

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
UNIVERSITÉ IBN KHALDOUN DE TIARET.



FACULTÉ DES SCIENCES APPLIQUÉES
DÉPARTEMENT GÉNIE CIVIL

Mémoire de fin d'études en vue de l'obtention du diplôme de Master

Spécialité : Génie Civil

Option : structure

Présenté par :

Haouli Fatima Zohra

Hallouz Soumaya

Sujet du mémoire

**ANALYSE DE VIBRATION LIBRE D'UN NANO-POUTRE ENTOURÉ PAR UNE
MATRICE POLYMÈRE**

Soutenu publiquement le 17/06/2018 devant le jury composé de :

Pr. DAOUADJI T.H	Président
Dr. ZIDOUR M.	Rapporteur
Dr. BENSATALA T.	Examineur
Dr. SAOULA A.	Examineur
Dr. RABAHI A.	Examineur

PROMOTION : 2017/2018

Remerciements

Voilà venue une étape très important dans notre vie, nous croyant que le premier pas dans le monde de recherche que ne finira jamais

Au terme de ce travail, je tiens à remercier Dieu le tout puissant de m'avoir donné le courage, la volonté et la patience pour achever ce travail

Je tiens tout d'abord à exprimer ma sincère reconnaissance à mon directeur de mémoire, Professeur Mohamed Zidour pour m'avoir proposé et encadré ce sujet de mémoire. Je le remercie de la confiance qu'il m'a accordée ainsi que de l'intérêt qu'il a toujours porté à mes travaux.

J'adresse mes chaleureux remerciements à tous mes collègues pour leur accueil au sein de ce groupe et les moments que nous avons partagé.

Je tiens à remercier le chef de département Mr Bouakkaz et tous les personnels d'université de génie civil, le service de l'administration pour leurs aides pendant ces cinq années de mes études.

Enfin, je suis particulièrement reconnaissant à mes parents pour ses encouragements, son écoute, ses plats faits avec amour et ses prières, son soutien moral, mon frère, ma sœur, à quelqu'un qui a une bonne place dans mon cœur qui m'a toujours poussée à donner le meilleur de moi-même. J'espère que je serai toujours à la hauteur de ta confiance.

« Merci »

Haouli Fatima Zohra

Remerciements

Au terme de ce travail, je tiens à remercier Dieu le tout puissant de m'avoir donné le courage, la volonté et la patience pour achever ce travail.

J'ai l'honneur et le plaisir de présenter ma profonde gratitude et mes sincères remerciements à mon encadreur Monsieur Zidou Mohamed, pour sa précieuse aide, ces orientations et le temps qu'il m'a accordé pour mon encadrement.

Je remercie profondément tous les enseignants qui m'ont encouragé et soutenu pendant mon cursus.

Mes remerciements les plus sincères et les plus profonds sont adressés à :

Notre chef de département Monsieur Bouakkaz. k d'avoir mis à mes dispositions les moyens nécessaires pour la réalisation de nos études.

Un très grand merci, à l'ensemble du personnel du département pour leurs aides et leurs complicités. ;

Je remercie également tous ceux qui ont contribué de prêt ou de loin à la réalisation de mon mémoire.

« « Merci » »

Hallouz Soumaya

Dédicaces

Dédicaces

À la mémoire de mon défunt père.

À la plus belle créature que Dieu a créée sur terre,

À cette source de tendresse, de patience et de générosité,

À ma mère !

À tous mes frères et sœurs, ainsi que leurs enfants

À tous mes amis et collègues

À tous les étudiants de la promotion 2017/2018



Hallouz Soumaya

Dédicaces

Dédicaces

*A cœur vaillant rien d'impossible
A conscience tranquille tout est accessible
Quand il y a la soif d'apprendre
Tout vient à point à qui sait attendre
Quand il y a le souci de réaliser un dessein
Tout devient facile pour arriver à nos fins
Malgré les obstacles qui s'opposent
En dépit des difficultés qui s'interposent
Les études sont avant tout
Notre unique et seul atout
Ils représentent la lumière de notre existence
L'étoile brillante de notre réjouissance
Comme un vol de gerfauts hors du charnier natal
Nous partons ivres d'un rêve héroïque et brutal
Espérant des lendemains épiques
Un avenir glorieux et magique
Souhaitant que le fruit de nos efforts fournis
Jour et nuit, nous mènera vers le bonheur fleuri
Aujourd'hui, ici rassemblés auprès des jurys,
Nous prions dieu que cette soutenance
Fera signe de persévérance
Et que nous serions enchantés
Par notre travail honoré*

*Je dédie ce travail à ma famille et à
Quelqu'un qui a une bonne place
Dans mon cœur et à tous mes amis*



Haouli Fatima Zohra

Sommaire

Résumé	I
Liste de figures.....	II
Liste des tableaux.....	III
Liste des abréviations.....	IV
Liste de notations.....	V
Introduction générale.....	1

CHAPITRE I : Généralité sur les nanotubes de carbone

I.1 Introduction.....	3
I.2 le carbone.....	3
I.2.1 Les formes traditionnelles du carbone.....	4
I.2.1.1 Le graphite.....	4
I.2.1.2 Le diamant.....	5
I.2.2 Les nouvelles formes du carbone.....	6
I.2.2.1 Fullerènes et dérivés.....	6
I.2.2.2 Les nanotubes mono feuillets (ou mono parois).....	7
I.2.2.3 Les nanotubes multi feuillets.....	10
I.3 Synthèses des nanotubes.....	11
I.3.1 Méthode de Arc électrique.....	12
I.3.2 Méthode d'ablation laser.....	13
I.3.3 L CVD ou CCVD (« catalytique » chemical vapor déposition ».....	14
I.3.4 Décomposition catalytique (HiPCO).....	15
I.4 Propriétés des nanotubes de carbone.....	16
I.4.1 Propriétés mécaniques.....	16
I.4.1 Propriétés thermiques.....	17
I.4.1 Propriétés électroniques.....	17
I.5 Défaut des nanotubes de carbone.....	19

Sommaire

I.5.1 Défauts structurels.....	19
I.6 Purifications des nanotubes	23
I.6.1 Les méthodes chimiques.....	23
I.6.2 Les méthodes physiques.....	24
I.6.3 ouverture des nanotubes.....	26
I.7 Applications des nanotubes de carbone	27
I.7.1 Applications mécaniques	27
I.7.2 Applications électroniques	28
I.7.3 Applications thermiques.....	28
I.7.4 Applications optiques.....	29
I.8 Conclusion.....	29
CHAPITRE II : Les matériaux composites et les nanocomposites	
II.1 Introduction.....	30
II.2 Les matériaux composites.....	31
II.2.1 Le renfort	31
II.2.1.1 Fibre de verre.....	32
II.2.1.2 Fibre de carbone.....	32
II.2.1.3 Fibre d'aramide.....	33
II.2.2 La matrice.....	34
II.2.2.1 Les différentes familles de matrice.....	35
II.2.2.1.1 Les composites à matrice céramiques(CMC).....	35
II.2.2.1.2 Les composites à matrice organiques(CMO).....	35
II.2.2.1.2.1 composites à matrices thermoplastiques.....	35
II.2.2.1.2.2 composites à matrices thermodurcissables.....	35
II.2.2.1.3 Les composites à matrice métallique (CMM).....	35
II.3 Les polymères.....	36

Sommaire

II.3.1 Classification des polymères suivant les propriétés.....	36
II.3.1.1 Polymères thermoplastiques (thermoplastes).....	37
II.3.1.2 Les polymères thermodurcissables.....	38
II.3.1.3 Elastomères.....	40
II.3.2 Utilisation des polymères.....	40
II.4 Avantages et inconvénient des matériaux composites.....	41
II.4.1 Avantages	41
II.4.2 Inconvénients.....	41
II.5 Les domaines d’application des composites.....	41
II.5.1 Les composites dans la construction civile.....	41
II.6 Les nouvelles formes de composites (macro et nano composite).....	42
II.6.1 Définition de FGM (fonctionally graded matériel)	42
II.6.2 Les nanocomposites.....	42
II.6.2.1 Nanocomposites (Nanotube de carbone/matrice Polymères).....	43
II.6.2.2 Procédé de fabrication des nanocomposites à base NTCs.....	43
II.6.2.2.1 Techniques de mise en œuvre.....	44
II.6.2.2.2 Dispersion des nanotubes.....	45
II.6.2.2.2.1 Utilisation des ultrasons.....	45
II.6.2.2.2.2 Dispersion mécanique par tri cylindre.....	46
II.7 Conclusion.....	48
CHAPITRE III : la vibration libre d’un nanotube de carbone entourée par une matrice polymère	
III 1. Introduction.....	49
III 2. Théories des poutres selon la prise en compte du cisaillement.....	50
III 2. 1. La théorie classique des poutres (Euler-Bernoulli).....	50
III 2. 2. La théorie de déformation en cisaillement de premier ordre(Timoshenko).....	52
III 2. 3. La théorie de déformation en cisaillement d’ordre élevé (HSDT).....	54

Sommaire

III.3 Le modèle continu non local dans un nanotube de carbone.....56

III.5 Conclusion..... 60

CHAPITRE VI : Résultats et discussion

IV.I Introduction61

VI.2 Les Fondations élastiques.....61

IV.3 Résultat et discussions..... 62

VI.4 Conclusion.....71

Conclusion Générale

Bibliographie

Résumée

Résumée :

Dans le présent de travail, sur la base de la théorie élastique non locale on a développé le modèle élastique non local de la poutre de Timoshenko pour analysé la vibration libre d'un nanotube de carbone situé dans un milieu élastique. La fondation type (Winkler-Pasternak) est utilisée pour modéliser l'interaction entre le nanotube et le milieu élastique.

Les résultats obtenus indiquent clairement la dépendance de la fréquence de la vibration libre avec l'effet non local et l'effet du milieu élastique. L'effet du coefficient à petite échelle ($\epsilon_0 a$), le nombre de mode (N), le rapport (L/d), le module de Winkler et le module de Pasternak sur la fréquence de la vibration libre sont analysés et discutés.

Cette recherche sera importante pour l'application et l'utilisation du nanotube de carbone dans les nanocomposites.

Mot clé : nanotube ; non local ; nanocomposites ; milieu élastique ; vibration libre.

Abstract

Abstract:

In the present work, basis on the not-local elastic theory, the non-local elastic model of Timoshenko beam has developed to analyze the free vibration of a carbon nanotube located in an elastic medium. The type foundation (Winkler-Pasternak) is used to model the interaction between the nanotube and the elastic medium.

The results obtained clearly indicate the dependence between the frequency of free vibration and the not-local effect of carbon nanotube and the elastic medium. The effect of small scale coefficient (e_0a), the mode number (N), the report (L / d), the Winkler module and the Pasternak frequency module are analyzed and discussed.

This research will be important for the application and use of carbon nanotube in nanocomposites.

Keyword: nanotube; not-local nanocomposites; elastic medium; free vibration.

ملخص :

في هذا العمل ، على أساس نظرية المرونة غير المحلية ، تم تطوير النموذج المرن غير المحلي لرافدة تيموشينكو لتحليل الاهتزاز الحر للأنبوب النانوي الكربوني الموجود في وسط مرن. يتم استعمال قاعدة ونكلر-باسترنالك لنمذجة التفاعل بين الأنبوب النانوي والوسط المرن.

تشير النتائج التي تم الحصول عليها بوضوح إلى مدى ارتباط تردد الاهتزاز الحر والتأثير الوسط المرن. تأثير معامل غير المحلي للأنبوب (e_0a)، وعدد الموجات (N)، والنسبة (L / d) ووحدة ونكلر-باسترنالك على تردد الاهتزاز الحر قد درست وتم تحليلها.

سيكون هذا البحث مهمًا لتطبيق واستخدام الأنابيب النانوية الكربونية في المركبات النانوية.

