement décrit par un module de Pasternak K_s . des interactions entre les ressorts séparés. Dans le modèle de Winkler en présentant un nouveau paramètre dépendant. Dès lors, le modèle de Pasternak était largement employé pour décrire le comportement mécanique des interactions structures-bases élastiques.

De ce fait, le milieu exerce une densité de force de rappel égale à

$$f(x) = -K_{win} \cdot W(x) \quad (3.1)$$

Où le signe négatif indique que la pression est opposée à la flèche du tube extérieur, et (K_{win}) Le rapport Winkler est une constante déterminée par les constantes matérielles du milieu élastique.

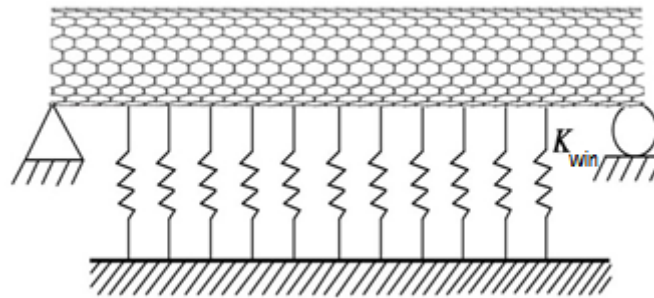


Figure III.1 : Vibration transversale d'une poutre élastique

III.4 Différentes théorie de poutre :

La construction d'une théorie de poutre nécessite l'introduction de certaines hypothèses, qui représentent des simplifications acceptables de la réalité. Plusieurs théories dans la littérature jouent sur la prise en compte ou non du cisaillement. On cite, dans ce qui suit, les trois les plus répandues.

La théorie d'Euler-Bernoulli, est un modèle utilisé dans le domaine de la résistance des matériaux.

Puisque le matériau multicouche est homogénéisé dans notre cas on peut considérer une seule couche dont le nombre d'équation ne dépend pas du nombre de couches.

Dans cette théorie, les modèles sont basés sur une distribution linéaire des déplacements suivant l'épaisseur du matériau. L'hypothèse dans cette théorie :

- Après déformation, les déformations dues au cisaillement transversal sont négligées (pas de cisaillement sur la hauteur du matériau).
- La section transversale reste perpendiculaire à la ligne moyenne de matériaux et la section plane reste plane.
- La fonction $f(z)$ qui décrit la répartition de déplacement suivant l'épaisseur du matériau est nulle.

$$f(z) = 0 \quad (3.2)$$

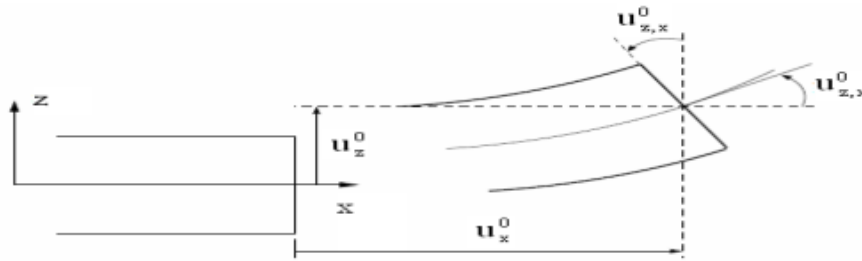


Figure III.2 : Cinématique d'Euler Bernoulli

Pour le cas des matériaux élancés et d'après la théorie classique, le déplacement d'un point M est donné par les deux composantes suivantes :

$$U(M) = \begin{cases} u(x, z) = u_0(x) - z \frac{\partial w_0(x)}{\partial x} \\ w(x, z) = w_0(x) \end{cases} \quad (3.3)$$

$u(x, z)$: C'est le déplacement suivant x et $w(x, z)$ est le déplacement dans la direction de Z.

La rotation autour de l'axe Y, provoquée par la flexion et $\frac{\partial w_0(x)}{\partial x}$

Ou $u_0(x)$ et $w_0(x)$ sont les composantes de déplacement au milieu de la section et sur la ligne moyenne de nanomatériaux, respectivement le long des axes X et Z.

$$\gamma_{xz}(x) = \frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x} = 0 \quad (3.4)$$

Cela veut dire que la distorsion est nulle et par conséquent la contrainte de cisaillement est nulle puisque,

$$\tau_{xz} = G_{xz} \gamma_{xz} = 0 \quad (3.5)$$

Cette théorie ne tient pas en compte le cisaillement.

La théorie de Timoshenko est plus riche et plus générale que la théorie élémentaire des poutres au prix d'une fonction supplémentaire. Cette solution permet d'affiner les solutions analytiques

issues de la théorie classique. Toutefois ces solutions sont entachées d'erreurs au voisinage des appuis et de la zone indentation où nous pouvons avoir des concentrations de contrainte et des champs de déplacement non homogènes [Tagrara 2016].

Elle s'applique sur des poutres courtes, elle est basée sur le principe; qu'après déformation, la section plane reste plane mais elle perd sa perpendicularité par rapport à la ligne moyenne de la poutre. Ceci est dû au cisaillement transversal, découvert par Timoshenko, sur l'épaisseur de la poutre. Cette théorie est analogue à la théorie de "Reissner-Mindlin" dans le cas des plaques épaisses [Timoshenko 1972]. Dans le cas où nous avons un élancement faible, l'effet du cisaillement devient plus important sur la déformée.

Il existe un cisaillement uniforme et les déformations dues au cisaillement transversal ne sont pas négligées. C'est la théorie de premier ordre (FSDBT).

Le déplacement d'après Timoshenko s'écrit comme suit :

$$U(M) = \begin{cases} u(x, z) = u_0(x) - z \frac{\partial w_0(x)}{\partial x} + z \varphi_0(x) \\ w(x, z) = w_0(x) \end{cases} \quad (3.6)$$

Où

$\varphi_0(x)$: est la rotation de la section mesurée sur la ligne moyenne de matériau.

Par définition, la distorsion est donnée par la relation suivante :

$$\gamma_{xz}(x) = \frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x} = -\frac{\partial w_0(x)}{\partial x} + \varphi_0(x) + \frac{\partial w_0(x)}{\partial x} \quad (3.7)$$

$$\gamma_{xz}(x) = \varphi_0(x) \quad (3.8)$$

Sachant que la contrainte de cisaillement est égale :

$$\tau_{xz} = G_{xz} \gamma_{xz} = G_{xz} \varphi_0 \quad (3.9)$$

G_{xz} : est le module de cisaillement transversal qui est supposé constant.

Avec cette théorie, les contraintes tangentielles de cisaillement sont constantes et uniformes sur toute l'épaisseur du matériau, cela veut dire qu'elles existent même sur les bords supérieurs et inférieurs de matériaux et pourtant il n'y a aucun chargement qui induit le cisaillement.

Cette contradiction mène à introduire des coefficients de correction pour mieux considérer le cisaillement transversal. Ces coefficients correcteurs notés "k" dépendent de la forme géométrique de matériaux considérée.

La non nullité des contraintes tangentielles sur les bords extrêmes du matériau et l'introduction des coefficients de correction de cisaillement ont menés d'autres chercheurs à essayer de trouver une autre théorie pouvant tenir compte de ces facteurs, c'est « la théorie d'ordre élevé ». [Rakrak 2016]

Dans cette théorie la distribution des champs de déplacement est non linéaire selon l'épaisseur du matériau. Elle est plus précise que la théorie du premier ordre puisqu'elle introduit une fonction qui tient compte du phénomène de « gauchissement ». Ce phénomène apparaît lorsque la section transversale du matériau perd sa planéité. La fonction $f(z)$ représente le gauchissement et sa dérivée $f'(z)$ le cisaillement.

Dans ce cas, le champ de déplacement devient :

$$U(M) = \begin{cases} u(x, z) = u_0(x) - z \frac{\partial w_0(x)}{\partial x} + f(z)\varphi_0(x) \\ w(x, z) = w_0(x) \end{cases} \quad (3.10)$$

$$\gamma_{xz}(x) = \frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x} = -\frac{\partial w_0(x)}{\partial x} + f'(z)\varphi_0(x) + \frac{\partial w_0(x)}{\partial x} \quad (3.11)$$

$$\gamma_{xz}(x) = f'(z)\varphi_0(x) \quad (3.12)$$

Pour que les contraintes tangentielles soient nulles sur les bords extrêmes de la poutre, on doit avoir :

$$f'(z) = f'\left(+\frac{h}{2}, -\frac{h}{2}\right) = 0 \quad (3.13)$$

C'est la condition qui nous permet d'avoir une répartition parabolique des contraintes de cisaillement sur l'épaisseur matériau d'une part et de choisir correctement des fonctions cubiques qui répondent à la condition (3.12).

Selon l'expression de la fonction de gauchissement, $f(z)$ quelques modèles sont présentés dans la littérature des nanomatériaux :

Le modèle Euler-Bernoulli (la théorie classique) ETB :

$$f(z) = 0 \quad (3.14)$$

Le modèle de Timoshenko ou bien la théorie du premier ordre FSDT

$$f(z) = z \quad (3.15)$$

Le modèle d'ordre élevé, avec l'approche de Levinson ^[Levinson 1980], Murthy ^[Murthy 1981] et Reddy ^[Reddy 1984]

$$f(z) = \frac{5z}{4} \left(1 - \frac{4z^2}{3h^2}\right) \quad (3.16)$$

Le modèle exponentiel proposé par Afaq et al ^[Afaq 2003]

$$f(z) = ze^{-2\left(\frac{z}{h}\right)^2} \quad (3.17)$$

Le modèle d'Aydogdu ^[Aydogdu 2009]

$$f(z) = z\alpha \frac{-2\left(\frac{z}{h}\right)^2}{\ln\alpha} \quad (3.18)$$

Avec, h étant l'épaisseur ou le diamètre du matériau.

III.5 : Le modèle continu non local du nanocomposite à matrice polymère et nano-renfort (nanotube de carbone) :

Le nanotube de carbone est situé au cœur d'une co-axial cylindrique de polymère. Le nanotube de carbone double couches pourraient être imaginée comme un groupe de coaxiales cylindrique emballé en commun, avec uniforme intervalle d'espacement et d'épaisseur de l'unique couche de nanotube.

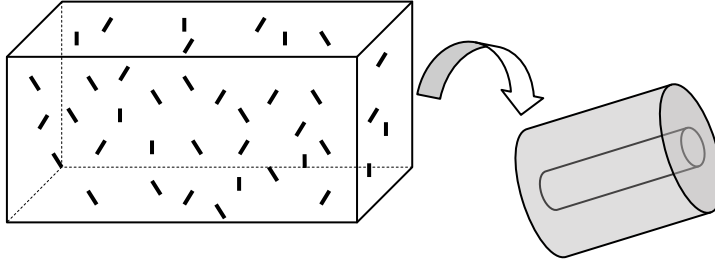


Figure III.3 : Le modèle du nanocomposite à matrice polymère et nano-renfort (nanotube de carbone)

Dans la théorie d'élasticité non local la contrainte au niveau d'un point de référence(x) et considéré comme une fonction du champ de déformation estimée a chaque point dans le corps Par conséquent, la théorie non locale fournit une description plus précise du comportement matériel comparée à la théorie (locale) classique.

L'équation de base pour un solide élastique non local linéaire, homogène et isotrope n'a pas soumis par une force extérieure sur la base de la poutre d'Euler-Bernoulli est données par :

$$\begin{cases} u(x, z) = u_0(x) - z \frac{\partial w_0(x)}{\partial x} \\ w(x, z) = w_0(x) \end{cases}$$

La déformation (ε) pour le modèle de poutre d'Euler-Bernoulli est donnée par

$$\varepsilon_{xx} = -z \frac{\partial^2 w_0(x)}{\partial x^2} \quad (3.19)$$

Le principe de "Hamilton " est utilisé pour dériver les équations du mouvement. Ce principe peut être énoncé sous une forme analytique [Reddy 1984]

$$\int_0^t (\delta u + \delta f + \delta v - \delta k) dt = 0 \quad (3.20)$$

Où δu est la variation virtuelle de l'énergie de déformation ; δv est l'énergie de la force Van-der-waals entre la couche de nanotube de carbone, δf est la variation virtuelle de l'énergie potentielle, et δk est la variation virtuelle de l'énergie cinétique.

La variation de l'énergie de déformation de la poutre peut être exprimée comme :

$$\delta u = \int_A \int_0^l (\sigma_{xx} \delta \varepsilon_{xx} + \tau_{xz} \delta \gamma_{xz}) dA dx \quad (3.21)$$

Le moment de flexion résultant dans une section de poutre est donné comme suit :

$$M = \int_A z \sigma_x dA \quad (3.22)$$

L'effort tranchant résultant dans une section de poutre est donné comme suit :

$$T = \beta \int_A \tau_{xz} dA; \quad (3.23)$$

Substituant l'équation (3.5) et (3.19) dans (3.21) :

$$\delta u = \int_A \int_0^l \sigma_{xx} \left(-z \frac{\partial^2 \delta w_0(x)}{\partial x^2} \right) dA dx \quad (3.24)$$

Substituant l'équation (3.24) dans (3.26) :

$$\delta u = \int_0^l M \left(-\frac{\partial^2 \delta w_0(x)}{\partial x^2} \right) dx \quad (3.25)$$

Détermination de principe de milieu élastique :

$$\delta f = \int_0^l k_w w \delta w dx \quad (3.26)$$

La variation de l'énergie cinétique de la plaque est exprimée par :

$$\delta k = \int_A \int_0^l \left(-\rho \frac{\partial^2 w(x)}{\partial t^2} \delta w \right) dA dx \quad (3.27)$$

L'énergie due à la force de van-der waals entre les couches de nanotube :

$$\delta v = - \int_0^l p(x) \delta w dx \quad (3.28)$$

La surface et le moment d'inertie d'un nanotube de carbone est donné comme suit :

$$A = \int_A dA ; I = \int_A z^2 dA \quad (3.29)$$

Substituant l'équation (3.29) dans (3.27) :

$$\delta k = -\rho A \int_0^l \frac{\partial^2 w(x)}{\partial t^2} \delta w dx \quad (3.30)$$

Substituant les expressions δu , δv , δf et δk des équations (3.25), (3.26), (3.28) et (3.30) dans (3.20) et intégrant par parties pour obtenir l'équation du mouvement de la théorie proposée.

$$-\int_0^l M \left(\frac{\partial^2 \delta w_0(x)}{\partial x^2} \right) dx + \int_0^l k_w w \delta w dx - \int_0^l p(x) \delta w dx + \rho A \int_0^l \frac{\partial^2 w(x)}{\partial t^2} \delta w dx = 0$$

$$\Rightarrow \frac{\partial T}{\partial x} = k_w w + \rho A \frac{\partial^2 w(x)}{\partial t^2} - p(x) = 0 \quad (3.31)$$

Où $P(x)$ est la force transversale distribuée selon l'axe x qui représente les pressions de Van der Waals par unité de longueur axiale exercée sur les parois intérieures et extérieures du nanotube, w est le déplacement transversale, ρ est la densité, A est la section transversale du nanotube.

III.6 Vibration libre d'un nanotube de carbone double couche

Dans ce chapitre on a étudié la vibration libre d'un nanotube de carbone double couche dans un milieu élastique (matrice polymère), par l'utilisation du modèle Euler-Bernoulli. La variation le paramètre ($e0a$), le nombre de mode (k), le rapport (L/d), et le nombre de maille (n) sont traitées pour étudier les rapports de fréquences (ω_N/ω_L).

La propagation transversale d'onde dans les nanotubes de carbone double couche est étudiée en se basant sur le modèle de la poutre d'Euler Bernoulli, en utilisant la théorie d'élasticité nonlocal.

La relation constitutive non-locale unidimensionnelle pour le nanotube peut être approchée à

$$\sigma_x - (e0a)^2 \frac{\partial^2 \sigma_x}{\partial x^2} = E_{SWNT} \left(-z \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} \right) \quad (3.32)$$

Où E_{SWNT} est le module de Young de nanotubes monocouches. Ainsi, le coefficient ($e0a$) dans la modélisation a un effet de petite taille sur la réponse des nanostructures. En outre, $e0$ est une constante appropriée à chaque matériau, et a est une longueur interne caractéristique du matériau (par exemple, la longueur de la liaison C-C, la distance granulaire).

Tu et Ou-Yang ^[Tu 2002], ont indiqué que la relation entre le module de Young de nanotubes de carbone multicouches (MWCNT) et le nombre de couches N' peut être exprimé comme :

$$E_{MWNT} = \frac{N'}{(N'-1+t/h)} \frac{t}{h} E_{SWNT} \quad (3.33)$$

Où, E_{MWNT} , E_{SWNT} , t , N' et h sont le module Young de nanotubes multicouches, le module de Young de nanotubes monocouches, l'épaisseur de la couche effective des nanotubes monocouches, N' le nombre de couches et la distance entre les couches. Dans le cas de nanotubes de carbone monocouche, $N' = 1$ donc. $E_{MWNT} = E_{SWNT}$.

Les modules de Young utilisés dans cette étude de trois types de nanotubes de carbone double couches (DWCNT), armchair, zigzag et chiral tubules, sont calculés par Bao Wen Xing et al.

^[Bao 2004] basé sur la simulation de la dynamique moléculaire (MD).

La simulation de la dynamique moléculaire (MD) consiste à calculer l'évolution d'un système de particules au cours du temps. Ces simulations servent de modèles structuraux et dynamiques pour la compréhension de résultats expérimentaux.

Les résultats numériques sont en accord avec les expérimentaux existants [Liu 2001]-[Tomblor 2000].

On substituant l'équation (3.22) et (3.29) dans l'équation (3.32) comme suit :

$$\begin{aligned} \left(1 - (e0a)^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2}\right) \cdot M &= E \left(-\frac{\partial^2 w}{\partial x^2}\right) \cdot I \\ \Rightarrow M &= (e0a)^2 \frac{\partial^2 M}{\partial x^2} - E \cdot I \left(\frac{\partial^2 w}{\partial x^2}\right) \end{aligned} \quad (3.34)$$

On substituant l'équation (3.31) dans l'équation (3.34).

$$\begin{aligned} M &= (e0a)^2 \left[\rho A \frac{\partial^2 w}{\partial t^2} - P(x) + k_{win} w \right] - E \cdot I \left(\frac{\partial^2 w}{\partial x^2}\right) \\ \Rightarrow M &= -EI \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} + (e0a)^2 \left[\rho A \frac{\partial^2 w}{\partial t^2} - P(x) + k_{win} w \right] \end{aligned} \quad (3.35)$$

La dérivation de l'équation (3.35) deux fois donne :

$$\frac{\partial T}{\partial x} = -EI \frac{\partial^4 w}{\partial x^4} + (e0a)^2 \left[\rho A \frac{\partial^4 w}{\partial x^2 \partial t^2} - \frac{\partial^2 P(x)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 k_{win} w}{\partial x^2} \right] \quad (3.36)$$

On substituant l'équation (3.31) dans l'équation (3.36) pour obtenir l'équation différentielle générale de la vibration transversale d'un nanotube de carbone monocouche basé sur la théorie d'Euler-Bernoulli :

$$\begin{aligned} \rho A \frac{\partial^2 w}{\partial t^2} - P(x) + k_w w &= -EI \frac{\partial^4 w}{\partial x^4} + (e0a)^2 \left[\rho A \frac{\partial^4 w}{\partial x^2 \partial t^2} - \frac{\partial^2 P(x)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 k_{win} w}{\partial x^2} \right] \\ \Rightarrow EI \frac{\partial^4 w}{\partial x^4} + \left(1 - (e0a)^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2}\right) \left(\rho A \frac{\partial^2 w}{\partial t^2} - P(x) + k_{win} w\right) &= 0 \end{aligned} \quad (3.37)$$

Les nanotubes de carbone double couches sont des matériaux élastiques se constitué d'un arrangement concentrique de deux nanotubes, avec la force d'interaction de van der waals entre les deux couches. En supposant que les couches intérieur et extérieur ont la même épaisseur et des constantes de matériau effectif, l'équation (3.37) peut être utilisée pour chacun des couches intérieures et extérieures des nanotubes de carbone double couches dans un milieu élastique (matrice polymère). Par conséquence, l'équation générale de la vibration transversale du nanotube intérieure et extérieure respectivement est donnée comme suit :

$$\left(EI_1 \frac{\partial^4 w_1}{\partial x^4} + \left(1 - (e0a)^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2}\right) \left(\rho A_1 \frac{\partial^2 w_1}{\partial t^2} - P_{12}(x)\right) \right) = 0 \quad (3.38a)$$

$$\left(EI_2 \frac{\partial^4 w_2}{\partial x^4} + \left(1 - (e0a)^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2}\right) \left(\rho A_2 \frac{\partial^2 w_2}{\partial t^2} - P_{21}(x) + k_{win} w\right) \right) = 0 \quad (3.38b)$$

Où les indices 1 et 2 désignent le nanotube intérieur et extérieur respectivement,

P_{12} , P_{21} sont les pressions axiales de Van der Waals par unité de longueur axiale exercée sur le nanotube intérieur par le nanotube extérieur et le nanotube extérieur par le nanotube intérieur

respectivement. la force d'interaction van der waals à un point quelconque entre deux tubes est une fonction linéaire comme suit :

$$\begin{cases} P_{12} = c(w_2 - w_1) \\ P_{21} = -P_{12} = -c(w_2 - w_1) \end{cases} \quad (3.39)$$

Où (c) est le coefficient d'interaction intertube par unité de longueur entre deux tubes, ce qui peut être estimé par Sudak et al [Sudak 2003] :

$$c = \frac{320(d_{in})_{\text{erg/cm}^2}}{0.16a^2} \quad (3.40)$$

Où (d_{in}) est le diamètre du nanotube intérieur.

Considérons un nanotube de carbone à double paroi de longueur L dans lequel les deux extrémités sont simplement appuyées. Les modes vibratoires du (DWCNT) sont sous la forme [Batra 2007].

$$w_1 = \overline{W}_1 e^{i\omega t} \sin(\lambda x), w_2 = \overline{W}_2 e^{i\omega t} \sin(\lambda x), \text{ et } \lambda = \frac{N\pi}{L}, (k = 1, 2, \dots) \quad (3.41)$$

Où (\overline{W}_1 et \overline{W}_2) sont les amplitudes de déflexions des tubes interne et externe.