كلمات مفتاحية : أنابيب , غير محلي , النانوية, وسط مرن , اهتزاز حر

Liste des Figures

Liste des Figures

Figure I.1 : structure de graphite hexagonal.....	5
Figure I.2 : structure de diamant.....	6
Figure I.3 : fullerène C60.....	7
Figure I.4 : nanotube de carbone (SWNT).....	7
Figure I.5 : Structure d'un plan de graphène en deux dimensions. Le réseau hexagonal est décrit à partir des deux vecteurs de base a_1 et a_2	8
Figure I.6 : les différents types de nanotubes mono parois (a) chaise,(b) zigzag,(c)chiral.....	9
Figure I.7 : à gauche : Représentation graphique d'un SWNT et à droite : image de microscope électronique à transmission de plusieurs SWNT.....	9
Figure I.8 : à gauche : schéma d'un cristal de 7 nanotubes à droite : image MET de faisceaux de nanotubes monocouches (collerette brute produite par Arc électrique).....	10
Figure I.9 : à gauche : représentation graphique d'un MWNT et à droite : image de microscope électronique à transmission de plusieurs MWNT.....	11
Figure I.10 : Structure possibles des MWNT. Gauche : type poupée ruse. Droite : type rouleau de parchemin.....	11
Figure I.11 : Production de nanotubes de carbone par la méthode de l'Arc électrique	12
Figure I.12 : Schéma de l'appareillage d'ablation laser.....	14
Figure I.13 : schéma d'un réacteur CVD pour la croissance des (NTC).....	15
Figure I.14 : à gauche schéma de la production de nanotubes par méthode (Hip Co) à droite image de nanotubes (Hip Co).....	16
Figure I.15 : propriétés électroniques des nanotubes de carbones monocouches en fonction de leurs indices de chiralité (n,m).....	18
Figure I.16 : En arrêtant la contrainte sur chaque application de courant.....	19
Figure I.17 : Influence du type de cycle sur la courbure de la surface.....	20
Figure I.18 : Image MET des extrémités de deux nanotubes multicouches. On a indiqué quelques-uns des cycles non hexagonaux : (P) indique un pentagone et (H) un heptagone. (Image : Annick L'oiseau, Jean Michel Benoît).....	21

Liste des Figures

Figure I.19: Introduction d'une paire pentagone-heptagone provoquant une variation de diamètre et de chiralité : a- de (11,0) à (12,0) ; b- de (9,0) à (12,0).....	21
Figure I.20: Défauts pentagonaux et heptagonaux se traduisant par des jonctions.....	22
Figure I.21 : image (MET) d'un échantillon d'un nanotube collerette brut produite par arc électrique on peut distinguer en plus (SWNTs) des particules de catalyseur et deux formes de carbone amorphe.....	23
Figure I.22 : Essai de traction sur un nanotube individuel à l'aide d'un AFM. D'après Yu et al.....	27
Figure : II.1 : exemple de matériau composite stratifié	31
Figure II.4 : principaux matériaux de renfort	31
Figure II.3 : fibres verre.....	32
Figure II.4 : fibres de carbone.....	33
Figure II.5 : fibres d'aramide.....	33
Figure II.6 : les différentes familles de matrices.....	34
Figure II.7 : schéma de la structure semi-cristalline d'un polymère.....	37
Figure II.8. Une vue de la microstructure des FGM.....	42
Figure II.9: 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.	45
Figure II.10 : a)Tri cylindre Exakt 80E (Source : Exakt Vertriebs Gmbh, Allemagne).b) Schéma du circuit d'un fluide dispersé par tri cylindre (Source : IPAT, TUBraunschweig, Allemagne).....	46
Figure. III 1. La cinématique de la théorie classique des poutres.....	51
Figure. III 2. Schéma de principe de la théorie des poutres de Timoshenko (FSDT).....	52
Figure. III 3. La distribution (constante) des contraintes de cisaillement à travers l'épaisseur dans la théorie de Timoshenko.....	53
Figure. III 4. Illustration de la cinématique de la poutre d'ordre élevé.....	54
Figure VI.1 : Une poutre repose sur une fondation élastique (Winkler-Pasternak).....	62
Figure IV.2 : la relation entre le rapport de fréquence (ω) et le nombre de mode (N) pour	

Liste des Figures

Différentes valeurs de $\epsilon_0 a$ avec ($L/d=10$).....	63
Figure IV.3 : la relation entre le rapport de fréquence (ω) et le rapport L/d pour différentes valeurs d' $\epsilon_0 a$ avec ($N=1$).....	64
Figure IV.4 : la relation entre le rapport de fréquence (ω), le nombre de mode N pour des différents valeurs de charges K_s avec ($L/d=10$, $\epsilon_0 a=2nm$).....	65
Figure IV.5 : la relation entre le rapport de fréquence (ω), le rapport L/d pour des différentes valeurs de charges K_s avec ($N=1$, $\epsilon_0 a=2nm$).....	66
Figure IV.6 : la relation entre le rapport de fréquence (ω) et le nombre de mode (N) et le rapport de Winkler avec ($L/d=10$ et $\epsilon_0 a=2nm$).....	67
Figure IV.7 : la relation entre le rapport de fréquence (ω) et le rapport de (L/d) pour des différents modèles de polymère avec ($N=1$ et $\epsilon_0 a=2nm$).....	68

Liste des tableaux

Liste des tableaux

Tableau II.1 : propriétés physiques et mécaniques des matrices thermoplastiques(TP)	38
Tableau II.2 : les propriétés des matrices thermodurcissables(TD).....	40
Tableau IV.1 : présente le rapport de fréquence (λ) pour différente valeur de petite échelle ($\epsilon_0 a$) en variant le nombre de mode (N) et rapport (L/d) pour le nanotube de carbone monocouche (MWCNT).....	69
Tableau IV.2 : présente le rapport de fréquences (λ) pour différente variation de rapport de Winkler (KW) et le rapport de Pasternak (Ks) variant le nombre de mode (N) et rapport (L/d) pour le nanotube de carbone monocouche (MWCNT) ou le coefficient de petite échelle ($\epsilon_0 a=2$).....	70

Liste des abréviations

Liste des abréviations

AFM : Microscopie à force atomique.

CBT : La théorie classique des poutres (classical beam theory)

CCVD : Catalytic Chemical Vapor Deposition.

CMC : les composites a matrices céramiques.

CMM : les composites a matrices métalliques

CMO : les composites a matrices organiques.

CVD : Chemical Vapor Deposition.

DFT : la théorie de la densité fonctionnelle (the theory of functional density).

DWCNT : (double-Wall carbon nanotube) : Nanotube de carbone double feuillet.

EBT : théorie de poutre d'Euler-Bernoulli (beam theory of Euler-Bernoulli).

FGM : (functionally graded material) matériaux à Gradient de propriétés.

FSDT : théorie de déformation en cisaillement d'ordre élevé (High order shear deformation theory).

GD : grandes diffusions.

Hi PCo : (High pressure dismutation of CO) décomposition a haute pression de CO.

HP : haute performance.

HSDT : La théorie de déformation en cisaillement de premier ordre (The theory of first order shear deformation.

MET : microscopie électronique de transmission.

MD : la dynamique moléculaire classique (classical molecular dynamics)

MWCNT : Muti- Wall carbon nanotube.

NC : Nanocomposites.

NTC : nanotube de carbone.

PA : polymide

PC : le polycarbonate

Liste des abréviations

PCV : le polychlorure de vinyle.

PE : le polyéthylène

PEI : polyéther-imide.

PES : polyéther-sulfone.

PET : les polyesters et le polyéthylène téréphtalate.

PMMA : poly (méthyle méth acrylate).

POM : les poly acétals ou polyoxyméthylène.

PP : le polypropylène.

PPS : phénylène.

PS : le polystyrène.

RBT : théorie de poutre de Reddy (Reddy beam theory).

SEM : (scanning electron microscope) : microscope électronique à balayage.

SWCNT :(single-Wall carbon nanotube) nanotube de carbone mono-feuillet

TBMD : la dynamique moléculaire de fortes liaisons.(the molecular dynamics of strong bonds).

TBT: la théorie de poutre de Timoshenko (the beam theory of Timoshenko).

TD : matrices thermodurcissables.

TP : matrices thermoplastiques.

Liste des notations

Liste des notations

\vec{a}_1, \vec{a}_2 : Les vecteurs de base du graphène.

\vec{ch} : Le vecteur chiral.

N : Le nombre de mode.

d : Le diamètre de nanotube de carbone.

e_0 : Une constante appropriée.

a_0 : La longueur de la liaison carbone-carbone.

ϵ : Les déformations axiales d'un nanotube de carbone.

θ : L'angle chiral.

ρ : La masse volumique.

τ : La contrainte tangentielle.

I : Le moment d'inertie.

A : La surface de la section d'un nanotube.

σ : La contrainte axiale.

$e_0 a$: Le rapport de petite échelle

χ_n : Le rapport de fréquence (l'effet non local).

χ_k : Le rapport de fréquence (l'effet du milieu élastique).

L : La longueur des nanotubes de carbone.

L/d : Le rapport longueur/diamètre.

(n,m) : un couple de nombres entiers qui définit la structure du nanotube.

t : L'épaisseur de la couche d'un nanotube.

ν : coefficient de poisson.

G : module de cisaillement.

K_{win} : Le rapport Winkler.

K_s : Le rapport Pasternak.

Introduction Générale

Introduction Générale

Introduction générale

Les nanotechnologies et l'avènement du nano monde sont la nouvelle révolution de demain. Depuis les années 90, la manipulation de la matière à l'échelle nanométrique connaît un développement important et régulier. Les nanotubes de carbone ont provoqué une révolution dans le domaine de ce monde innovant. Ces nano-objets possèdent des propriétés électriques et mécaniques originales. Ainsi, ils ont provoqué un réel engouement dans de nombreux laboratoires de recherche puisqu'ils apportent une richesse incontestable dans de nombreux domaines tels que l'électronique, la chimie, la biochimie et l'électrochimie. Eu égard à leur conductivité et à leur forte surface spécifique, les nanotubes de carbone constituent un matériau de choix pour le développement des biocapteurs.

De vastes potentialités d'application des nanotubes comme matrices hôtes pour les biomolécules sont ainsi apparues et ont été renforcées par leur capacité à être fonctionnalisés chimiquement. Les nanotubes de carbone permettent donc la fixation de l'entité biologique à la surface de l'électrode avec un contrôle de la distribution spatiale sans perdre l'activité et la spécificité biologique contribuant ainsi à la formation d'édifices et de bios architectures conductrices.

Nanotechnologie, électrochimie et biologie, se sont focalisés sur la combinaison des nanotubes de carbone mono feuillets avec des enzymes pour le développement de bios architectures à visées électro analytiques. Aujourd'hui les nanotubes de carbone font une partie des matériaux composites et entrent dans la classe composite à particule ; Les nanotubes généralement utilisée dans les nano composites pour améliorer certaines propriétés des matériaux et des matrice ces propriétés sont la rigidité, la tenue a la température, la résistance a la l'abrasion, la diminution du retrait...etc.

L'utilisation de des matériaux composites ou nano composites apporte de nombreux avantages en termes de propriétés des matériaux .en effet le but de leur fabrication et de profiter des bonnes propriétés de différents matériaux a fin de former un qui sera mieux adapte a certaines applications. La combinaison de matériaux permet donc d'améliorer les propriétés de matériau par exemple la résistance a l'ultime, la rigidité, la conductivité, le poids la résistance a la fatigue, le vieillissement sous l'action de l'humidité, la chaleur, la corrosion...etc.

Introduction Générale

Il existe de toutes sortes de polymères caractérisés par des propriétés différentes certains sont utilisés pour leurs propriétés élastiques, thermiques ou encore électriques. Nous pouvons citer leur utilisation dans les emballages, les fibres textiles, les cosmétiquesEtc.

Les composites avec une matrice de polymère sont une classe de matériaux particulièrement intéressante dans le contexte socio-économique actuel. Les polymères non chargés offrent déjà des avantages de légèreté et de ductilité combinés à une facilité de mise en œuvre ainsi qu'un faible coût de production. Ces caractéristiques les ont placés, moins d'un siècle après leur industrialisation, devant les métaux en termes de consommation annuelle. Cependant, les polymères sont moins rigides que les métaux et surtout non conducteurs ce qui limite leurs applications dans certains domaines techniques. Nous comprenons alors que les nouveaux matériaux hautes performances sont des composites de polymères renforcés par des charges conductrices afin d'allier légèreté, déformabilité, rigidité et conductivité.