Substituant l'équation (3.39) et l'équation (3.41) dans l'équation (3.38a) et (3.38b) nous donne le système homogène.

$$\begin{cases} EI_1 \frac{\partial^4 w_1}{\partial x^4} + \rho A_1 \frac{\partial^2 w_1}{\partial t^2} - P_{12}(x) - (e0a)^2 \rho A_1 \frac{\partial^4 w_1}{\partial x^2 \partial t^2} + (e0a)^2 \frac{\partial^2 P_{12}(x)}{\partial x^2} = 0 \\ EI_2 \frac{\partial^4 w_2}{\partial x^4} + \rho A_2 \frac{\partial^2 w_2}{\partial t^2} - P_{21}(x) + k_w w - (e0a)^2 \rho A_2 \frac{\partial^4 w_2}{\partial x^2 \partial t^2} + (e0a)^2 \frac{\partial^2 P_{21}(x)}{\partial x^2} - (e0a)^2 \frac{\partial^2 k_{win} w}{\partial x^2} = 0 \end{cases}$$

$$\Rightarrow \left\{ \begin{aligned} ((EI_1 \cdot \lambda^4 + (-\rho A_1 \omega^2 + c)(1 + (e0a)^2 \lambda^2)) \overline{W}_1 + (-c)(1 + (e0a)^2 \lambda^2) \overline{W}_2) &= 0 \end{aligned} \right. \quad (3.42a)$$

$$\Rightarrow \left\{ \begin{aligned} ((-c)(1 + (e0a)^2 \lambda^2) \overline{W}_1 + (EI_2 \lambda^4 + (-\rho A_2 \omega^2 + c + k_{win})(1 + (e0a)^2 \lambda^2)) \overline{W}_2) &= 0 \end{aligned} \right. \quad (3.42b)$$

L'équation (3.42) sous forme matriciel et comme suit :

$$\Rightarrow \begin{bmatrix} K_{11} & K_{12} \\ K_{21} & K_{22} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} \overline{W}_1 \\ \overline{W}_2 \end{Bmatrix} = 0$$

Où

$$\begin{cases} K_{11} = EI_1 \lambda^4 + (1 + (e0a)^2 \lambda^2)(-\rho A_1 \omega^2 + c) \\ K_{12} = K_{21} = -c(1 + (e0a)^2 \lambda^2) \\ K_{22} = EI_2 \lambda^4 + (1 + (e0a)^2 \lambda^2)(-\rho A_2 \omega^2 + k_{win} + c) \end{cases}$$

Le déterminant de cette matrice nous donne :

$$\Rightarrow \omega^4 - \left(\frac{c(A_1 + A_2)}{\rho A_1 A_2} + \frac{k_{win}}{\rho A_2} + c\rho(A_1 + A_2) + \frac{E\lambda^4(A_1 I_2 + A_2 I_1)}{\rho A_1 A_2 (1 + (e0a)^2 \lambda^2)} \right) \omega^2 + c\lambda^4 \frac{E(I_1 + I_2)}{\rho^2 A_1 A_2 (1 + (e0a)^2 \lambda^2)} + \frac{E^2 I_1 I_2 \lambda^8}{\rho^2 A_1 A_2 (1 + (e0a)^2 \lambda^2)^2} + \left(\frac{EI_1 \lambda^4}{\rho^2 A_1 A_2 (1 + (e0a)^2 \lambda^2)} + \frac{c}{\rho^2 A_1 A_2} \right) k_{win} = 0 \quad (3.43)$$

La solution de l'équation (3.43) pour un nanotube de carbone double couches (DWCNT) dans lequel les effets de différents paramètres sont montrés est sous la forme :

$$\omega^2 = \frac{1}{2}(\alpha \pm \sqrt{\alpha^2 + 4\beta}) \quad (3.44)$$

Où (α et β) sont définies par:

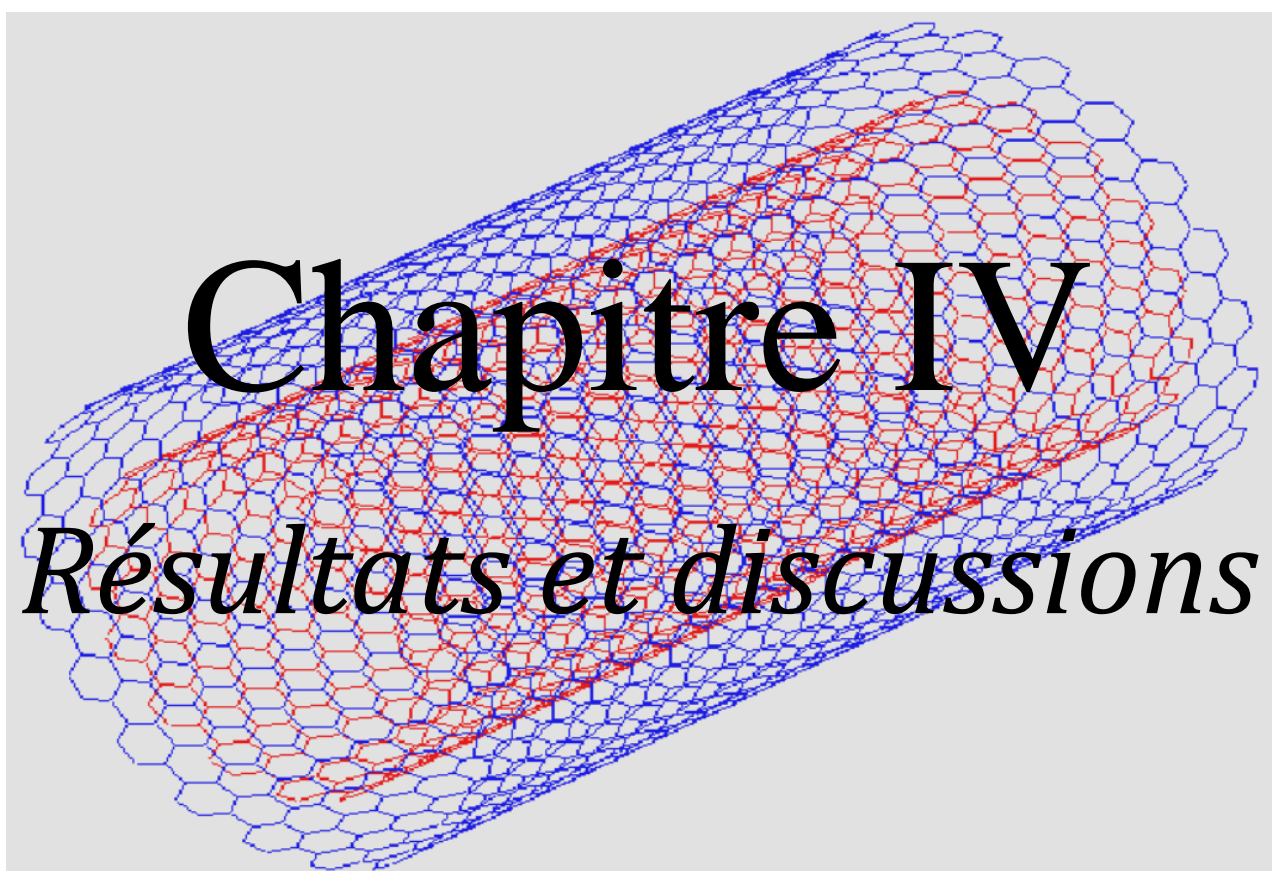
$$\alpha = \frac{c(A_1 + A_2)}{\rho A_1 A_2} + \frac{k_{win}}{\rho A_2} + \frac{E \lambda^4 (A_1 I_2 + A_2 I_1)}{\rho A_1 A_2 (1 + (e0a)^2 \lambda^2)}$$

$$\beta = c \lambda^4 \frac{E(I_1 + I_2)}{\rho^2 A_1 A_2 (1 + (e0a)^2 \lambda^2)} + \frac{E^2 I_1 I_2 \lambda^8}{\rho^2 A_1 A_2 (1 + (e0a)^2 \lambda^2)^2} + \left(\frac{E I_1 \lambda^4}{\rho^2 A_1 A_2 (1 + (e0a)^2 \lambda^2)} + \frac{c}{\rho^2 A_1 A_2} \right) k_{win}$$

III.7 Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons vu les différentes théories et modèles à savoir la théorie classique des poutres (Euler-Bernoulli), la théorie de déformation en cisaillement du premier ordre (Timoshenko) et la théorie de déformation de cisaillement d'ordre élevé.

Notre présent modèle étudie la vibration d'un nanotube de carbone double couche (DWCNT) entouré par une matrice polymère (un milieu élastique) basée sur la théorie l'élasticité non locale et la théorie des poutres d'Euler-Bernoulli. Les équations du mouvement sont obtenues par le principe de Hamilton. En fin, l'équation différentielle générale de la vibration transversale d'un nanotube de carbone double couche est obtenue. Dans le chapitre suivant on va présenter et analyser quelques résultats de l'étude paramétrique.



Chapitre IV

Résultats et discussions

IV-1 Introduction

Les vibrations structurales sont très indésirables puisqu'elles peuvent causer des problèmes tels que la fatigue structurale, la transmission des vibrations à d'autres systèmes, le bruit interne ou externe dû au rayonnement acoustique, etc. Néanmoins, il est possible de limiter leurs effets grâce, fondamentalement, à trois types de techniques de réduction de vibrations. La première est la technique d'annulation (ou suppression), utilisée surtout pour éliminer le bruit engendré par la vibration et non la vibration elle-même, se fait par la production d'une source de bruit secondaire émettant le négatif du bruit primaire afin d'aboutir à une annulation des deux sources. La seconde est l'isolation qui consiste à éviter la transmission des vibrations d'un système à un autre sans pour autant éliminer les vibrations du système émetteur [Zidour 2012].

Dans ce chapitre on va interpréter les résultats numériques obtenus au cours de ce travail analytique concernant la vibration libre des nanotubes de carbone double couches situé dans un milieu élastique (matrice polymère) sur la base de la théorie d'Euler–Bernoulli.

IV-2 Discussions

Sur la base des données obtenues dans le chapitre 3 avec la théorie de poutre non local d'Euler-Bernoulli, l'effet du rapport (k_{win}/c) d'un nanotube de carbone double couches (DWCNTs), le nombre de modes de vibration, le coefficient de petite échelle et la chiralité sur la vibration libre du nanotube de carbone sont discuté ici. Les paramètres utilisés dans les calculs des nanotubes de carbone double couches (DWCNT) de type zigzag, armchair, et chiral, sont les suivants : l'épaisseur effective des (CNTs) prise pour être 0.285 nm, la masse volumique $\rho = 2.3 \text{ g / cm}^3$, la distance entre les couches $h = 0.34 \text{ nm}$ [RAKRAK 2017] et le coefficient de Poisson $\nu = 0.19$ [Naceri 2011]. Les modules de Young de nanotube de carbones monocouches (SWCNTs) et double couches (DWCNTs) utilisé dans cette étude (tableau IV-1), sont calculés par [Bao 2004] et [Tu 2002] respectivement. Les résultats montrent la diminution du module de Young pour les nanotubes de carbone double couches (DWCNTs) pour toutes les chiralités du nanotube de. La raison de ce phénomène est attribuée aux faibles forces de van der Waals entre les tubes intérieur et extérieure du nanotube.

Tableau IV.1: liste des valeurs du module de Young des nanotubes de carbone mono et double couches pour différentes chiralités.

(n,m)	Young's modulus (SWNT) (GPa) .[Bao 2004]	Young's modulus (DWNT) (GPa) [T u 2002]
Armchair		
(8,8) (12,12)	934.960	852.684
(10,10) (15,15)	935.470	853.149
(12,12) (17,17)	935.462	853.141
(14,14) (19,19)	935.454	853.134
(16,16) (21,21)	939.515	856.838
(18,18) (23,23)	934.727	852.471
(20,20) (25,25)	935.048	852.764
Zigzag		
(14,0) (23,0)	939.032	856.397
(17,0) (26,0)	938.553	855.960
(21,0) (30,0)	936.936	854.486
(24,0) (33,0)	934.201	851.991
(28,0) (37,0)	932.626	850.555
(31,0) (40,0)	932.598	850.529
(35,0) (44,0)	933.061	850.952
Chiral		
(12,6) (18,10)	927.671	846.036
(14,6) (20,10)	921.616	840.514
(16,8) (22,12)	928.013	846.348
(18,9) (24,13)	927.113	845.527
(20,12) (26,16)	904.353	824.770
(24,11) (30,15)	910.605	830.472
(30,8) (36,12)	908.792	828.818

Tableau IV.2: Comparaison des rapports de fréquence (χ) des nanotubes de carbone double couche avec et sans milieu élastique.