Ce travail est composé de quatre chapitres : dans le premier chapitre nous décrirons les formes traditionnelles du carbone tel que le graphite, le diamant et les carbones "mal organisés" ainsi que les nouvelles formes du carbone comme le fullerène, les nanotubes multi feuillets et mono feuillets. En second lieu nous nous focalisons sur les procédés de synthèse les plus répandus tels que la méthode d'ablation laser, l'arc électrique, dépôt chimique en phase vapeur et la méthode dite (HiP Co), en nous donnant les défauts des nanotubes de carbone. Enfin, nous nous intéressons à leurs applications et leurs risques.

Le deuxième chapitre présentera une étude brève de l'état de l'art dans le domaine des composites en nous focalisant sur le renforcement mécanique, enfin, nous traitons particulièrement la dispersion des renforts dans la matrice polymère et la production mondiale des nanocomposites à base (polymère /NTC).

Le troisième chapitre l'étude porte sur la vibration libre d'un nanotube de carbone par l'utilisation du modèle de Timochenko, nous focalisons sur les différentes théories de la poutre et le développement mathématique pour chaque modèle.

Le dernier chapitre l'étude porte sur la vibration libre d'un nanotube de carbone entouré par une matrice polymère (fondation élastique Winkler) par l'utilisation du modèle Timoshenko. La variation de différents modèles de polymère (coefficient élastique Winkler).

Chapitre I

Généralité sur les nanotubes de carbone

I.1 Introduction :

Les nanotubes de carbone (NTCs) constituent l'une des classes de nanomatériaux les plus intensivement étudiées en raison de leur utilisation potentielle dans un certain nombre d'applications.

Les nanotubes de carbone sont une forme allotropique du carbone appartenant à la famille des fullerènes. Ils sont composés d'un ou plusieurs feuillets d'atomes de carbone enroulés sur eux-mêmes formant un tube. Le tube peut être fermé ou non à ses extrémités par une demi-sphère. On distingue les nanotubes de carbone simple-feuillet et multi-feuillets

La conductivité électrique, conductivité thermique et résistance mécanique des nanotubes de carbone sont remarquablement élevées dans leur sens longitudinal. Ils font partie des produits issus des nanotechnologies actuellement utilisés et commercialisés dans différents domaines.

Les nanotubes de carbone (100000) fois plus fin qu'un cheveu et (100) fois plus résistant et (6) fois plus léger que l'acier. Leurs avantages ne s'arrêtent pas là ; il est flexible, conducteur et possède d'excellentes propriétés mécaniques, thermiques et électriques, toutes ces propriétés conduisent de nombreuses applications notamment dans la conception de nouveaux matériaux.

Ce premier chapitre est consacré à une présentation générale des nanotubes de carbone nous commencerons par décrire les formes traditionnelles du carbone tel que le graphite, le diamant ainsi que les nouvelles formes de carbone comme le fullerène, les nanotubes multi-feuillets et mono-feuillets. En second lieu nous nous focalisons sur les procédés de synthèse les plus répandus tels que la méthode d'ablation laser, l'arc électrique, le dépôt chimique en phase vapeur et la méthode dite (HiP Co), après avoir présenté leurs propriétés mécaniques, chimiques, électriques et électroniques nous donnerons les défauts des nanotubes de carbone. Enfin nous nous intéressons à leur application.

I.2 le carbone :

Le carbone est l'élément chimique de numéro atomique 6, de symbole C. Il possède trois isotopes naturels ^{12}C , ^{13}C et ^{14}C ; les deux premiers sont stables tandis que le troisième est radioactif de demi-vie 5 730 années. [Aoumeur Boulrouah, 2013]

Le carbone est la tête de file du groupe des cristallogènes. Le corps simple carbone présente plusieurs formes allotropiques dont principalement le graphite et le diamant. L'élément carbone forme divers composés inorganiques comme le dioxyde de carbone (CO_2),

et une grande variété de composés organiques et de polymères. C'est l'élément de base de toutes les formes de vie connues.

Le carbone est le 4^e élément le plus abondant dans l'univers et le 15^e le plus abondant dans la croûte terrestre. Il est présent sur Terre à l'état de corps simple (charbon et diamants), de composés inorganiques (CO₂ et CH₄) et de composés organiques (biomasse, pétrole et gaz naturel). De nombreuses structures basées sur le carbone ont également été synthétisées : charbon actif, noir de carbone, fibres, nanotubes, fullerènes et graphène.

La combustion du carbone sous toutes ses formes a été le fondement du développement technologique dès la préhistoire. Les matériaux à base de carbone ont des applications dans de nombreux autres domaines : matériaux composites, batteries lithium-ion, dépollution de l'air et de l'eau, électrodes pour les fours à arc ou la synthèse de l'aluminium, etc.

I.2.1 les formes traditionnelles du carbone :

I.2.1.1 le graphite :

Le graphite est un minéral noir friable utilisé depuis des siècles pour l'écriture (encre de Chine, crayon à mine). La structure du graphite est constituée d'un empilement de plans, chacun étant constitué d'un pavage régulier d'hexagones en nid d'abeilles.

Chaque atome de carbone est relié dans le plan des hexagones à trois atomes voisins par des liaisons faisant entre elles des angles de (120°). Ces liaisons planes sont fortes et caractérisées par une distance entre atomes de (0,142 nm). Les atomes sont au contraire faiblement reliés aux atomes des plans voisins comme sur la (*Figure I-1*), et la distance entre plans d'hexagones est de (0,335 nm). Cette structure a une densité d'un tiers plus faible que celle du diamant et définit le graphite comme un solide très anisotrope, quasi-bidimensionnel car les plans faiblement reliés glissent facilement les uns par rapport aux autres. Le graphite possède des propriétés thermiques et électriques très anisotropes. Les liaisons covalentes entre les atomes de carbone dans le graphène confèrent une grande vitesse de propagation aux phonons dans la direction parallèle du plan, il possède ainsi une conductivité thermique d'environ 400 W m⁻¹ K⁻¹, cette dernière chute à 5 W m⁻¹ K⁻¹ dans la direction perpendiculaire [Bonnissel, 2001]. Quant à sa conductivité électrique, elle est assurée par la délocalisation des électrons sur l'ensemble du plan et atteint 1,7 × 10⁵ S m⁻¹ dans la direction du plan et chute pareillement dans la direction perpendiculaire à 7 × 10⁴ S. m⁻¹ [Buerschaper, 1944].

Le graphite a un large domaine d'utilisation qui passe de la vie quotidienne, comme mine des crayons à papier aux applications industrielles, comme les lubrifiants, joints d'étanchéité, balise pour moteurs électriques, modérateur de réacteur nucléaire, etc.....

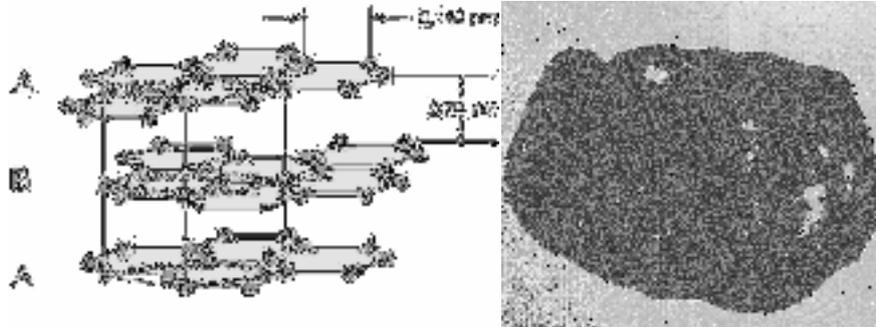


Figure I.1 : structure du graphite hexagonal.

I.2.1.2 le diamant :

Le diamant est un minéral transparent composé de cristaux de carbone pur. Cette pierre précieuse est connue pour être le minéral le plus dur qui soit. C'est seulement à la fin du XVIII^e siècle que le diamant fut identifié comme une forme cristalline du carbone par Lavoisier et Tenant. Dès lors, les chimistes ont cherché à le synthétiser. Ils n'y sont parvenus qu'au milieu du XX^e siècle.

On sait aujourd'hui que, dans le diamant, chaque atome est relié à quatre atomes voisins disposés au sommet d'un tétraèdre régulier. Ces liaisons chimiques entre atomes (liaisons covalentes) sont fortes et caractérisées par une distance interatomique de seulement 0,136 nm. Cette symétrie tétraédrique signe un solide dense et anisotrope. Le diamant est une forme allotropique tridimensionnelle du carbone. Dans le diamant, les atomes de carbone sont en état d'hybridation sp^3 , et donc tétravalents. Il existe plusieurs structures cristallines du diamant [Yin, 2006], comme le diamant hexagonal ou la lonsdaléite, mais la structure, la plus courante est de loin le diamant cubique (*Figure I.2*). La maille de cette structure est de type cubique faces centrées, avec un paramètre de maille de 0,356 nm,

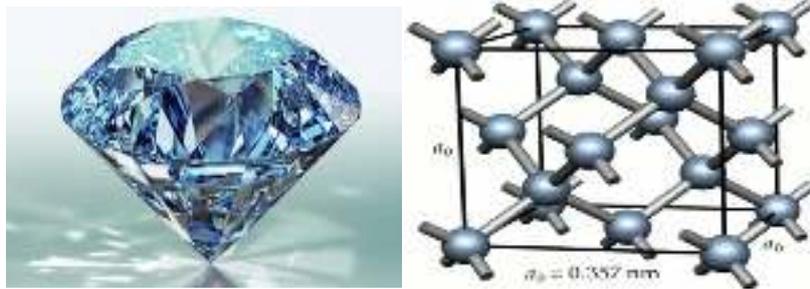


Figure 1.2 : structure de diamant

I.2.2 les nouvelles formes de carbone :

I.2.2.1 fullerènes :

L'élément principal du graphite, et également point de départ pour la construction de nouvelles nanostructures carbonées, est le plan de graphène, que l'on peut se représenter comme une feuille plane pavée d'hexagones. Il est possible de briser virtuellement la planéité de la feuille de graphène en insérant des défauts dans la structure, de type pentagone ou heptagone [Lévy, 2004]. L'ajout d'un pentagone dans un plan d'hexagones crée une courbure positive. L'ajout d'un heptagone créera, dans le même plan, une courbure négative. La courbure créée par chaque type de défaut s'annule, et une feuille de graphène dans laquelle on aurait inséré un pentagone et un heptagone resterait globalement plane. En 1985, Curl, Kroto et Smalley ont réussi à isoler une forme majoritaire constituée de 60 atomes de carbone. Cette molécule, refermée sur elle-même comme une cage, a la forme d'un icosaèdre tronqué dont tous les sommets sont occupés par des atomes de carbone. Sa structure est alors constituée de 12 pentagones et de 20 hexagones (*Figure 1.3*). Cette nouvelle molécule de 60 atomes de carbone, ou C_{60} , a été appelée Buckminster fullerène, par analogie avec les dômes géodésiques de l'architecte R. Buckminster Fuller. Depuis, le nom a évolué, et nous nous référons maintenant à cette molécule en tant que fullerène, ou plus simplement C_{60} . Le fullerène C_{60} est le représentant le plus connu de la famille des fullerènes, molécules « cage » de plus de 60 atomes de carbone [Naik, 2002]. Les fullerènes doivent obéir à de fortes conditions de stabilité chimique ; toutes les structures géométriquement possibles n'existent donc pas. Les fullerènes les plus connus sont les C_{60} et C_{70} , mais il existe également les C_{76} , C_{78} , C_{82} , C_{84} . Depuis leur synthèse initiale par ablation laser, les moyens de production de fullerènes ont progressé. En 1990, Krätschmer réussit la première synthèse à grande échelle de fullerènes par la sublimation d'une électrode

en graphite par arc électrique [Wang, 2003]. Aujourd'hui, des méthodes de synthèse du C60 par voie organique existent, ouvrant la voie à une production de masse des fullerènes [Brochard, 1986].



Figure I.3 : fullerène C60

I.2.2.2 les nanotubes mono-feuillets (ou mono-parois) :

Les nanotubes de carbone mono-parois (Single Wall NanoTubes, SWNT) sont constitués d'une seule paroi. Ces nanotubes mono-parois sont classés en trois catégories : zigzag, chiral ou chaise. Les nanotubes monofeuillet ont été découverts en parallèle par Béthune et Iijima en 1993. [Iijima 1993], [Bethune 1993], c'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 diamètre d'un nanotube monoparoi peut varier entre 1 et 2nm, la longueur est encore plus variable (100nm à quelques millimètres). [Bernard, 2007].