Type Armchair	Sans milieu élastique		Avec milieu élastique
	Rakrak et al (2016)	Présent	Présent
Type Armchair			
(8,8)(12,12)	0.94101	0.94101	0.99846
(10,10)(15,15)	0.95472	0.95472	0.99892
(12,12)(17,17)	0.96421	0.96421	0.99919
(14,14)(19,19)	0.97104	0.97104	0.99937
(16,16)(21,21)	0.97610	0.97610	0.99950
(18,18)(23,23)	0.97996	0.97996	0.99959
(20,20)(25,25)	0.98296	0.98296	0.99966
Type Chiral			
(12,6)(18,10)	0.94964	0.94964	0.99877
(14,6)(20,10)	0.95618	0.95618	0.99898
(16,8)(22,12)	0.96508	0.96508	0.99922
(18,9)(24,13)	0.97029	0.97030	0.99936
(20,12)(26,16)	0.97648	0.97648	0.99952
(24,11)(30,15)	0.97979	0.97980	0.99960
(30,8)(36,12)	0.98301	0.98301	0.99967
Type zigzag			
(14,0)(23,0)	0.94169	0.94169	0.99848
(17,0)(26,0)	0.95365	0.95365	0.99888
(21,0)(30,0)	0.96470	0.96470	0.99921
(24,0)(33,0)	0.97062	0.97062	0.99936
(28,0)(37,0)	0.97647	0.97647	0.99951
(31,0)(40,0)	0.97979	0.97979	0.99959
(35,0)(44,0)	0.98323	0.98323	0.99966

Le tableau IV.1 représente une comparaison les rapports de fréquence (χ) du nanotube de carbone double couche avec et sans milieu élastique obtenues par la présent modèle avec les résultats de Rakrak et al. (2016), La présent modèle montre un très bon accord avec les résultats de Rakrak et al. (2016).

Pour étudier l'effet du paramètre d'échelle sur les vibrations des nanotubes de carbone double couches dans un milieu élastique (matrice polymère), les résultats incluant et excluant le paramètre non local sont comparés et le rapport des frequances sont donnés par :

$$\chi = \frac{\omega_{NE}}{\omega_{LE}} \quad (4.1)$$

Où $(\omega_{LE}, \omega_{NE})$ sont la fréquence basée sur le modèle local et non local d'Euler Bernoulli respectivement.

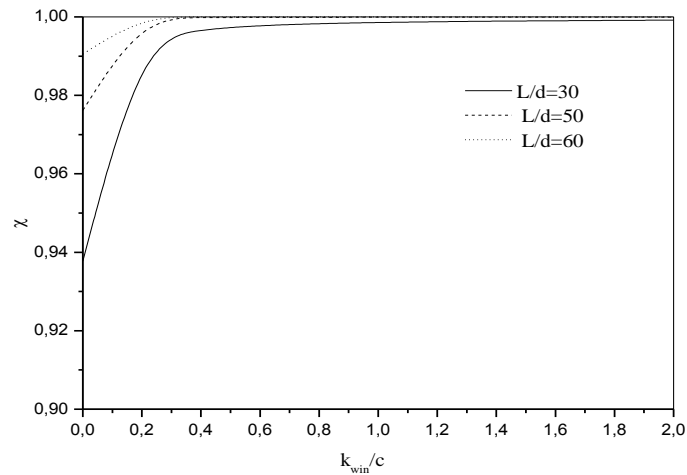


Figure IV.1: Relation entre le rapport de fréquence de DWCNT en fonction du paramètre Winkler pour des différents rapports L/d , type armchair ($k = 2$ et $e0a = 2$ nm).

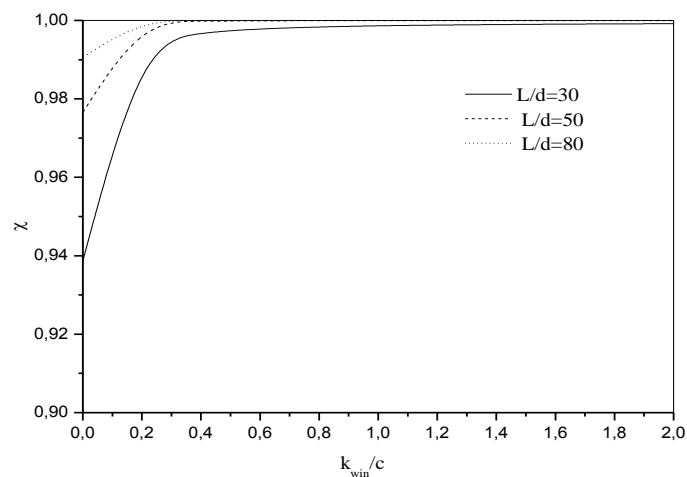


Figure IV.2: Relation entre le rapport de fréquence de DWCNT en fonction du paramètre Winkler pour des différents rapports L/d , type zigzag ($k = 2$ et $e0a = 2$ nm).

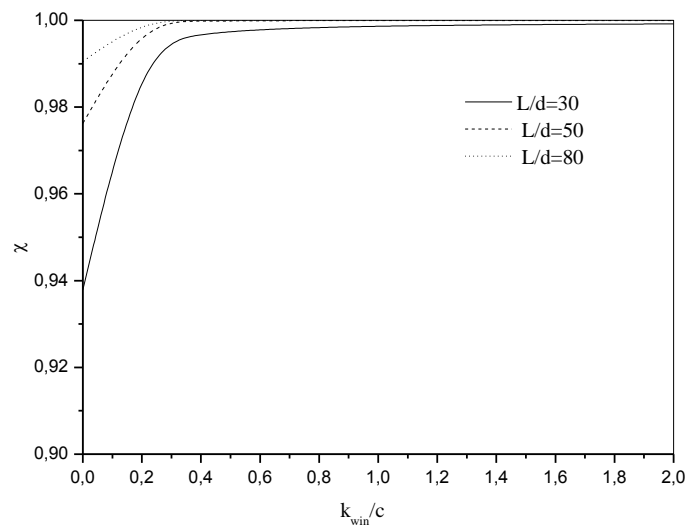


Figure IV.3: Relation entre le rapport de fréquence de DWCNT en fonction du paramètre Winkler pour des différents rapport L/d , type Chiral ($k = 2$ et $e0a = 2$ nm).

Les (Fig. IV.1, IV.2 et IV.3) illustrent la dépendance du rapport de fréquence sur la chiralité des trois types de nanotubes de carbone à double couches (DWCNTs) situés dans un milieu élastique (matrice polymère) pour différentes valeurs de rapport L/d . Le nombre de mode $k = 2$ et le coefficient à petite échelle $e0a = 2$ nm. Le rapport de fréquence (χ) sert d'indice pour évaluer quantitativement l'effet d'échelle sur la solution vibratoire du nanotube.

On observe à partir de ces figures, que toutes les valeurs du rapport de fréquence est inférieure à l'unité, cela signifie que la fréquence locale est supérieur à la fréquence non locale qui ajoute une précision aux résultats. De plus, l'effet du coefficient à petite échelle diminue pour une augmentation du rapport L/d . La raison de cet augmentation est qu'un nanotube de carbone dont la longueur est plus grande a une courbure plus grande, ce qui entraîne une distorsion plus importante des liaisons (C-C), cet effet est clairement remarquer pour des valeurs les plus faibles du paramètre Winkler.

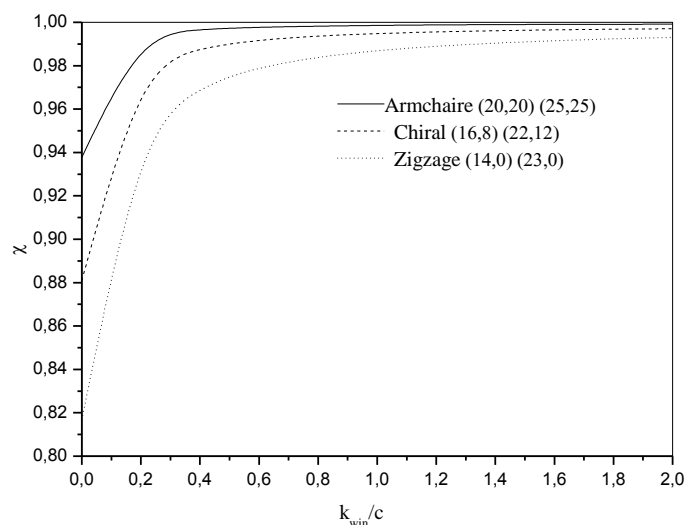


Figure IV.4: Relation entre le rapport de fréquence de DWCNT en fonction du paramètre Winkler d'un NTC type armchair, chiral, zigzag, pour ($N = 2$, $L/d = 30$ et $e_0a = 2$ nm)

La figure IV.4 montre l'effet du paramètre Winkler (k_{win} / c) sur les rapports de fréquence (χ) pour différentes chiralités de nanotubes de carbone double couches (DWCNTs), armchair, zigzag et chiral avec un coefficient de petite échelle ($e_0a = 2$ nm) et $k = 2$. L'effet d'échelle augmente en passant de l'armchair (20,20) à la chiralité chirale (16,8) puis en zigzag (14,0) à mesure que le diamètre du nanotube diminue. Cette augmentation de l'effet d'échelle est plus exprimée lorsque le nanotube est court. Cependant, on remarque que les rapports de fréquence (χ) sont affectés par la longueur du nanotube. La raison de ce phénomène est qu'un nanotube de carbone avec un diamètre plus grand ou plus long a une plus grande courbure, ce qui entraîne une distorsion plus importante des liaisons (C-C).

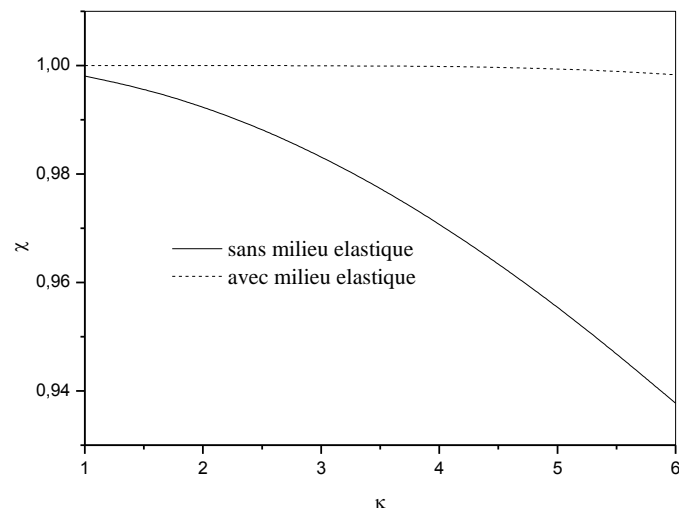


Figure IV.5: Effet du milieu élastique et du nombre de mode sur le rapport de vibration du nanotube de carbone Armchair (20,20)(25,25) où ($e0a = 2 \text{ nm}$, $L/d = 30$)

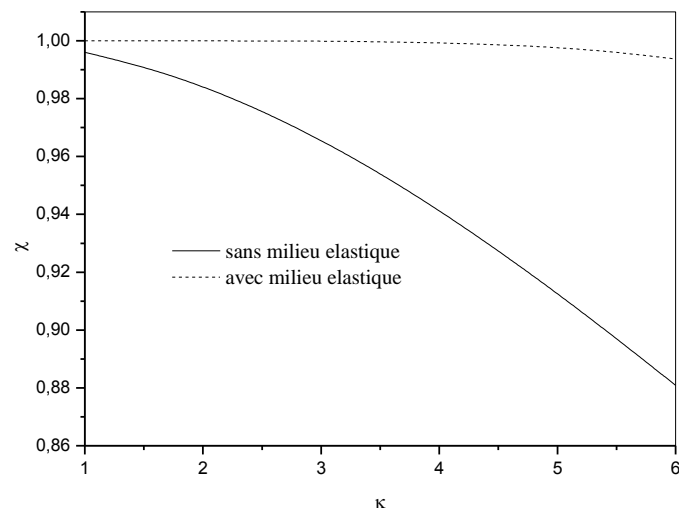


Fig. IV.6: Effet du milieu élastique et du nombre de mode sur le rapport de vibration du nanotube de carbone chiral (16,8)(22,12) où ($e0a = 2 \text{ nm}$, $L/d = 30$)

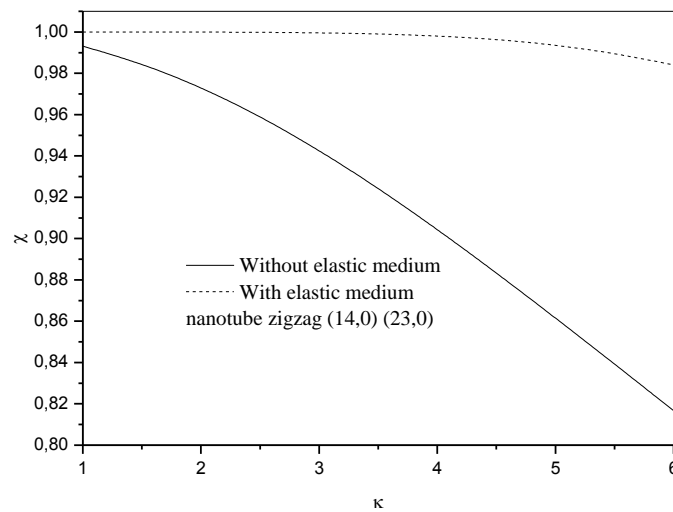


Fig. IV.7: Effet du milieu élastique et du nombre de mode sur le rapport de vibration du nanotube de carbone Zigzag (14,0)(23,0) où ($e_0a = 2 \text{ nm}$, $L/d = 30$)

L'effet du numéro de mode (κ) sur les rapports de fréquence (χ) pour diverses chiralités de nanotubes de carbone double couche avec et sans milieu élastique est démontré dans les (Fig. IV.5, IV.6 et IV.7) avec le rapport ($L/d = 30$) et le coefficient d'échelle ($e_0a = 2 \text{ nm}$). Sur ces figures, on observe que, à mesure que le nombre de mode augmente, l'effet d'échelle sur la vibration libre augmente. Cette importance effet dans le cas du nombre de mode de vibration plus élevé est attribuée à l'influence de la longueur d'onde. Pour les plus petites longueurs d'onde, les interactions entre les atomes augmentent qui entraînent une augmentation des effets non locaux.

L'effet d'échelle augmente à mesure qu'on passe du armchair (20,20) (25,25) (Fig. IV.5) au chiral (16,8) (22,12) (Fig. IV.6), puis en zigzag (14,0) (23,0) (Fig. IV.7), ou par une autre interprétation lorsque le diamètre du nanotube diminue.

En outre, l'influence de la petite échelle diminue avec l'existence du milieu élastique. Cela s'explique par l'influence du paramètre Winkler parce que le milieu élastique qui entoure le nanotube lui rend plus rigide. Par conséquent, l'influence de la petite échelle est plus claire sans milieu élastique.

Tableaux IV.3: les valeurs du rapport de fréquence en fonction du module Winkler pour différents rapport (L/d) d'un nanotube de carbone double couche type armchair.

Type Armchair	Sans milieu élastique		Avec milieu élastique	
	$L/d= 10$	$L/d= 15$	$L/d= 10$	$L/d= 15$
(8,8)(12,12)	0.94101	0.97275	0.99846	0.99973
(10,10)(15,15)	0.95472	0.97932	0.99892	0.99981
(12,12)(17,17)	0.96421	0.98378	0.99919	0.99985
(14,14)(19,19)	0.97104	0.98695	0.99937	0.99989
(16,16)(21,21)	0.97610	0.98928	0.99950	0.99991
(18,18)(23,23)	0.97996	0.99104	0.99959	0.99992
(20,20)(25,25)	0.98296	0.99240	0.99966	0.99993

Tableaux IV.4: les valeurs du rapport de fréquence en fonction du module Winkler pour différents rapport (L/d) d'un nanotube de carbone double couche type Chiral

Type Chiral	Sans milieu élastique		Avec milieu élastique	
	$L/d= 10$	$L/d= 15$	$L/d= 10$	$L/d= 15$
(12,6)(18,10)	0.94964	0.97690	0.99877	0.99978
(14,6)(20,10)	0.95618	0.98001	0.99898	0.99982
(16,8)(22,12)	0.96508	0.98419	0.99922	0.99986
(18,9)(24,13)	0.97030	0.98661	0.99936	0.99988
(20,12)(26,16)	0.97648	0.98945	0.99952	0.99991
(24,11)(30,15)	0.97980	0.99096	0.99960	0.99992
(30,8)(36,12)	0.98301	0.99242	0.99967	0.99994

Tableaux IV.5: les valeurs du rapport de fréquence en fonction du module Winkler pour différents rapport (L/d) d'un nanotube de carbone double couche type Zigzag

Type Zigzag	Sans milieu élastique		Avec milieu élastique	
	$L/d= 10$	$L/d= 15$	$L/d= 10$	$L/d= 15$
(14,0)(23,0)	0.94169	0.97308	0.99848	0.99974
(17,0)(26,0)	0.95365	0.97882	0.99888	0.99980
(21,0)(30,0)	0.96470	0.98401	0.99921	0.99986
(24,0)(33,0)	0.97062	0.98676	0.99936	0.99988
(28,0)(37,0)	0.97647	0.98944	0.99951	0.99991
(31,0)(40,0)	0.97979	0.99096	0.99959	0.99992
(35,0)(44,0)	0.98323	0.99252	0.99966	0.99994

Les résultats présentés dans les tableaux (IV.3 – IV.5) montrent la dépendance du rapport de fréquence en fonction du rapport géométrique L/d avec et sans milieu élastique pour un nanotube de carbone double couche type Armchair, Chiral et Zigzag, en utilisant le modèle nonlocal de poutre Euler-Bernoulli. Le coefficient d'échelle ($e_0a = 2$ nm). En observant que l'effet d'échelle diminue si la longueur du nanotube augmente et devient plus claire dans le cas libre sans milieu élastique.

Tableaux IV.6: les valeurs du rapport de fréquence en fonction du nombre de mode (k) avec et sans milieu élastique pour un nanotube de carbone double couche type armchair.

Type Armchair	Sans milieu élastique		Avec milieu élastique	
	$k = 3$	$k = 6$	$k = 3$	$k = 6$
(8,8)(12,12)	0.94208	0.81500	0.99963	0.98380
(10,10)(15,15)	0.95554	0.85117	0.99979	0.98992
(12,12)(17,17)	0.96486	0.87830	0.99987	0.99339
(14,14)(19,19)	0.97157	0.89898	0.99991	0.99548
(16,16)(21,21)	0.97654	0.91502	0.99994	0.99680
(18,18)(23,23)	0.98033	0.92764	0.99996	0.99769
(20,20)(25,25)	0.99246	0.93773	0.99999	0.99829

Tableaux IV.7: les valeurs du rapport de fréquence en fonction du nombre de mode (k) avec et sans milieu élastique pour un nanotube de carbone double couche type Chiral

Type Chiral	Sans milieu élastique		Avec milieu élastique	
	$k = 3$	$k = 6$	$k = 3$	$k = 6$
(12,6)(18,10)	0.95054	0.83735	0.99974	0.98789
(14,6)(20,10)	0.95696	0.85519	0.99980	0.99062
(16,8)(22,12)	0.96571	0.88085	0.99988	0.99372
(18,9)(24,13)	0.97083	0.89666	0.99991	0.99531
(20,12)(26,16)	0.97690	0.91618	0.99994	0.99700
(24,11)(30,15)	0.98016	0.92706	0.99996	0.99771
(30,8)(36,12)	0.98332	0.93788	0.99997	0.99834

Tableaux IV.8: les valeurs du rapport de fréquence en fonction du nombre de mode (k) avec et sans milieu élastique pour un nanotube de carbone double couche type Zigzag

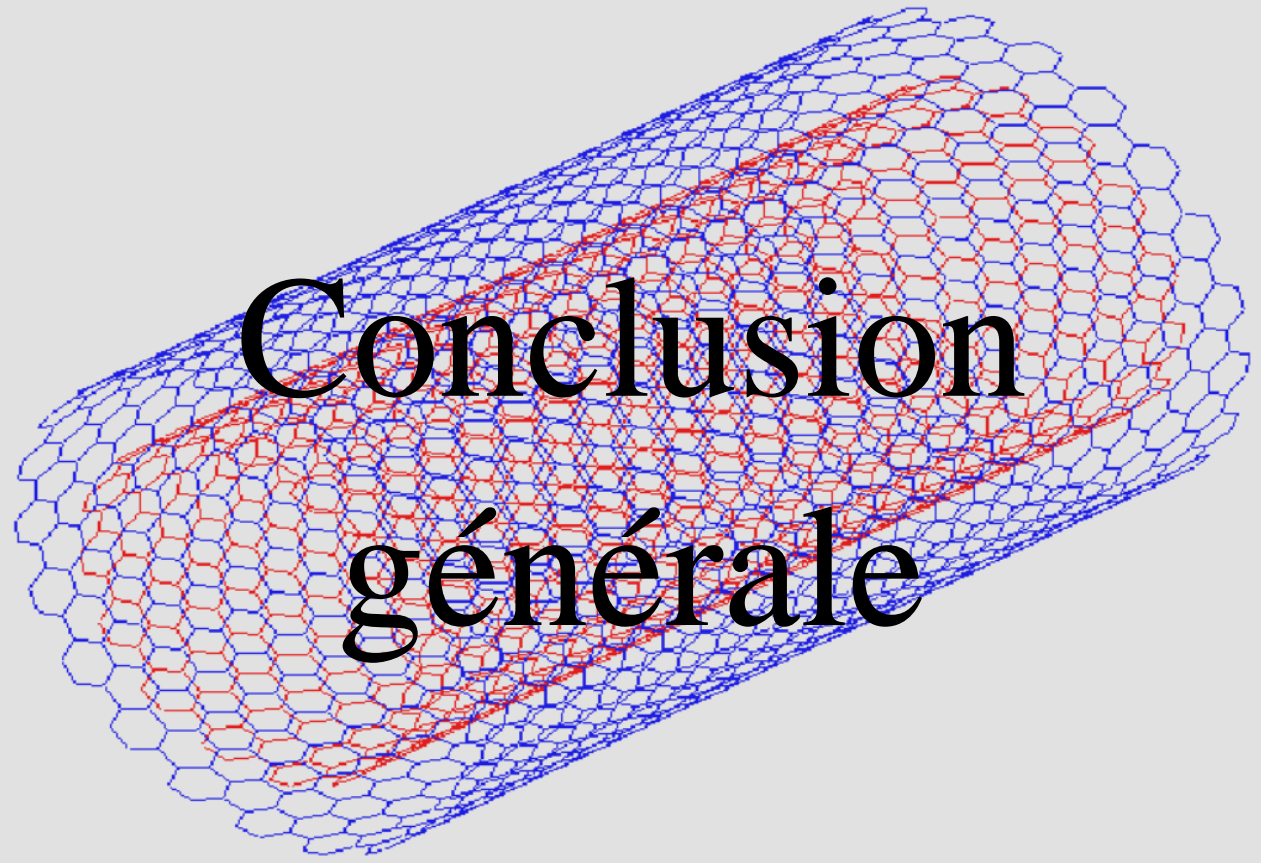
Type Zigzag	Sans milieu élastique		Avec milieu élastique	
	$k = 3$	$k = 6$	$k = 3$	$k = 6$
(14,0)(23,0)	0.94275	0.81673	0.99964	0.98407
(17,0)(26,0)	0.95450	0.84825	0.99978	0.98946
(21,0)(30,0)	0.96536	0.87975	0.99987	0.99354
(24,0)(33,0)	0.97115	0.89767	0.99991	0.99537
(28,0)(37,0)	0.97690	0.91618	0.99994	0.99691
(31,0)(40,0)	0.98016	0.92707	0.99996	0.99766
(35,0)(44,0)	0.98354	0.93866	0.99997	0.99834

L'effet de la chiralité et le nombre de mode avec et sans milieu élastique pour un nanotube de carbone double couche représenté dans les figures précédentes sont détaillés dans les tableaux (IV.6 – IV.8). Pour les chiralités, armchair, chiral et zigzag en premier et sixième mode avec et sans milieu élastique, le rapport de fréquence du nanotube est listé dans les tableaux (IV.6 – IV.8).