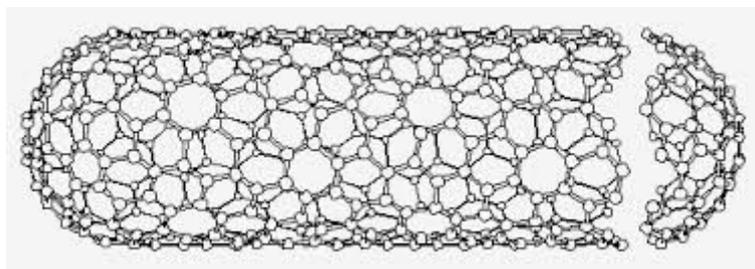


Figure I.4 : nanotube de carbone (SWNT°)

La géométrie d'un NTC peut donner 2 vecteurs directeurs, a_1 et a_2 . On définit ensuite le vecteur de chiralité, C_h , axe selon lequel le graphène s'enroule pour former le nanotube. Ce

vecteur peut donc être décomposé en deux composantes, selon les vecteurs a_1 et a_2 . Soient m et n les scalaires tels que :

$$C_h = n a_1 + m a_2.$$

L'angle de chiralité θ correspond à l'angle entre le vecteur chiral et la direction zigzag (Figure I.5)

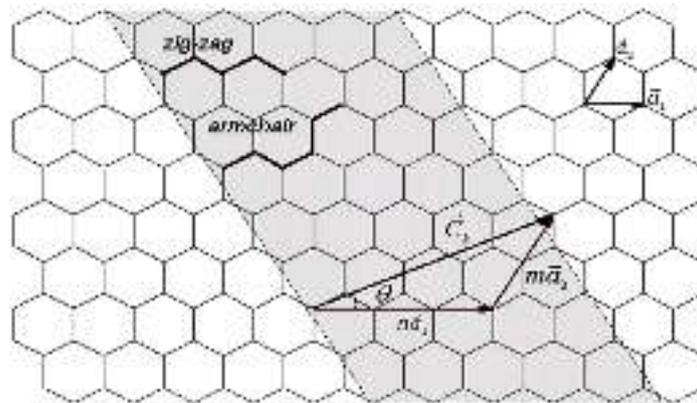


Figure I.5 : structure d'un plan de graphène en deux dimensions.

Le réseau hexagonal est décrit à partir des deux vecteurs de base a_1 et a_2

Selon la valeur de ces 2 scalaires, 3 types d'enroulements, donc trois types de nanotubes peuvent être décrits : **figure (I.6)**.

Si ($m = 0$ ou $n=0$) : on dira que le nanotube a une structure de type « zigzag » ; Si ($m = n$) on dira que le nanotube a une structure de type « chaise » ou « Armchair » ; Dans tous les autres cas, on dira que le nanotube est « chiral ».

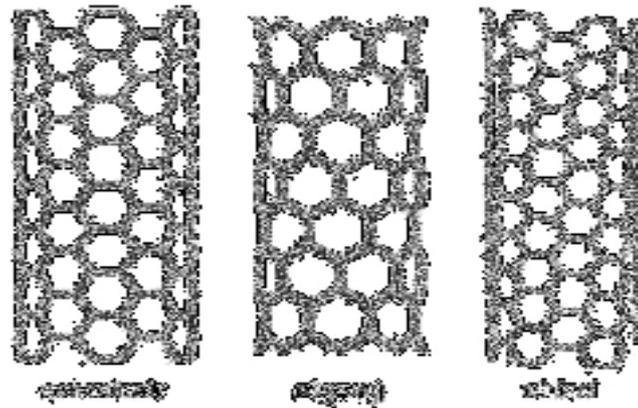


Figure I.6 : les différents types de nanotubes mono parois : armchair, zigzag, chiral

L'enroulement de la feuille de graphène définit la structure (zigzag, armchair et chiral) et les propriétés physico-chimique du nanotube et tout particulièrement les propriétés électriques. C'est ainsi qu'on peut classer par chiralité des nanotubes conducteurs et d'autres semi-conducteurs.

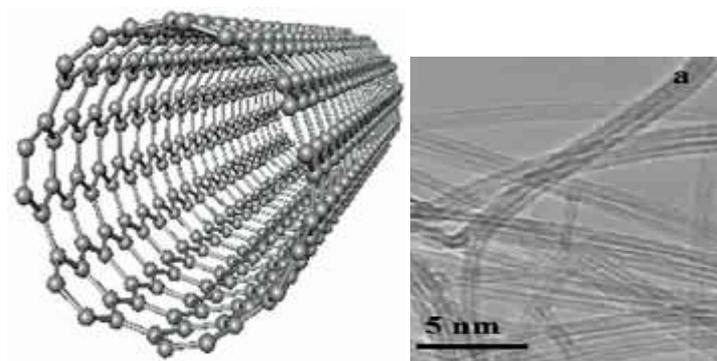


Figure I.7 : représentation graphique d'un SWNT et a droite : image de microscope électronique a transmission de plusieurs SWNT [Izard2004].

Les nanotubes mono-parois ne possédant qu'un seul feuillet enroulé sur lui même sont dits mono-paroi (SWNT). Leur diamètre peut varier de 0.4 à 10nm [Saito, 1992], bien que la plupart des SWNTs observés aient un diamètre inférieur à 2nm.

Leur longueur, quant à elle, est en règle générale de l'ordre du micron, mais peut atteindre plusieurs dizaines de centimètres selon les conditions de synthèse. Si l'on se focalise sur leur très grand rapport d'anisotropie, c'est-à-dire le rapport entre leur longueur et leur diamètre qui peut être aussi grand que 10^3 à 10^5 , ces nanotubes peuvent être considérés comme des structures unidimensionnelles. Lors de la synthèse, les SWNTs ne se retrouvent toutefois que rarement isolés, mais préfèrent plutôt s'associer au sein de faisceaux (ou fagots) de nanotubes, c'est-à-dire des agrégats constitués d'une dizaine à une centaine de nanotubes parallèles répartis au sein d'un réseau hexagonal (*Figure I- 8*).

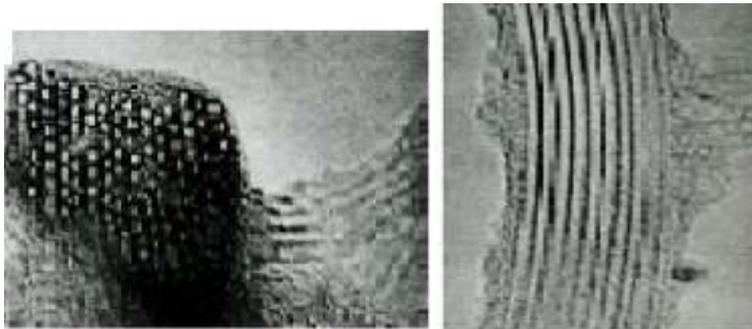


Figure I.8 : [thés] Lucas (MET) de fagots de nanotubes SWNTs en coupe transversale (à gauche) et en vue longitudinale (à droite) : Le diamètre de chaque nanotube est ici d'environ 1nm. [Marcoux 2002]

I.2.2.3 les nanotubes multi-feuillets (ou multi-parois) : Multi Walled Carbone Nanotubes (MWCNT)

Qui sont constitués de plusieurs feuillets de graphène de 0.340nm enroulés les uns autour des autres. Ils se présentent comme des tubes creux concentriques avec un diamètre interne de l'ordre du nanomètre et une longueur de l'ordre de quelques micromètres (**figure I.9**). Il existe deux modèles pour décrire la structure des nanotubes multi-feuillets [Haddad Raoudha ,2010].

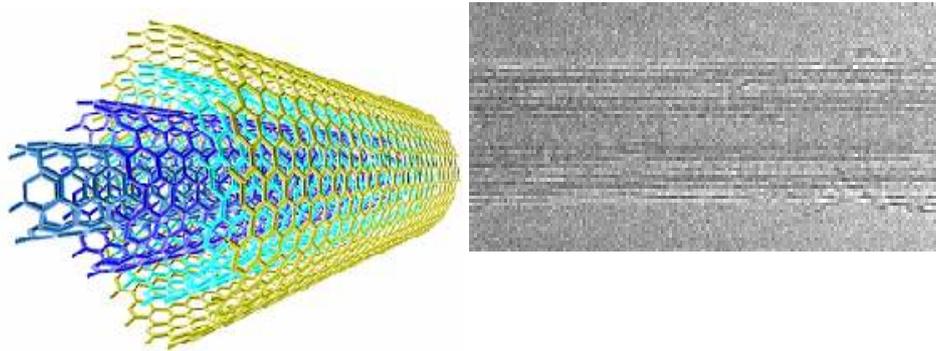


Figure I.9 : a gauche présentation graphique d'un MWNT et a droite : image de microscope

Électronique à transmission de plusieurs MWNT [saint-aubin2010]

- Le modèle « parchemin » : un seul feuillet de graphène est enroulé en spirale sur lui même.
- Le modèle « poupée ruse » : les plans de graphène sont arrangés en cylindres concentriques par emboîtement (**Figure I.10**).



Figure I.10 : type poupée ruse a gauche : type rouleau de parchemin a droite

I.3 synthèses des nanotubes :

Dans ce paragraphe sont succinctement décrits les principaux procédés utilisés pour la synthèse des nanotubes de carbone. On peut les répartir en quatre grandes familles : l'arc

électrique, le CVD ou CCVD (« Catalytic » Chemical Vapor Desposition, l'ablation laser et la décomposition catalytique (Hip Co).

I.3.1 méthode arc électrique :

La technique de l'arc électrique est un procédé de synthèse haute température. Cette technique a permis de synthétiser les fullerènes en grande quantité [Krätshmer 1990], et de produire les premiers nanotubes multi-feuillets identifiés par S. Iijima [Iijima1991]. Cette technique est basée sur l'évaporation du graphite par un arc électrique, amorcé entre deux électrodes en graphite (**Figure I.11**). Un plasma chaud (environ 6000 K) est formé et maintenu entre ces deux électrodes, l'anode étant progressivement sublimée. Les espèces carbonées sublimées dans le plasma vont se recombinaer à l'extérieur, et les produits formés vont se déposer sur les parois du réacteur. Les conditions de température à l'intérieur de l'enceinte sont très importantes pour la qualité et la quantité des nanotubes formés. La température est contrôlée en utilisant un gaz inerte (He, Ar...) à une certaine pression. Un collecteur refroidi par eau peut également être utilisé, suivant la géométrie du réacteur employé. La synthèse de nanotubes de carbone mono-feuillet nécessite l'emploi d'une anode en graphite

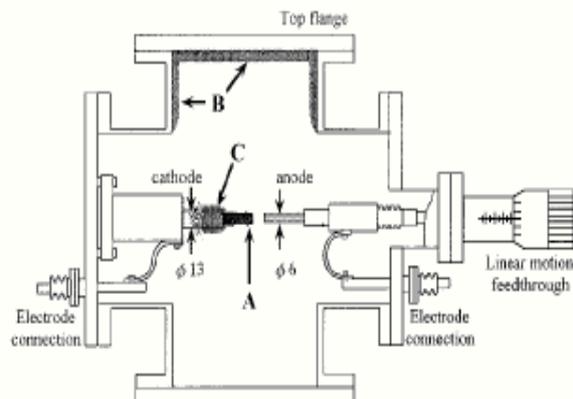


Figure I.11 : schéma de la synthèse des CNTs par décharge arc électrique

Contenant également des catalyseurs métalliques. Ces catalyseurs vont être sublimés avec le graphite lors de la création du plasma, et vont permettre aux fagots de nanotubes de croître

[Béthune, Iijima 1993]. Les catalyseurs les plus employés sont Ni, Fe, Co, Pt, Pd, Rh, Y, La, Lu... À l'issue de la synthèse, la proportion la plus importante de nanotubes mono-feuillets se retrouve dans une zone appelée collerette, autour de la cathode, qui présente un aspect spongieux. Notons qu'en 1997, C. Journet et al. ont amélioré la technique de l'arc électrique en employant un mélange de catalyseur Ni/Y [Journet1997, 1998]. Ce mélange a permis d'obtenir des rendements de synthèse élevés, ce qui a ouvert la voie à la production de masse des nanotubes mono-feuillets. Aujourd'hui, un certain nombre de sociétés et Mer Inc. entre autres) commercialisent des nanotubes produits par cette technique [Bernard, 2007].

I.3.2 méthode d'ablation laser :

La synthèse de nanotubes de carbone par la méthode d'ablation laser a été décrite pour la première fois en 1996. Les nanotubes de carbone sont produits lors de la vaporisation d'une cible, composée de graphite et de catalyseurs métalliques, sous l'effet d'une forte irradiation laser. La cible de graphite dopée est placée dans un four (autour de 1200°C). Sous l'effet du laser (un laser Nd-YAP à 1,08 μm avec une fréquence de répétition de 15 Hz, des impulsions de 20 ns et une énergie par impulsion de 300 mJ par exemple [Thess, 1996]), la cible de graphite est vaporisée et les nanotubes se forment. À l'aide d'un flux de gaz inerte (flux d'argon à 1,6 Lh^{-1} par exemple [Thess, 1996]) la suie produite est transportée jusqu'à un collecteur en cuivre sur lequel elle se condense. C'est ce condensat qui constitue le produit de la synthèse. Les catalyseurs additionnés à la cible de graphite sont le plus souvent le nickel et le cobalt. Le travail "titanesque" qu'effectuent les producteurs de nanotubes de carbone est de faire varier de façon systématique les différents paramètres de synthèse afin d'améliorer le rendement, le contrôle de la chiralité, la puretéetc. Ils font notamment varier la nature des catalyseurs, leur proportion, la puissance du laser, son taux de répétition, la température du four, le flux de gaz inerte, sa nature... etc. [Thess, 1996]... Cette méthode produit des nanotubes de carbone mono-paroi qui sont organisés en corde comme sur la (*Figure I.12*)

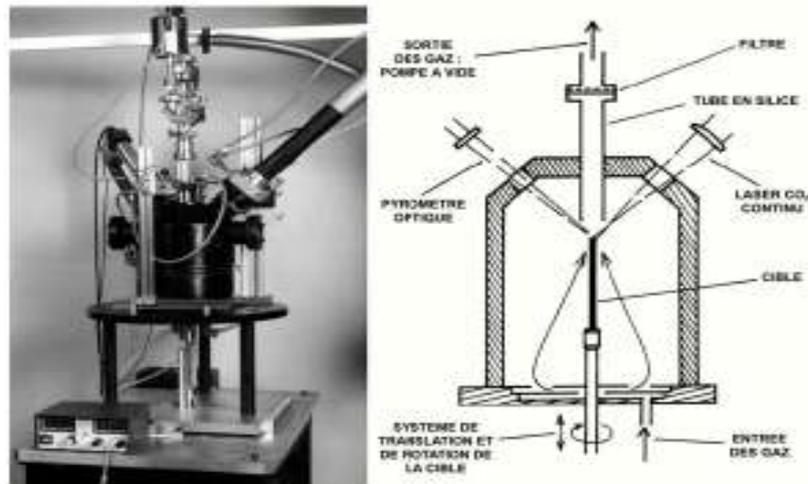


Figure I.12 : Schémas simplifiés la réaction de synthèse laser continu (CO₂) de L'ONERA
[Castignolles 2004]

Au sein d'une corde, les nanotubes sont liés les uns aux autres par des liaisons de Van-der-Waals de l'ordre de 500 eV par micron de contact inter-tubes et la distance entre nanotubes est de l'ordre de 0,315 nm [R. Saito G.1998]. Un des avantages de la méthode de synthèse par ablation laser est qu'elle permet de produire d'assez grandes quantités de nanotubes mono-paroi (g/Jour). Les rendements sont très élevés, 70% à 90% de la masse de graphite de départ

I.3.3 méthode de dépôt chimique en phase vapeur :

La synthèse de nanotubes de carbone par la méthode de dépôt chimique en phase vapeur (abrégée en CVD pour Chemical Vapor Déposition) a été effectuée pour la première fois par Endo et al. [Endo 1995]. Dans cette méthode, des hydrocarbures (CH₄, C₆H₆...) et de l'hydrogène sont mis en présence de catalyseurs métalliques (Fe, Co, Ni...), le tout dans un four porté à haute température ($T > 700\text{C}$). Les nanotubes se forment alors sur les plots de catalyseurs (figure I.13). 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). Nous pouvons espérer trouver des conditions expérimentales permettant de fabriquer des nanotubes purs avec un contrôle parfait du diamètre et de la chiralité. Cependant, cela est encore loin d'être la réalité.

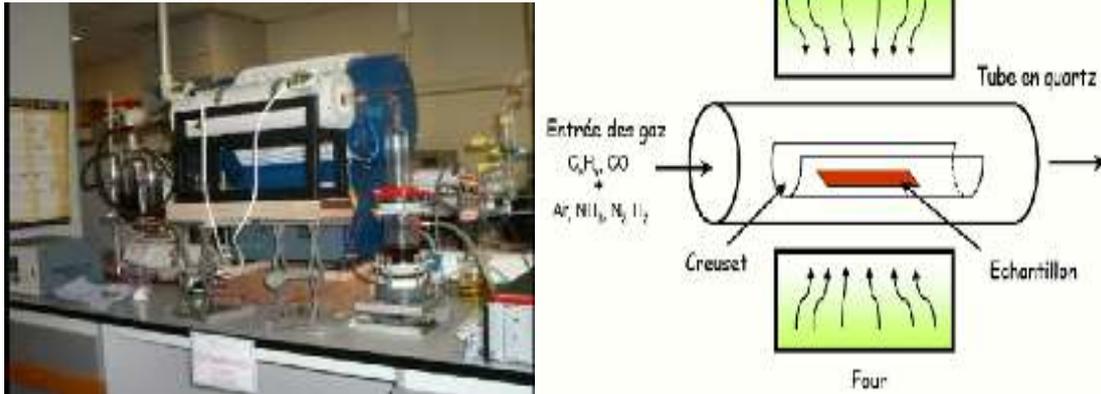


Figure I.13 : schéma d'un réacteur CVD pour la croissance des (NTC).

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. Il existe également une technique de synthèse de forêts de SWNT par CVD assistée avec de l'eau qui supprime le carbone amorphe et permet ainsi une croissance non limitée : les SWNT ainsi créés peuvent atteindre une hauteur de plus de 2 cm. De plus, il est possible d'aligner les nanotubes entre eux, perpendiculairement à la surface. Nous obtenons alors des « pelouses » de nanotubes. 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-parois. En et, si la production de nanotubes de carbones multi-parois est relativement facile, celle de nanotubes de carbones mono-parois est difficile.

I.3.4 Décomposition catalytique (Hip Co) :

Le procédé (Hip CO) (High Pressure dismutation of CO : décomposition sous haute pression de CO) a été développé par le groupe de R. Smalley [Nikolaïev P1999]. Ce procédé fait partie de la famille des procédés de décomposition catalytique à moyenne température. Un flux continu de penta carbonyle de fer ($\text{Fe}(\text{CO})_5$) 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 mono-feuillets, 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 mono-feuillets exempts de toute impureté graphitique. Les nanotubes formés par cette technique sont assez originaux. Ils présentent une large distribution de longueurs (dont des nanotubes très petits), mais contiennent beaucoup de catalyseur résiduel. Cette technique permet la synthèse à grande échelle de nanotubes mono-feuillets. Le procédé de fabrication est Fux continu, ce qui est très positif pour une industrialisation. Une société commerciale (Carbone Nanotech Inc.) propose des nanotubes synthétisés par cette technique. En outre, le fait de pouvoir obtenir des nanotubes avec un diamètre moyen très petit (de l'ordre de 0,7 nm) est un avantage en ce qui concerne les propriétés optiques puisque cela ramène la bande interdite des nanotubes semi-conducteurs vers des régions spectrales où les détecteurs sont les plus sensibles.

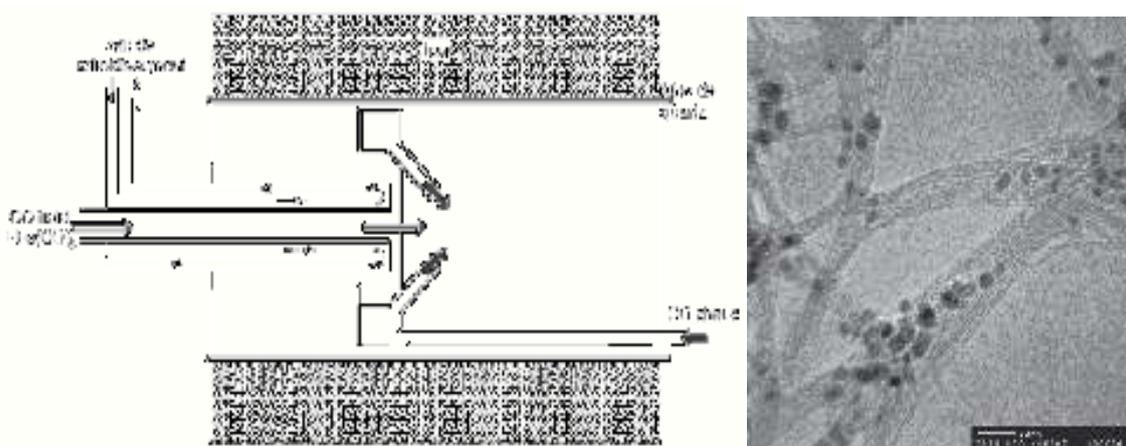


Figure I.14 : a gauche schéma de la production de nanotubes par méthode (Hip Co) [Marcoux 2002]-a droite image de nanotubes (Hip Co).

I.4 Propriétés des nanotubes de carbone :

Bien qu'étant proches du graphite de par leur structure, les nanotubes présentent des propriétés intrinsèques bien différentes et parfois beaucoup plus intéressantes que celles de ce matériau.

I.4.1 propriétés mécaniques :

Etant donné la force de la liaison C=C, les nanotubes sont souvent considérés comme des matériaux au potentiel exceptionnel, notamment en regard de leurs propriétés axiales. Il existe de nombreux calculs théoriques pour le module d'élasticité (ou module d'Young) dont les valeurs

s'échelonnent de 600 à 5500GPa, selon le modèle utilisé [Saito, Yakobson, Overney, Tibbets]. Des mesures expérimentales ont confirmé des modules d'Young de 1000 à 3000GPa [Lourie, Krishnan] pour des SWNTs et des modules d'Young d'environ 1000 GPa pour des MWNTs [Treacy, Wong, Poncharal], ce qui est environ 25% plus élevé que celui des meilleures fibres de carbone produites à ce jour. Les nanotubes possèdent en outre une faible densité, 6 fois plus faible que celle de l'acier par exemple, ainsi qu'une grande résistance à la flexion [Iijima 1996, Bernholc]. La contrainte de rupture des nanotubes est théoriquement comprise entre 15 et 55 GPa [Walters, Yu, Wagner, Li F]. En comparaison, les fibres commerciales les plus résistantes produites à ce jour sont des fibres de carbone dont la contrainte de rupture est à 6.37GPa (Toray T1000G) [Soficar]. Cependant, les différentes propriétés intrinsèques de nanotubes de carbone idéaux que nous venons d'énoncer sont à modérer car les nanotubes ne sont jamais exempts de défauts. Dans le cas des SWNTs par exemple, les nanotubes de carbone sont associés en faisceaux. Le module d'Young de fagots de nanotubes est estimé entre 600 et 1000GPa [Salvetat 1999, Yu]. Toutefois, ces propriétés restent parmi les meilleures recensées à ce jour. Combinées à leur forte anisométrie, les nanotubes sont d'excellents candidats pour le renfort mécanique de matériaux.

I.4.2 Propriétés thermiques :

Comme pour la conductivité électrique, la conductivité thermique a d'abord été mesurée sur un film dense d'agrégat de nanotubes. Dans ce cas, la valeur mesurée de $35 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ est bien inférieure à la valeur théorique de $6000 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Mais les mesures sur des nanotubes multi parois individuels montrent des valeurs de $3000 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, proches de la théorie.