Les résultats montrent la dépendance des différentes chiralités du nanotube de carbone, le milieu élastique et le nombre de modes sur les rapports de fréquence (χ).

IV.3 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons interpréter et analyse les résultats obtenues de la vibration libre des nanotubes de carbone double couche (DWCNT) incorporés dans un milieu élastique à partir de la théorie de la poutre Euler – Bernoulli et de la théorie de l'élasticité non locale d'Eringen. L'influence de la chiralité et la rigidité du milieu élastique sur l'effet de petite échelle pour la vibration libre est présenté. Les résultats ont montré la dépendance des fréquences de la vibration libre sur la chiralité des DWCNT et le paramètre non local. On observe que, à mesure que le nombre de mode augmente, les effets à petite échelle augmentent. La raison de ces augmentations est attribuée à l'influence de la petite longueur d'onde lorsque les interactions entre les atomes augmentent. En outre, l'augmentation ou la diminution de la longueur ou du diamètre du nanotube de carbone (DWCNT) affecte le rapport de fréquence. Cette affection est plus prononcée pour les nanotubes courts. La cause de ce phénomène est qu'un nanotube de carbone dont la longueur est plus élevée a une courbure plus grande, ce qui se traduit par une distorsion plus importante des liaisons (C– C). Pour le cas d'un nanotube de carbone double couche entourer par un milieu élastique, l'effet de petite échelle diminue. Parce que le milieu élastique rend le nanotube plus rigide. par contre, il est clair que l'effet à petite échelle devient plus important en l'absence du milieu élastique.



Conclusion générale

Conclusion générale

Dans le cadre de ce travail nous avons développé une étude analytique dépend de la vibration libre des nanotubes de carbone double couches (DWCNT) dans un milieu élastique (matrice polymère) en utilisant la théorie d'élasticité nonlocal. Cette étude détermine les différents paramètres pouvant influencer la distribution de la vibration libre d'un nanotube de carbone par l'utilisation du modèle élastique nonlocal de la poutre Euler-Bernoulli.

Ce travail qui concerne d'une façon globale, la diminution et la résolution des problèmes de vibration rencontrés dans les structures à l'aide de nanocomposites polymère/NTC. Pour réaliser ce travail nous nous sommes basés sur deux approches essentielles : premièrement, l'analyse de la vibration libre d'un nanotube de carbone double paroi intégrée dans un milieu élastique. Deuxièmement, l'analyse de l'influence des conditions d'appuis sur le comportement vibratoire libre d'un nanotube de carbone double paroi intégré dans un milieu élastique en se basant sur les modèles non local d'une poutre Euler-Bernoulli et en déterminant les différents paramètres pouvant influencer sur la distribution de la vibration.

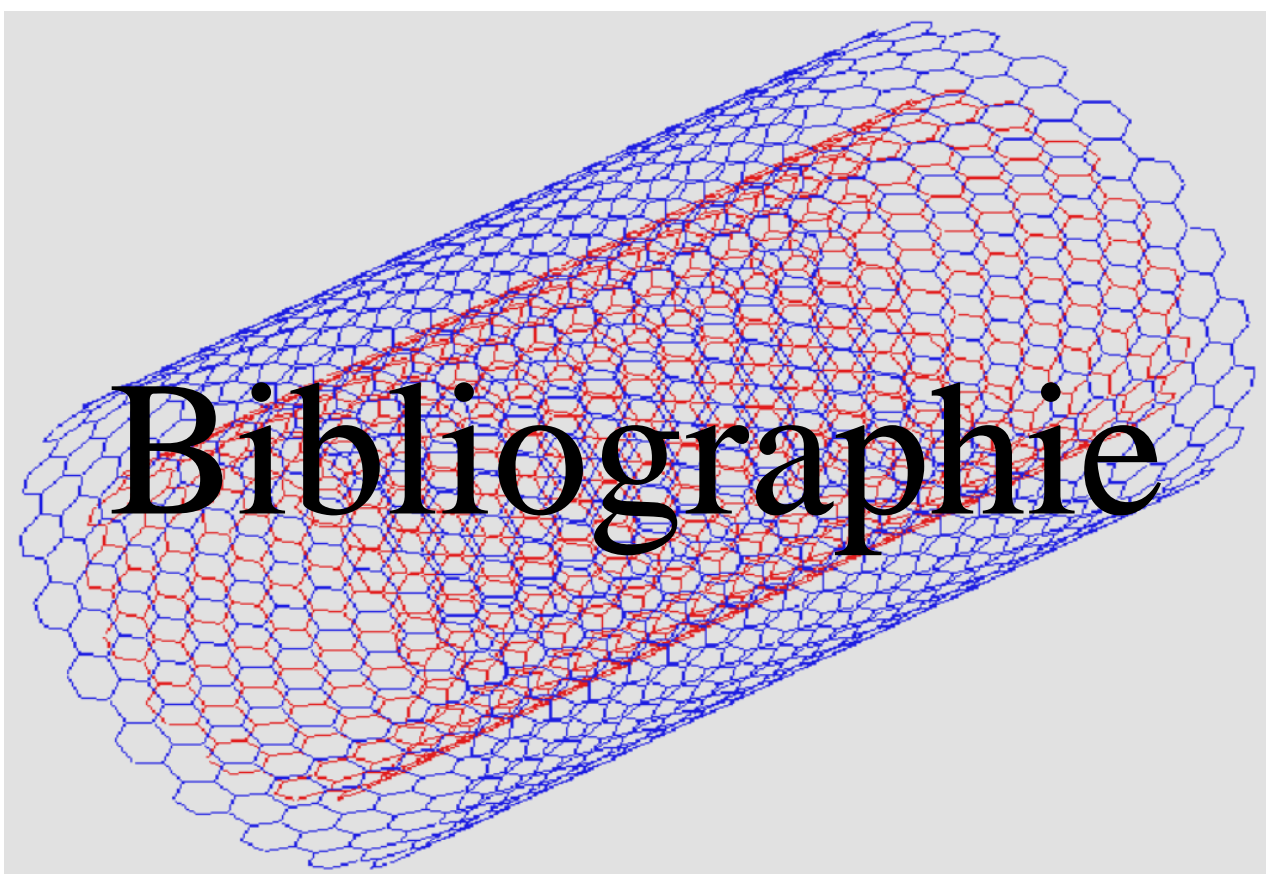
Ce modèle offre la possibilité de déterminer la distribution des rapports de fréquences (χ_N) d'un nanotube de carbone isolé ou entourer par une fondation élastique (matrice polymère). A titre d'exemple nous avons changé à chaque fois le paramètre (e_0a), le nombre de mode (k), le rapport (L/d), le nombre de maille (n) et la variation du coefficient élastique Winkler.

Les modules de Young de nanotube de carbones monocouches (SWCNTs) et double couches (DWCNTs) utilisé dans cette étude, sont calculés par [Bao 2004] et [Tu 2002] respectivement. Les résultats montrent la diminution du module de Young pour les nanotubes de carbone double couches (DWCNTs) pour toutes les chiralités du nanotube de. La raison de ce phénomène est attribuée aux faibles forces de van der Waals entre les tubes intérieur et extérieure du nanotube.

En se basant sur la théorie de l'élasticité non-locale, et selon l'étude menée qui a conclu que le rapport de fréquences dépend de la chiralité du (DWCNT), le nombre de mode (k), le rapport (L/d), le paramètre nonlocal (e_0a) et le paramètre (K_{win}/C). En d'autres termes ce rapport de fréquences (χ) diminuent avec l'augmentation du nombre de mode (k) et le paramètre (e_0a), et augmentent avec l'augmentation du rapport (L/d) et la rigidité du milieu élastique. Il est clair que l'effet à petite échelle est important pour les nanotubes courts. En outre, l'augmentation ou la diminution de la longueur ou du diamètre du nanotube de carbone (DWCNT) affecte le rapport de fréquence. Cette affection est plus prononcée pour les nanotubes courts. La cause de ce phénomène est qu'un nanotube de carbone dont la longueur est plus élevée a une courbure plus grande, ce qui se traduit par une distorsion plus importante des liaisons (C-C).

Pour le cas du nanotube de carbone entouré par un milieu élastique, l'effet de petite échelle diminue. Parce que le milieu élastique rend le nanotube plus rigide. Par contre, il est clair que l'effet à petite échelle devient plus important en l'absence du milieu élastique.

Enfin, on peut dire que cette contribution s'inscrit dans le cadre des recherches de notre laboratoire dans le domaine des matériaux nanocomposites à base de nanotube de carbone. Ainsi que, cette étude peut servir comme une base de données pour les futurs chercheurs dans le but de développer et d'approfondir les connaissances dans le domaine d'utilisation des nano composites à base de nanotube de carbone pour les applications dans les domaines civils.



Bibliographie

Bibliographies

A

- [**Abdelli 2008**] F. Abdelli Elaboration Et Caracterisation De Nanocomposites Cellulose / Montmorillonite Memoire De Magister universite M'hamed Bougara (2008).
- [**Abrahamson 1973**] J.Abrahamson, Carbon, 1973, 11, 337
- [**Afaq 2003**] K.S. Afaq, Développement d'un nouveau modèle pour les structures composites multicouches et sandwichs avec prise en compte du cisaillement transverse et des effets de bord, PhD thesis, Université Toulouse III - Paul Sabatier (2003).
- [**Ajayan 1994**] P. M Ajayan, O.Stephan, C. Colliex, D. Trauth, Aligned carbon nanotube arrays-formed by cutting a polymer resin-nanotube composite. Science, 265 (5176), 1212 -1214 (1994).
- [**Ajayan 2000**] P. M. Ajayan, L. S. Schadler, C. Giannaris, A. Rubio, Single-walled carbon nanotube- polymer composites : Strength and weakness. Adv. Mater. 2000, 12 (10), 750-753.
- [**Ajayan 2007**] P. M. Ajayan, J. M.Tour, Materials science - Nanotube composites. Nature 2007, 447 (7148), 1066-1068.
- [**Alexandre 2000**] M. Alexandre, P.Dubois, Polymer layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials, Mater. Sci. Eng 2000 ; Vol. 28, pp. 1-63
- [**Andres 2008**] N. Andres, Etude calorimétrique et diélectrique de nanocomposites silicones ". [Enligne]. Thèse de doctorat, L'Université des Grenoble : INPG. France, (2008).
- [**Andrews 2002**] R. Andrews, D. Jacques, D. Qian, T. Rantell, Accounts of Chemical Research, 2002, 35,1008-1017.
- [**Amelinckx 1995**] S. Amelinckx, D. Bernaerts, X.B. Zhang, G. Van Tendeloo, et Van Landuyt J. Science, 267 :1334 (1995).
- [**Avigal 2001**] Y. Avigal et al. App. Phys. Lett., 78 :2291, (2001)
- [**Aydogdu 2009**] M. Aydogdu, "A new shear deformation theory for laminated composite plates", Composite Structures, 94–101 (2009).