I.4.3 Propriétés électriques :

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, ou de manière équivalente, si $n \cdot m$ 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, $109 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, valeur extrêmement élevée quand nous la comparons à celle d'un métal usuel, $106 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$. Semi-conducteurs, une application centrale vise à les intégrer dans des

dispositifs tels que les transistors de champ constituant ainsi des portes logiques laissant, ou non, passé le courant. Pour ce qui nous concerne, le cadre de ce travail cherche plus à exploiter les propriétés mécaniques et les caractéristiques géométriques des nanotubes. Cependant, que cela soit pour exploiter ces propriétés électroniques ou ces propriétés mécaniques, il n'existe pas de méthode able permettant de produire des nanotubes aux propriétés ciblées. Cette absence de contrôle des propriétés du matériau au niveau de la production est perçue comme un blocage fondamental pour l'exploitation des nanotubes de carbone pour la nanoélectronique. Comme nous le verrons, cela constitue également une difficulté majeure pour leur exploitation comme nano sondes. [Saito]

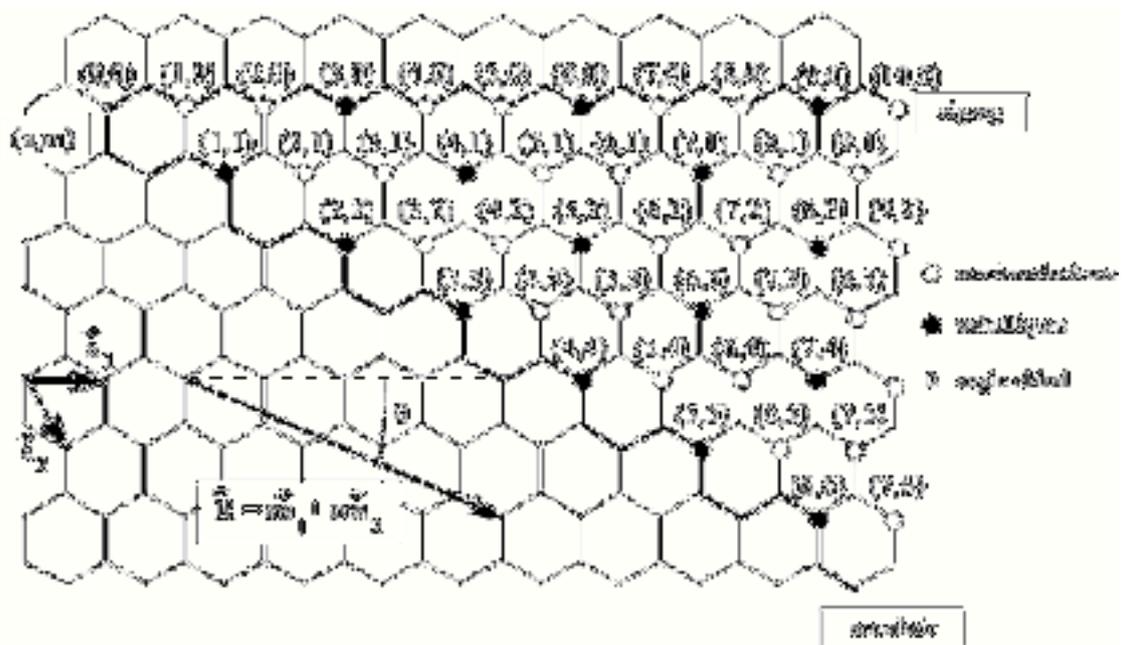


Figure I.15 : propriétés électroniques des nanotubes de carbones monocouches en fonction de leurs indices de chiralité (n,m).

Au-delà des différentes méthodes de synthèse et de manipulation, une façon d'aborder ce problème est d'intervenir après synthèse en développant des méthodes aptes à modifier les nanotubes de carbone. Si cette dernière approche n'est peut-être pas la plus satisfaisante à terme pour ce qui concerne une éventuelle production industrielle, tant du point de vue des coûts que de la mise en œuvre, elle présente l'énorme avantage de proposer des solutions dans le cadre de la production à l'unité, qui est elle tout à fait adaptée pour des travaux de recherche. En outre, cette capacité à modifier les nanotubes de carbone, les cordes ou

faisceaux pour les mono-parois ou la capacité à éplucher des multi-parois, peut s'avérer une source d'information utile pour modéliser les propriétés des nanotubes de carbone.

I.5 Défaut des nanotubes de carbones :

I.5.1 Défauts structurels :

Les nanotubes de carbone sont constitués uniquement d'atomes de carbone hybridés sp^2 et formant des réseaux d'hexagones. L'outil principal pour caractériser les nanotubes est la microscopie électronique, qui projette une image en deux dimensions. Pour accéder à la troisième dimension, il faut utiliser les microscopies à effet tunnel et à force atomique. La troisième dimension est en théorie accessible par TEM à l'aide d'une reconstruction numérique à partir d'images

(*Figure. I.16*) En arrêtant la contrainte sur chaque application de courant, un nanotube multi-parois peut être caractérisé après la perte de chaque feuillet le constituant. (A) La conductance $G(Vg)$ change entre les comportements semi-conducteur et métallique, en raison de la modification de la nature du feuillet externe à chaque étape de l'amincissement. (B) Lorsque le dernier feuillet métallique (marqué n-9) a été enlevé, les feuillets semi-conducteurs restants peuvent être complètement réduits au point de former des régions de conductance nulle. En considérant que les pics indiqués par desèches dans la courbe de $G(Vg)$ correspondent aux bords des bandes de conduction et de valence, les auteurs évaluent les gaps des bandes électroniques des différents feuillets par une constante de proportionnalité. Figure extraite de la référence. [Philippe Serp, 2013]

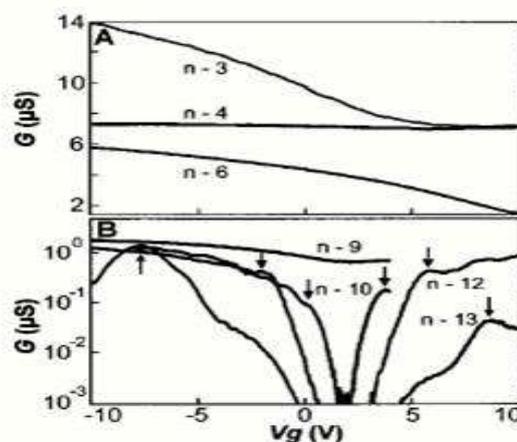


Figure I.16 : En arrêtant la contrainte sur chaque application de courant

Deux dimensions inclinées à différents angles. En pratique, cette opération est trop lourde pour être exploitable. Parmi les défauts présents dans les nanotubes pouvant avoir une influence notable sur les propriétés mécaniques, nous distinguons les dislocations, les agglomérats, et les défauts topologiques. Les atomes de carbone peuvent former par exemple des pentagones ou des heptagones plutôt que des hexagones. Les dislocations entraînent une diminution de la résistance à la rupture, alors que les défauts topologiques, lorsqu'ils induisent une courbure locale de la couche de graphite, peuvent diminuer le module élastique effectif d'un nanotube. Les pentagones, supposés à l'origine des courbures observées par TEM, ont été détectés par microscopie à effet tunnel car ils induisent une modification de la densité électronique locale. Le nanotube multi-parois est formé de plusieurs couches concentriques et, comme dans le cas du graphite, chaque couche interagit avec ses voisines par l'action des forces de Van der Waals. Ces forces étant faibles, nous pouvons nous interroger sur la qualité du couplage mécanique entre les couches. La morphologie et la qualité structurale du nanotube multi-parois vont dépendre étroitement de la méthode de synthèse utilisée. Les nanotubes produits par arc électrique contiennent peu de défauts structuraux du fait de la température élevée des atomes de carbone lors du processus de synthèse, et sont en majorité rectilignes. Les courbures observées sur certains nanotubes sont dues à des contraintes mécaniques plutôt qu'à des défauts de structure. Les nanotubes synthétisés par décomposition catalytique d'un hydrocarbure sont souvent très longs et sont parfois regroupés en fibres continues de nanotubes.

Du fait d'interactions van der Waals attractives entre parois, les nanotubes monocouches ont la plupart du temps tendance à s'agglomérer en faisceaux de nanotubes appelés fagots. Du fait de la présence de cycles non hexagonaux, il existe des défauts dans le réseau graphène constitutif d'une paroi, qu'il s'agisse d'un (MWNT) ou d'un (SWNT). Un pentagone introduit une courbure positive tandis qu'un heptagone conduira à une courbure négative (**Figure I.17**)

[Marcoux 2002]



Figure I.17 : Influence du type de cycle sur la courbure de la surface.

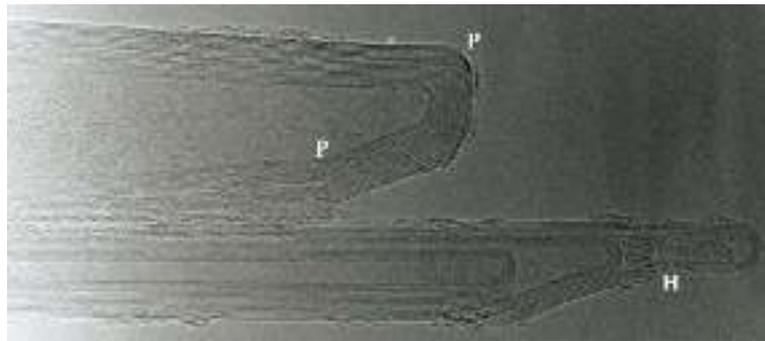


Figure I.18: Image MET des extrémités de deux nanotubes multicouches. On a indiqué quelques-uns des cycles non hexagonaux : (P) indique un pentagone et (H) un heptagone.

(Image : Annick Loiseau, Jean Michel Benoit).

La combinaison de plusieurs de ces défauts sur un tube peut induire un grand nombre de géométries particulières. Ainsi, du fait de l'annulation de leurs courbures respectives à un niveau Global mais non à un niveau local, une paire heptagone-pentagone (appelé défaut de Stone-Wales [Stones 1986] peut provoquer une variation de diamètre et de chiralité le long du tube (**Figure I.19**).

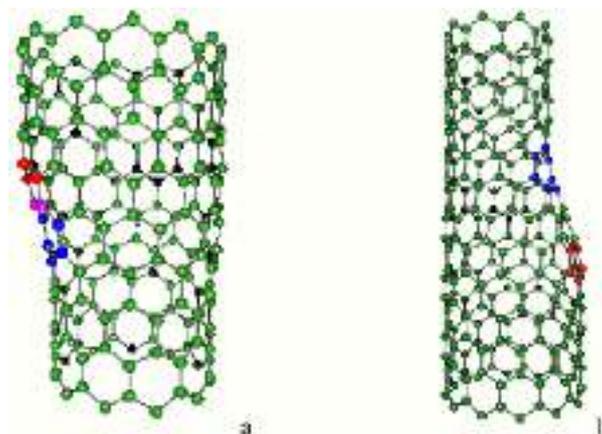


Figure I.19: Introduction d'une paire pentagone-heptagone provoquant une variation de diamètre et de chiralité : a- de (11,0) à (12,0) ; b- de (9,0) à (12,0).

De telles combinaisons peuvent expliquer la forme torsadée de certains nanotubes multicouches produits par décomposition catalytique d'hydrocarbures. En introduisant ces défauts en plus grand nombre dans le réseau graphitique, il est possible d'imaginer une grande quantité de structures variées (jonctions en Y, en T, etc.) (**Figure I.20**)

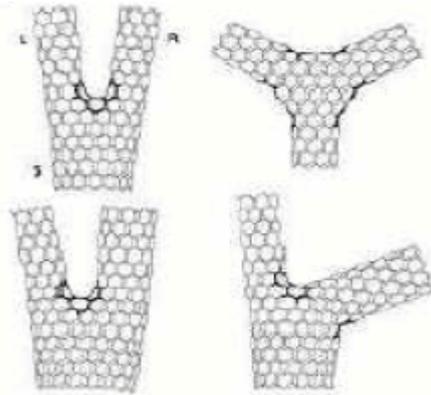


Figure I.20: Défauts pentagonaux et heptagonaux se traduisant par des jonctions.

En plus de ces défauts qu'on pourrait qualifier d'intrinsèques, il faut tenir compte d'impuretés carbonées ou non, s'ajoutant aux nanotubes. la nature de ces impuretés dépend naturellement du mode de synthèse des nanotubes : [Marcoux, 2002].

1. lorsqu'un catalyseur métallique est employé dans la synthèse on le retrouve dans l'échantillon brut. Il est d'autant plus difficile de s'en séparer qu'il est le plus souvent sous forme de particules nanométriques (rendant difficile une séparation par filtration ou centrifugation) et recouvert de plusieurs feuillets graphitiques (rendant peu efficace une élimination par oxydation).