B

- [**Bao 2004**] W.X. BaoCh, Ch. Zhu, and W.Zh. Cui, (2004), Simulation of Young's modulus of single- alled carbon nanotubes by molecular dynamics, Physica B, 352, 156-163.
- [**Barlow 1991**] A. Barlow, The chemistry of polyethylene insulation, IEEE, Electrical Insulation Magazine, Vol. 7, N° 1, pp. 8-19, (1991).

- [**Bartholome 2008**] C. Bartholome, P. Miaudet, A. Derré, M. Maugey, O. Roubeau, C. Zakri, P. Poulin, Influence of surface functionalization on the thermal and electrical properties of nanotube-PVA composites. *Composites Science and Technology* 2008, 68 (12), 2568-2573.
- [**Batra 2007**] R.C. Batra, and A. Sears, Continuum models of multi-walled carbon nanotubes, *J. Sol. Stuct.*, 44, 7577-7596, (2007).
- [**Baziz 2010**] M. Baziz, *Syntheses Et Caracterisations De Nanocomposites Polyaniline - Sepiolite*, Mémoire de Magister, L'Université des Sciences et de la Technologie d'Oran «Mohammed Boudiaf» (2010).
- [**Bensattalah 2016**] T. Bensattalah comportement vibratoire d'un nanotube de carbone sous l'effet thermique en milieu elastique, thèse de doctorat, l'Université U DL SBA, (2016).
- [**Bergaya 2006**] F. Bergaya, et G. Lagaly, General introduction : clays, clay minerals, and clay science, *Handbook of clay science*, vol. 1, p. 1-18, (2006).
- [**Bergaya 2013**] F. Bergaya, et G. Lagaly, *Handbook of clay science*, 5, Newnes (2013).
- [**Bernard 2007**] C. Bernard, Propriétés mécaniques des nanotubes de carbone en tant que nanosondes et leur fonctionnalisation par bio-nanoparticules, thèse de doctorat, l'Université Bordeaux I, (2007).
- [**Bethune 1993**] D. S. Bethune, C. H. Kiang, M. S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez, R. Beyers, Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer wall, *Nature*, 363, 605 (1993).
- [**Bizet 2004**]. S. Bizet, *Nanomatériaux hybrides organique/inorganique par copolymérisation de polysilsesquioxanes polyédriques (POSS) avec des monomères méthacrylate*, Thèse de doctorat, Lyon : INSA de Lyon, (2004).
- [**Boudou 2002**] L. Boudou, J. Guastavino, Influence of temperature on low-density polyethylene films through conduction measurement, *Journal of Physics D: Applied Physics*, Vol. 35, pp. 1555-1561, (2002).
- [**Bouchaar 2011**] M. Bouchaar, *Conception D'un Montage De Microfabrication Pour Les Nanocomposites A Base De Résines Thermoplastiques*, Maîtrise ès sciences appliquées, Université De Montréal Ecole Polytechnique De Montréal, (2011).
- [**Boussaboun 2016**] Z. Boussaboun, *Synthèse et caractérisation de nanocomposites d'argile et de graphène formés à partir de précurseurs organiques*, Mémoire Présenté A L'école De Technologie Supérieure, Université Du Québec (2016)
- [**Bozlar 2009**] M. Bozlar, *Modification de surface des nanotubes de carbone par un polymère conducteur électrogénéré pour la réalisation de nanocomposites multifonctionnels*, École Normale Supérieur de Cachan - Paris, (2009).
- [**Brigatti 2006**] MF. Brigatti, E. Galan et BKG. Theng, Structures and mineralogy of clay minerals, *Developments in clay science*, vol. 1, p. 19-86, (2006).

C

- [**Cai 2008**] D. Y. Cai, M. Song, Latex technology as a simple route to improve the thermal conductivity of a carbon nanotube/polymer composite, *Carbon* 2008, 46 (15), 2107-2112.
- [**Cantoro 2006**] M. Cantoro, S. Hofmann, S. Pisana, V. Scardaci, A. Parvez, C. Ducati, A.C Ferrari, A. M. Blackburn, K.-Y. Wang, J. Robertson, Catalytic chemical vapor deposition of SWNT at Low Temperatures, *Nano Letters*, 6 (2006),1107.
- [**Ciarlet 2004**] A. I. P. G. Ciarlet, R. V. KOHN, M. H. WRIGHT, *Theory of composites*, Editeur: C. U. Press, 2004.
- [**Coleman 2006**] J.N. Coleman, U. Khan, W.J. Blau, Y.K. Gun'ko, *Carbon*. 44 (2006) 1624.

D

- [**Dresselhaus 1998**] R. Saito, G. Dresselhaus et M. S. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes*, Imperial College Press (1998). ISBN n°1-86094-093-5.
- [**Dinand 1997**] E. Dinand, *Microfibrilles de cellulose : isolement a partir de pulpes de betterave, caractérisation et propriétés*, Thèse de doctorat, Grenoble : Université Joseph Fourier,1997, 223 p (1995).
- [**Dunlap 1992**] B.I. Dunlap, *Physical Review B*, 46 :1933 (1992).

E

- [**Editorial 2006**] G. Editorial, *Carbon*, 44, 1621,(2006).
- [**Eichhorn 2001a**] S.J. Eichhorn, R.J. Young The Young's modulus of microcrystalline cellulose, *Cellulose*, 8: 197-207 (2001a).
- [**Eichhorn 2001b**] S.J. Eichhorn, R.J. Young, Deformation mechanisms in cellulose fibres, paper & wood, *J. Mater. Sci*, 36: 3129-3135 (2001b).
- [**Endo 1995**] M.Endo et al. *Carbon*, 33 :873, (1995).
- [**Environnement Canada 2011**] Environnement Canada, Ébauche d'évaluation préalable pour le défi concernant le noir de carbone, Numéro de registre du Chemical Abstracts Service, 1333-86-4 , (2011).
- [**Eringen 1983**] A.C. Eringen, On differential equations of nonlocal elasticity and solutions of screw dislocation and surface waves, *J. Appl Phys*, 54, 4703–4710, (1983).

F

- [**Favier 1995**] V. Favier, *Etude de nouveaux matériaux composites obtenus à partir de latex filmogènes et de whiskers de cellulose:Effets de percolation mécanique*, Thèse de doctorat,Grenoble: INP de Grenoble, 1995, 294 p (1995).

[**Florent 2005**] D. Florent, Composites à matrice polymère et nano-renforts flexibles : propriétés mécaniques et électriques, Thèse Doctorat Institut National Polytechnique De Grenoble (2005).

[**Fina 2006**] A. Fina, H.C.L. Abbenhuis, Polymer Degradation and Stability, 91, p.1064-1070 (2006).

[**Fischer,1997**] J.E. Fischer, H. Dai, A. Thess, R. Lee, N.M. Hanjani, D.L. Dehaas, R.E. Smalley, Phys, Rev. B 55, R4921-R4924 (1997).

[**Fresne 1998**] A. Fresne, M.R. Vignan, Improvement of starch film performances using cellulose microfibrils, Macromolecules, 31(8): 2693-2696, (1998).

G

[**Gao 2005**] J. Gao, M. E. Itkis, A. Yu, E. Bekyarova, B. Zhao, R.C. Haddon, Continuous Spinning of a Single-Walled Carbon Nanotube à Nylon Composite Fiber. Journal of the American Chemical Society 2005, 127 (11), 3847-3854.

[**Garaj 2010**] S. Garaj, H. William et J. Golovchenko, Graphene synthesis by ionimplantation, Applied physics letters, vol. 97, no 18, p. 183103 (2010).

[**Gloaguen 2007**].J.M. Gloaguen, J. M. Lefebvre. "Nanocomposites polymères/silicates en feuillets". Techniques de l'ingénieur. Plastiques et composites, Paris, Vol. AM6, n° AM5205, 2007, 19p

[**Gorge 2006**] R. E.Gorge, K.K.S.Lau, K. K.Gleason, R. E.Cohen, The importance of interfacial design at the carbon nanotube/polymer composite interface. Journal of Applied Polymer Science 2006, 102 (2), 1413-1418.

[**Grossiord 2008**]. N. Grossiord, J. Loos, L. van Laake, M. Maugey, C. Zakri, C.E. Koning, A.J. Hart, High-Conductivity Polymer Nanocomposites Obtained by Tailoring the Characteristics of Carbon Nanotube Fillers. Adv. Funct. Mater. 2008, 18 (20), 3226-3234

[**Guerrero2008**] A. Guerrero, J. Puerta, F. Gomez, F. Blanco Phys. Scr T131 014007 (2008)

[**Gul 2016**] S. Gul, A. Kausar, M.Bakhtiar, et S. Jabeen, Research Progress on Properties and Applications of Polymer/Clay Nanocomposite , Polymer- Plastics Technology and Engineering, vol. 55, no 7, p. 684-703, (2016).

H

[**Hamada 1992**] N. Hamada, S. Sawada et A. Oshiyama , Physical Review Letter, 68 :1579 (1992)

[**Hassen 2010**] A. A. Hassen, Vibration des structures composites en tenant compte de l'effet du cisaillement, Université Djillali Liabes de Sidi bel Abbes, (2011).

[**Hassar 2013**] M. Hassar, Influence des nano-charges de noir de carbone sur le comportement mécanique de matériaux composites : application au blindage électromagnétique, Thèse Docteur, de l'UTC Université de Technologie de Compiègne, (2013).

[**Haudin 1995**] J.M. Haudin, Structure et morphologie des polymères semi-cristallins. In : G'SELL, C, Introduction à la mécanique des polymères. Institut National polytechnique de Lorraine, Nancy, France, 1995, 97-115.

[**Hillert 1958**] M. Hillert, N. Lange, Z Zeitschrift fuer Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie, , 111, 24, (1958)

I

[**Iijima 1991**] S. Iijima, Nature, 354 :56 (1991).

[**Iijima 1991**] S. Iijima,, Helical microtubules of graphitic carbon, Nature, 56-58, (1991).

[**Iijima 1993 (1)**] S. Iijima, Helical microtubules of graphitic carbon, Nature, 354, 56 (1993)..

[**Iijima 1993 (2)**] S. Iijima, T. Ichihashi, Single-shell carbon nanotubes of 1 nm diameter, Nature, 363, 603 (1993).

[**Iijima 1996**] S. Iijima, C. Brabec, A. Maiti, J. Bernholc, Structural flexibility of carbon nanotubes, Journal of Chemical. Physics, 104 (5), 2089; (1996)

[**Izard 2004**] N. Izard, nanotubes de carbone : Systèmes pour la limitation optique, thèse de doctorat, l'Université Montpellier II, (2004).

J

K

[**Kaci 2012**] A. Kaci Etude Et Analyse Non Lineaire Des Plaques Minces Non Homogene En Flexion Cylindriqu ,thèse de doctorat, Université Djilali Liabes De Sidi Bel Abbes, (2012).

[**Kashiwagi 2002**] T. Kashiwagi, E. Grulke, J. Hilding, R. Harris, W. Awad, J. Douglas, Macromolecular Rapid Communication, 2002, 23, 761-765.

[**Kassimi 2010/2011**] N. Kassimi, Etude des contraintes d'interface d'une poutre FGM renforcées par une plaque en matériaux composites, Université Djilali Liabes De Sidi Bel Abbes, (2010/2011).