2. Tout le carbone présent dans un échantillon brut n'est malheureusement pas sous forme de nanotubes. On trouve des particules de graphite et du carbone amorphe plus ou moins structuré (**Figure I.21**).des molécules carbonées de faible masse peuvent également être présentes, comme du (C60) ou des hydrocarbures poly aromatiques. [Marcoux, 2002].

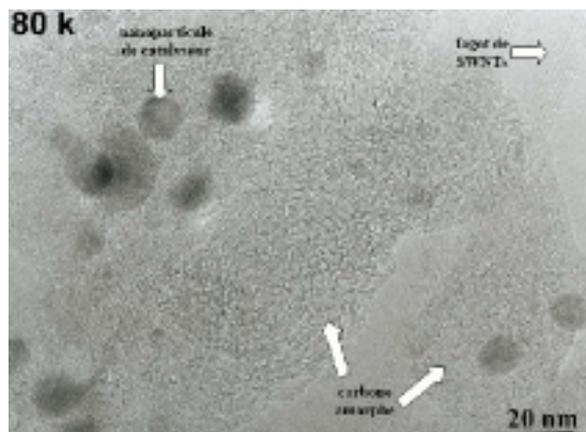


Figure I.21 : image (MET) d'un échantillon d'un nanotube collerette brut produite par arc électrique on peut distinguer en plus (SWNTs) des particules de catalyseur et deux formes de carbone amorphe

I.6 purification des nanotubes :

Dans la plupart des cas, un mélange de nanotubes, de carbone amorphe et de résidus catalytiques est récupéré à l'issue de la synthèse. L'utilisation des nanotubes implique, quel que soit leur type et la méthode de synthèse, la mise en œuvre d'un processus de purification préalable pour éliminer les impuretés. On peut distinguer :

- Les impuretés solubles : des fullerènes (C₆₀, C₇₀), des hydrocarbures aromatiques Polycycliques.

- Les impuretés insolubles : du carbone amorphe, des particules de graphite, des oignons de Carbone, des particules métalliques de catalyseur (recouvertes de feuillets graphitiques). Il est très facile de se séparer des impuretés solubles, un lavage au (CS₂) [Bando 1997] ou au toluène permet d'y parvenir. La question des impuretés insolubles est naturellement plus délicate et une grande variété de méthodes de purification ont été décrites, qu'on peut classer comme suit.

I.6.1 Les méthodes chimiques:

Elles reposent sur la différente réactivité entre les nanotubes et les impuretés, le carbone Amorphe et les espèces mal graphitisées étant plus réactives. Les réactions mises en jeu sont des réactions d'oxydation, avec un oxydant liquide [Vaccarini 1999] (la plupart du temps) ou gazeux. [Zimmerman 2000] Elles doivent dégrader les impuretés en produits solubles ou gazeux.

Elles permettent de se séparer du carbone amorphe et des particules métalliques, bien que les feuillets graphitiques entourant le métal constituent souvent un obstacle à son oxydation.

I.6.2 Les méthodes physiques :

Elles reposent sur la différence de forme entre les nanotubes, très longs et très anisotropes, et les nanoparticules d'impuretés, bien souvent de forme approximativement sphérique. Les techniques utilisées sont principalement la microfiltration, tangentielle [Rinzler 1998] ou directe, [Shelimov 1998] ou la chromatographie, d'exclusion stérique [Duesberg 1999]. Des séparations reposant sur la différence de densité existent également, il s'agit alors de purification par centrifugation. [Bonard 1997] Ces méthodes physiques permettent de se séparer des nanoparticules (catalyseur, graphite, oignons), le carbone amorphe étant trop divisé pour pouvoir être éliminé par ces méthodes. [Marcoux 2002]

Quasiment tous les protocoles de purification sont une combinaison de plusieurs types de méthodes. Par exemple, la purification des nanotubes commerciaux Tubes Rice [Rinzler, 1998] consiste en un traitement à l'acide pour oxyder le carbone amorphe (méthode chimique), suivi d'une microfiltration tangentielle pour séparer les nanoparticules des (SWNTs) (méthode physique). Un autre exemple de purification de (SWNTs) [Shi 1999] décrit l'oxydation du carbone amorphe sous flux d'air (350°C), suivie de l'oxydation du catalyseur dans une solution de (HCl) concentrée. Deux microfiltrations directes (une à 1 μm , l'autre à 0,2 μm), en phase aqueuse avec tensioactif, permettent enfin d'éliminer les nanoparticules. [Marcoux 2002] Aucune de ces méthodes n'est sélective à (100%) et la purification reste aujourd'hui un problème tout aussi crucial que la synthèse. Les réactions d'oxydation n'attaquent pas entièrement le catalyseur et le carbone amorphe, alors même qu'elles oxydent partiellement les parois des nanotubes. Les processus de filtration sont souvent rendus difficiles par le colmatage des membranes et enfin l'efficacité des centrifugations est diminuée par l'agrégation entre les nanoparticules et les nanotubes. Nous allons dans la suite de ce paragraphe décrire brièvement quelques méthodes de purification de nanotubes monocouches. [Marcoux 2002]

La littérature permet de classer les méthodes de purification en deux grandes catégories: filtration et traitements acides. Ces méthodes peuvent être associées entre elles. D'un point de vue pratique, les (MWNT) produits analytiquement sont plus faciles à purifier car ils ne contiennent comme impureté que le catalyseur et son support, alors que les (SWNT)

produits par arc électrique ou ablation laser contiennent énormément de carbones amorphes de petites tailles. Les (SWNT) sont souvent purifiés à l'aide de techniques de filtration car la technique d'attaque acide peut entraîner leur destruction [Dujardin 1998]. On distingue deux types de filtration.

- Filtration directe : Le flux de liquide à filtrer est perpendiculaire à la membrane, dans la même direction que le filtrat. C'est la méthode classique de filtration.

- Filtration tangentielle : Le flux de liquide à filtrer est tangentiel à la membrane. C'est le cas lorsque la solution filtrée est remise en circulation. [Marcoux 2002]

Li et al. [Li 2000] ont mis au point une procédure de purification des (SWNT) associant une ultra signification et une filtration, avec un rendement de (40%) et une pureté de (95%). Toujours en associant ultrasons et filtration, Bonard et al. [Bonard 1997] ont employé un surfactant pour agréger les particules et obtenu un rendement de purification de (90%). Bandow et al. [Bandow 1997] ont utilisé plusieurs filtrations avec des solvants différents, permettant d'éliminer successivement les carbones de type fullerènes et les nanoparticules catalytiques. Shelimov et al. [Shelimov 1998].

Avec une méthode assez proche (la filtration a lieu dans ce cas en présence d'ultrasons) ont obtenu le même rendement de (90%) mais cette variante permet de purifier une plus grande quantité de nanotubes en une seule fois. L'équipe de Bernier [Vaccarini 1999] purifie des (SWNT) produits par arc électrique par reflux dans (HNO_3), le résidu étant ensuite dispersé dans une solution contenant un surfactant puis filtré à partir d'un système de filtration tangentielle. Après lavage, les (SWNT) sont recuits a (1600°C) pour éliminer les traces de surfactant et de catalyseurs résiduels. Plus récemment, Zhou et al [Zhou 2000] ont purifié des (SWNT) par une méthode en deux étapes, comprenant un reflux dans une solution (H_2O_2 20%) suivie de plusieurs filtrations avec des solvants différents.

La purification des (MWNT) produits par voie catalytique est souvent effectuée a partir d'un traitement a l'acide fluorhydrique [Leroux 1999], destiné a éliminer le support, suivi d'un traitement à reflux avec (HNO_3) [Rinzler 1998] afin d'éliminer le catalyseur. Une étape supplémentaire de retraitement thermique a haute température ($T > 2000^\circ\text{C}$) peut être ajoutée afin d'évaporer les particules résiduelles de catalyseur et d'éliminer les éventuels défauts [Hamwi 1997]. Dillon et al. [Dillon 1997] ont décrit un processus conduisant a (98%) de (MWNT)

purs. Ce dernier combine un reflux avec (HNO_3) à un traitement sous air à (550°C). Chiang [Chiang 2001] utilise un processus proche de celui de Dillon, les nanotubes étant traités avec (HCl) après oxydation sous air.

I.6.3 ouverture des nanotubes :

Dans la plupart des cas, les nanotubes sont fermés par des hémisphères de type (C_{60}) ou, dans le cas de la synthèse par voie catalytique, par une particule de catalyseur. On distingue deux méthodes principales d'ouverture : oxydation chimique et thermique.

Tsang et al. [Tsang 1994] ont développé une méthode chimique d'ouverture des nanotubes. Ceux-ci sont placés à reflux dans une solution d'acide nitrique pendant 24 heures, à (140°). Environ (90%) des tubes sont ouverts. L'attaque acide se fait préférentiellement au niveau des points de courbure en bout de tube. De telles courbures sont engendrées par la présence de cycles à 5 atomes de carbone (à la place de cycles à 6 atomes) dont la tension inhérente fragilise l'extrémité du tube.

L'utilisation de (HCl) permet également d'ouvrir les (MWNT) en employant un léger reflux [Sloan 1998]. Hwang [Hwang 1995] a testé divers oxydants, conduisant à des résultats assez différents. L'utilisation de ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) et (H_2O_2) en milieu acide ne conduit pas à l'ouverture. Les meilleurs résultats sont obtenus pour (KMnO_4) en présence de (MnO_2) (85% d'ouverture), (OsCl_3) en présence de (NaIO_4) (81%) et (RuCl_3) en présence de (NaIO_4) (91%). L'oxydation s'effectue à (100°C), sur une durée comprise entre (30 et 60 minutes). Dans le cas de ($\text{RuCl}_3(\text{NaIO}_4)$), l'augmentation du temps de réaction (90 min) conduit à la destruction des nanotubes.

L'ouverture par reflux dans l'acide nitrique (qui est la plus utilisée), comme l'utilisation d'autres oxydants présente l'inconvénient de conduire à la fonctionnalisation des atomes de carbone en bout de tube (formation de liaison ($\text{C}=\text{O}$) et rupture de liaison ($\text{C}-\text{C}$) ainsi qu'à celle des parois du tube. [Ago 1999].

Une deuxième façon d'ouvrir les tubes consiste en une oxydation sous air. Selon Ajayan et al. [Ajayan 1993], les conditions optimales impliquent un chauffage à (700°C) pendant 15 minutes. Les rendements d'ouverture est alors d'environ (20%). L'ouverture se fait par écaillage feuillet par feuillet des extrémités des tubes. Il arrive que les débris

carbonés provenant de l'ouverture forment un bouchon. Afin de remédier à ce problème, un recuit à haute température peut être effectué. [Ugarte 1998]

I.7 applications des nanotubes de carbone :

Les nanotubes de carbone, du fait de leurs nombreuses propriétés, offrent un immense potentiel d'applications. Ces applications pourraient considérablement améliorer la vie quotidienne mais permettraient également de développer divers domaines scientifiques, on peut résumer leurs applications potentielles :

I.7.1 Application mécanique :

Les nanotubes de carbone devraient constituer des fibres de renfort idéales pour les matériaux composites. Ils présentent en effet une forte résistance à la traction. En outre, ils ont un rapport longueur/diamètre très élevé, tout en étant suffisamment courts pour être coulés à travers les équipements classiques de mie en formes complexes.

La grande élasticité et la forme effilée des nanotubes en ont fait de bonnes pointes pour la microscopie à champ proche. Idéalement, une pointe devrait conserver son intégrité malgré un usage répété, que ce soit sous vide, dans l'eau ou l'air. L'utilisation de nanotube en tant que pointe de microscope à force atomique permet (d'accroître la résolution latérale) d'augmenter la durée de vie de la pointe (elle résistera mieux aux incidents tels qu'un crash sur la surface sondée). Est consacrée à un exemple d'utilisation d'un nanotube multicouche comme pointe AFM. [Marcoux 2002]

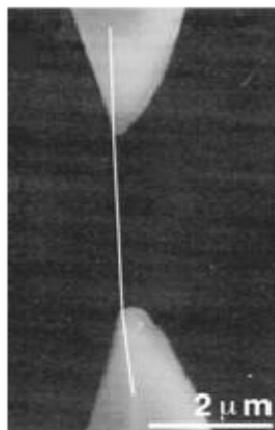


Figure I.22 : Essai de traction sur un nanotube individuel à l'aide d'un AFM. D'après Yu et al. [Yu, al, 2000].