[**Kheroub 2016**] B. Kheroubi, L'étude de l'effet multi-échelle de nouveaux matériaux et applications technologiques thèse doctorat, Université Djilali Liabes De Sidi Bel Abbes, 2016.

[**Kilbride 2002**] B. E.Kilbride, J. N. Coleman, J.Fraysse, P. Fournet, M.Cadek, A. Drury, S. Hutzler, S.Roth, W. J.Blau, Experimental observation of scaling laws for alternating current and

direct current conductivity in polymer-carbon nanotube composite thin films. *Journal of Applied Physics* 2002, 92 (7), 4024-4030.

[**Kim 2007**] J.Y. Kim, H.S. Park, S.H. Kim, *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, 103, 1450-1457.

[**Kirkpatrick 1973**] S. Kirkpatrick, S, Percolation and conduction. *Reviews of Modern Physics* 1973, 45(4), 574-588.

[**Krätschmer 1990**] W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, *Nature*, 347, 354 (1990).

[**Kroto 1985**] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley, C60: buckminsterfullerene, *Nature*, 162-163, (1985)

[**Kurahatti 20110**] R.V. Kurahatti, A.O. Surendranathan, S. A. Kori et al, Defence applications of polymer nanocomposites, *Def. Sci. J*, Vol. 60, n°5, pp 551-563, (2010).

L

[**Lasmi 2014**].S. Lasmi, Effets des taux de l'agent traitant et de l'agent compatibilisant sur les propriétés des nanocomposites Polypropylène /Silice , thèse de Magister, l'Université SETIF-1, (2014).

[**Lee 2008**] S. H. Lee, M. W. Kim, S. H. Kim and J. R. Youn, *European Polymer Journal*, vol. 44, pp.1620–1630, 2008.

[**Li 2007**]. C. Y Li, E.T. Thostenson, T. W. Chou, Dominant role of tunneling resistance in the electrical conductivity of carbon nanotube-based composites. *Applied Physics Letters* 2007, 91 (22).

[**Liu 2001**] J.Z. Liu, Q.S. Zheng, and Q. Jiang, (2001), Effect of a rippling mode on resonances of carbon nanotubes, *Phys. Rev. Lett.*, 86, 4843.

[**Liu 2004**] T.X. Liu, I.Y. Phang, L. Shen, S.Y. Chow, W.D. Zhang, *Macromolecules*, 2004, 37, 7214.

[**Liu 2012**] J. Liu, X. Yuhua , M. Zhang et L. Dai, Graphene-based materials for energy applications, *MRS bulletin*, vol. 37, no 12, p. 1265-1272 (2012).

M

[**Marquis 2011**] D. M. Marquis, E. Guillaume, C. Chivas-Joly. "Properties of nano-fillers in polymer". In:J. Cuppoletti, *Nanocomposites and polymers with analytical methods*, Rijeka, Croatia, InTech,261-284,(2011)

[**Methia 2017**] A Methia, M. Rezzoug, etude de la diffusion de l'irganox 1076 dans polymere recycle a ase PEHD These master , Universite Abderrahmane Mira – Bejaia (2017)

[**Menail 2009**] Y. Menail, Analyse de l'effet du vieillissement a l'air,dans l'eau douce et dans l'eau salée,sur la tenue en fatigue de composites a matrice organique ,renforcée par des fibres de verre thèse de doctoret UBM Anaba (2009).

[**Moniruzzaman 2006**] M. Moniruzzaman, K. I. Winey, Polymer Nanocomposites Containing Carbon Nanotubes, *Macromolecules*, 39, 5194 (2006).

[**Murthy 1981**] M.V.V. Murthy, An improved transverse shear deformation theory for laminated anisotropic plate. Rapport technique, NASA, (1981).

N

[**Nabi 1999**] S. Nabi, J.P. Jog, Natural fiber polymer composites, *Advances in Polymer Technology*, 18(4): 351-363,(1999).

[**Nadler 2008**] M.Nadler,T. Mahrholz, U. Riedel, C.Schilde, A. Kwade, Preparation of colloidal carbon nanotube dispersions and their characterisation using a disc centrifuge. *Carbon* 2008, 46 (11), 1384-1392.

[**Naceri 2011**] M. Naceri, M. Zidour, A. Semmah, S.A. Houari, A. Benzair, and A.Tounsi, Sound wave propagation in armchair single walled carbon nanotubes under thermal environment, *Journal of applied physics*, 2011, 110, 124322.

[**Nesterenko 1982**] A.M. Nesterenko, N.F. Kolesnik, S. Akhmatov Yu, V.I. Sukhomlin, O.V. Prilutskii, *Izvestiya Akademii Nauk SSSR Metally*, 3, 12, (1982).

[**Nicole 2005**].K. B. Nicole, A.H. Marc, Post-polymerization functionalization of polyolefins, *Chemical Society Reviews*, Vol. 34, pp. 267-275, (2005).

[**Nitta 1999**] K. H. NITTA, M. Takayanagi, Role of Tie molecules in the Yielding Deformation of Isotactic Polypropylene. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 1999, Vol. 37, 357-368.

[**Nikolaev 1999**] P. Nikolaev, M.J. Bronikowski, R. Kelley Bradley, F. Rohmund , D.T. Colbert, K.A. Smith et R.E. Smalley, *CPL*, 313 :91-97 (1999).

O

[**Obaje 2013**] SO. Obaje, JI. Omada et UA. Dambatta, Clays and their industrial applications, *Synoptic Review, International Journal of Science and Technology*, vol. 3, no 5, p.264-270 (2013).

[Oberlin 1976] A. Oberlin, M. Endo, T. Koyama, *Journal of Crystal Growth*, 1976, 32,335.

P

[**Peeterbroeck 2004**] S. Peeterbroeck, M. Alexander, *Composites Science and Technology*, 64, p .2317-2323 (2004).

[**Penu 2008**] C. Penu, Nanocomposites à matrice polyamide 6 ou polystyrène et à renforts de nanotubes de carbone : Du procédé de synthèse aux phénomènes de percolation, Thèse de Doctorat, L'Institut National Polytechnique de Lorraine, (2008).

Q

R

[**Radushkevich1952**] L. V. Radushkevich and V. M. Lukyanovich, Zh. Fiz. Khim. 26, 88 (1952).

[**Rakrak 2016**] K. Rakrak, M. Zidour, H. Heireche, A.A. Bousahla, A. Chemi, Free vibration analysis of chiral double-walled carbon nanotube using non-local elasticity theory , Adv. Nano Res., 4(1), 31-44, (2016).

[**Rakrak 2018**] K. Rakrak, Etude de la vibration libre D'un nanotube en carbone , thèse doctorat, Université Djilali Liabes De Sidi Bel Abbes, (2018).

[**Reddy 1984**] J.N. Reddy, A simple higher-order theory for laminated composite plates, Journal of Applied Mechanics. 51 (4): 745-752 (1984).

[**Rizk 2009**] S. RIZK Elaboration Et Caracterisation De Nanostructures Carbonees Par Procédé Cvd Assisté Par Plasma Microonde ., thèse de doctorat, l'Université Henri Poincaré, Nancy I, (2009).

[**Ruland 2003**] W. Ruland , A.K. Schaper , H. Hou et A. Greiner, Carbon, 41 :423 (2003).

S

[**Saito 1992**] R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, Electronic structure of graphene tubules based on C60, Phys. Rev. B, 46, 1804 (1992).

[**Saito 1998**] R. Saito, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, Physical Properties of Carbon Nanotubes, Imperial College Press, ISBN N° 1-86094-093-5. (1998).

[**Semaan 2010**] C Semaan, Polymères Nanostructurés À Base De Nanotubes De Carbone, thèse de doctorat, l'Université De Bordeaux 1 (2010).

[**Seyni 2008**] A. Seyni, Propriétés physico-chimiques et d'usage de matériaux composites à charge dégradable produits par co-broyage», thèse de doctorat, Université de Toulouse, (2008).

[**Sheldonn 1982**] P. Sheldonr, Composite Polymeric Materials, Applied Science Publisher, London,1982.

[Site web 1] Site web de Carbon Nanotech Inc ([Http ://www.cnanotech.com](http://www.cnanotech.com)).

[Site web 2] Site web de l'équipe de P. Avouris au Nanoscale science department d'IBM

(<http://www.research.ibm.com/nanoscience>).

[**Sluzarenko 2006**] N. Sluzarenko, B. Heurtefeu, M. Maugey, C. Zakri, P. Poulin, S. Lecommandoux, Diblock copolymer stabilization of multi-wall carbon nanotubes in organic solvents and their use in composites, *Carbon* 2006, 44 (15), 3207-3212.

[**Sudak 2003**] L.J. Sudak, Column buckling of multiwalled carbon nanotubes using nonlocal continuum mechanics, *J. Appl. Phys.*, 94(11), 7281-7288, (2003).

T

[**Tagrara 2016**] S. H. Tagrara, Analyse de la flexion statique, le flambement et la vibration des structures composites renforcées par des nanotubes de carbone, thèse doctorat, Université Djilali Liabes De Sidi Bel Abbes, (2016).

[**Thess 1996**] A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y. Hee Lee, S. Gon Kim, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, G. E. Scuseria, D. Tománek, J. E. Fischer, R. E. Smalley, Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes, *Science*, 273, 483-487 (1996).

[**Timoshenko 1972**] S.P. Timoshenko et J.M. Gere, *Mechanics of Materials*, New York: D. Van Nostrand, Company, (1972).

[**Tomblor 2000**] T.W. Tomblor, C.W. Zhou, L. Alexseyev, et al, Reversible nanotube electro-mechanical characteristics under local probe manipulation, *Nature*, 405, 769 , (2000).

[**Tomalia 2001**] D.A. Tomalia, J. M. J. Fréchet. « Dendrimers and other Dendritic Polymers » ; Ed. Wiley, New York, 2001.

[**Thostenson 2006**] E.T. Thostenson, T.W. Chou, Processing-structure-multi-functional property relationship in carbon nanotube/epoxy composites, *Carbon*, 2006, 44 (14), 3022-3029.

[**Treacy 1996**] M.J. Treacy , T.W. Ebbesen, J.M. Gibson, « Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes », *Nature*, 381, 678; (1996)

[**Tu 2002**] Z.C. Tu, and Ou-Yang, Z.C, Single-walled and multiwalled carbon nanotubes viewed as elastic tubes with the effective Young's modulus dependent on layer number, *Phys. Rev. B*, 65, 233407 . (2002).

U

[**Uddin 2008**] F. Uddin, Clays, nanoclays, and montmorillonite minerals, *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 39, no 12, p. 2804-2814, (2008).

V

W

[Wei 2000] Y. Y. Wei et al. App. Phys. Lett., 76 :3759, (2000).

[Wang 2009] S. R. Wang, R. Liang, B. Wang, C. Zhang,. Carbon 2009, 47 (1), 53-57.

[Wei 2006] C.Y. Wei,. Applied Physics Letters 2006, 88 (9).

X

[Xiao 2007] K. Q. Xiao, L. C. Zhang, I. Zarudi, Composites Science and Technology, 2007, 67, 177–182.

[Xiong 2006] J. Xiong, Z. Zheng, X. Qin, M. Li, H. Li, X. Wang, Carbon, 2006, 44 (13), 2701-2707

Y

Z

[Zhang 2005] Y. Zhang, Y. W. Tan, H. L. Stormer, P. Kim, Nature, 438 201 (2005).

[Zhou 1994] O. Zhou, R.M. Fleming, D.W. Murphy, C.H. Chen, R.C. Haddon, A.P. Ramirez et S.H. Glarum, Science, 263 :1744 (1994).

[Zidour 2012] M. Zidour, Etude du comportement mécanique des nanotubes en carbone entourés par une matrice polymère, thèse de doctorat, Université Djilali Liabes De Sidi Bel Abbes, (2012).