I.7.2 Application électroniques :

Au vu de leurs propriétés électroniques, la première idée fut de les utiliser dans des composants électroniques, la recherche de la miniaturisation étant dans ce domaine un souci primo. Ainsi les nanotubes mono feuillets paraissent aujourd'hui de bons candidats en tant que conducteurs unidimensionnels intégrés à de futurs composants électroniques de taille nanométrique. Comme en outre les propriétés des SWNTs suivants la chiralité, on peut envisager, en assemblant des tubes d'indices (nm) différents, réaliser des composants électroniques à base de nanotubes. Il a été montré que l'introduction d'une paire pentagone-heptagone dans le réseau graphène pouvait changer l'hélicité du tube et avoir ainsi une forte influence sur la structure électronique. Ainsi, l'introduction de tels défauts peut induire une jonction métal-métal, semi-conducteur-métal ou semi-conducteur-semi-conducteur de taille nanométrique. Récemment, Yao et coll. [Yao 1999] ont effectué des mesures de transport électrique sur ce type de jonctions intramoléculaires ils ont montré qu'une jonction métal-semi-conducteur avait des caractéristiques fortement asymétriques et se comparait ainsi comme une diode rectificatrice. Une telle diode fut aussi créée peu de temps après par superposition de deux SWNTs se croisant perpendiculairement. Assemblés en réseau bi ou tridimensionnel, les nanotubes monocouches pourraient être utilisés à la fois comme connexions et comme composants.

Les nanotubes utilisés comme émetteurs d'électrons semblent être les candidats idéaux pour la nouvelle génération d'écrans plats à effet de champ. En effet les nanotubes peuvent avoir des qualités émissives exceptionnelles (jusqu'à 1 A.cm^{-2}) à bas champ d'extraction ($3\text{-}5 \mu\text{V.cm}^{-2}$).

Des détecteurs chimiques basés sur des nanotubes monocouches individuels sont à l'étude. En effet, il a été montré que la résistance de SWNTs semi-conducteurs variait fortement après exposition à des gaz, tels que NO_2 ou NH_3 . Ces nanotubes « détecteurs » font preuve à température ambiante d'une rapidité de réponse et d'une sensibilité plus élevée que les détecteurs actuels existants. Dans cette même optique, Collins et coll [Collins 2000]. Ont décrit les variations de la résistance électrique de SWNTs exposés à O_2 .

Les nanotubes font preuve de propriétés intéressantes dans la conversion directe de l'énergie électrique en énergie mécanique.

I.7.3 Applications thermiques:

Les nanotubes pourraient accotoir fortement la conductivité thermique de composites à fibres discontinues. Ces derniers pourraient bénéficier en outre, des propriétés mécaniques des tubes. [Marcoux 2002]

I.7.4 Applications optiques :

Le développement des sources laser intenses a entraîné la nécessité de concevoir des systèmes de protection pour l'œil et les détecteurs optiques. Les systèmes de protection actifs sont appelés limiteurs optiques. Idéalement, ils transmettent la lumière pour de faibles flux lumineux tandis que pour de forts flux ils limitent la transmission, de manière à maintenir l'intensité en dessous du seuil de dommage du détecteur.

Ces études commencent à porter également sur l'utilisation de nanotubes comme détecteur infrarouge. [Marcoux 2002]

I.8 Conclusion :

Dans ce chapitre on comprend mieux pourquoi les nanotubes de carbone jouent un rôle de premier plan dans le domaine des nanosciences, donc nous avons présenté les nanotubes de carbone ; l'historique de leur découverte, leur description, leurs propriétés, leurs domaines d'application, et leurs structures mono-paroi et multi-paroi.

Enfin, les nanotubes sont d'excellents matériaux pour le renforcement des matrices polymère. Ils seraient également susceptibles d'être employés comme un renfort dans un matériau composite.

Chapitre II

Les matériaux composites et Les
nanocomposites

II.1 Introduction :

Les nanosciences regroupent beaucoup de domaines scientifiques, bon nombre desquels sont consacrés à une nouvelle gamme de matériaux : les nanomatériaux. Contrairement aux matériaux dits « classiques », l'organisation de ces matériaux se fait à des échelles de l'ordre du nanomètre, raison pour laquelle ces matériaux dits nano structurés. Lorsque la nano structuration est produite grâce à l'ajout de nano charges, dont au moins une dimension est de l'ordre nanomètre, on parle alors de nanocomposites qui représentent une voie d'avenir pour l'amélioration des performances des matériaux.

Les nanocomposites appartiennent à un vaste groupe de matériaux pour lequel il est intéressant de comprendre la relation entre la topologie des charges, la nature des liens polymère/charge et les propriétés macroscopiques qui en résultent. Le renforcement des polymères par des particules minérales a fait l'objet de nombreuses études afin de dégager les rôles respectifs joués par les charges, le polymère et éventuellement les agents de couplage introduits dans le mélange afin d'accroître la compatibilité entre constituants.

Dans ce chapitre nous introduisons une étude brève de l'état de l'art dans le domaine des composites en nous focalisant sur le renforcement mécanique, enfin, nous traitons particulièrement la dispersion des renforts dans la matrice polymère et la production mondiale des nanocomposites à base (polymère /NTC).

II.2 Les matériaux composites :

Un matériau composite est constitué de deux ou plusieurs matériaux, l'assemblage final ayant des propriétés supérieures aux propriétés de chacun des matériaux constitutifs. On appelle maintenant de façon courante matériaux composites des arrangements de renforts (appelés aussi charges) qui sont noyés dans une matrice. La matrice assure la cohésion et l'orientation de la charge. Elle permet également de transmettre à la charge les sollicitations auxquelles est soumis le composite. Les matériaux ainsi obtenus sont très hétérogènes et souvent anisotropes. La nature de la matrice et de la charge, la forme et la proportion de charge, la qualité de l'interface et le procédé de production utilisé sont autant de paramètres qui peuvent influencer les propriétés du matériau composite. La matrice et le renfort peuvent être métalliques, céramiques ou plastiques, ce qui permet d'envisager une multitude de combinaisons. Nous ne présenterons pas ici une revue exhaustive sur les matériaux

composites mais nous nous concentrerons sur ceux dont la matrice est constituée d'un polymère. [Thèse Abdoulaye SEYNI, 2008].

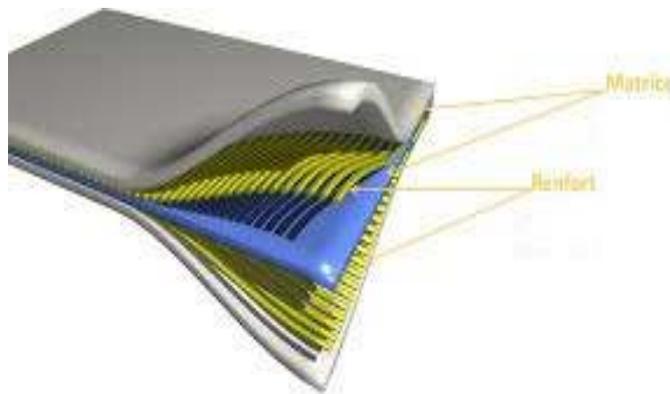


Figure : II.1 : exemple de matériau composite stratifié

II.2.1 le renfort :

Les renforts assurent les propriétés mécaniques du matériau composite et un grand nombre de fibres sont disponibles sur le marché en fonction des coûts de revient recherchés pour la structure réalisée. Les renforts constitués de fibres se présentent sous les formes suivantes : linéique (fils, mèches), tissus surfaciques (tissus, mats), multidirectionnelle (tresse, tissus complexes, tissage tri directionnel ou plus).

La classification des types de renforts couramment rencontrés est indiquée sur la figure II.2

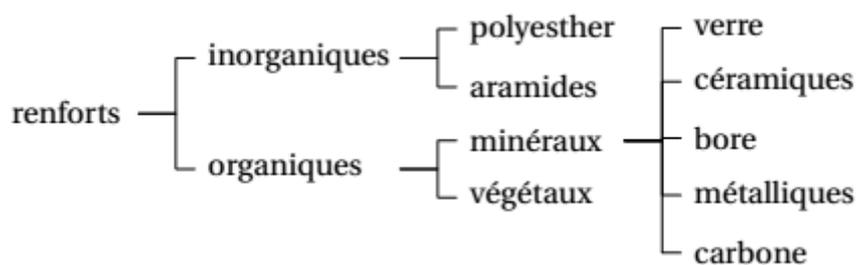


Figure II.2 : principaux matériaux de renfort [Nadol, 2001]

II.2.1.1 Fibres de verre :

Les fibres de verre sont obtenues à partir de silice et d'additifs. Le verre est coulé en fusion à 1250°C à travers une filière en platine rhodium ; après refroidissement, les filaments sont étirés pour obtenir des fibres de verre. Les fibres de verre sont réparties en quatre qualités : fibres E pour les composites grandes diffusions (GD), fibres D pour les applications dans la construction électrique (circuits imprimés), fibres R et S pour les composites hautes performances (HP) et les fibres C résistent bien à la corrosion en milieu acide.

Les fibres de verre offrent : une bonne adhérence entre fibres et résines (matrices), de bonnes propriétés mécaniques, mais inférieures à celles de la fibre de carbone et des propriétés d'isolation électrique acceptables pour la plupart des applications.



.Figure II.3 : fibres verre

II.2.1.2 : Fibres de carbone :

Suivant les conditions de fabrication, il existe toute une variété de fibres de Carbone. Mais actuellement trois sortes sont commercialisées :

- ❖ Les fibres à haute résistance classique (type : As4, As6, T300 et X635) ;
- ❖ Les fibres à haute résistance modules intermédiaire (type : IM6, X636) ;

Les fibres à haute module (type : M40 et HM5). une particularité importante de ces fibres est leur coefficient de dilatation thermique négatif ou quasi nul dans le sens de la fibre, c'est-à-dire que les fibres se raccourcissent quand on les chauffe et s'allongent quand on les refroidit [Benyoucef2005].



Figure II.4 : fibres de carbone

II.2.1.3 Fibres d'aramide :

Les fibres aramide a caractéristiques mécanique élevés sont généralement connus sous le nom de « Kevlar les composites renforcés de fibre d'aramide offrent une en fonction de la matrice mais souffrent :

D'un prix trop élevé d'une résistance faible a la compression, a la flexion, au flambement .ces faiblesses sont généralement attribuées a une mauvaise adhérence entre matrice est fibre.

Pour remédier, des ensimages adaptes sont développées.des composites hybrides (verre-kevlar, carbone- kevlar) sont également utilisés actuellement, il existe deux types de produit :

-les fibres de kavlar49.

-les fibres de kavlar29.

Les premiers sont principalement utilisés pour la fonction des composites, alors que les autres entrent surtout dans la constitution des cordages et câbles [Nodal2001].



Figure II.5 : fibres d'aramide

II.2.2 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 composite. On peut utiliser des polymères thermoplastiques ou des polymères thermodurcissables tels que les thermoplastiques se présentent sous forme de chaînes linéaires, il faut les chauffer pour les mettre en forme et les refroidir pour les fixer. Cette opération est réversible. 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 de shampoing ou les sacs de supermarchés, 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.

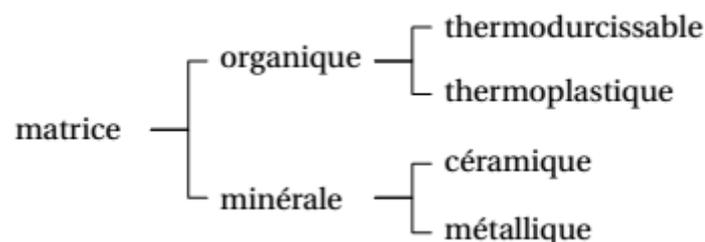


Figure II.6 : les différentes familles de matrices [Kassimi, 2010/2011]

II.2.2.1 les différentes familles de matrices :**II.2.2.1.1 les composites de matrice céramiques(CMC) :**

Ils sont utilisés pour des applications à plus haute température 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.

II.2.2.1.2 Les composites de matrice organique(CMO)

Aussi appelés composites à matrice polymère, 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 composites à matrice organique se subdivisent en deux groupes:

- composites 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.

- composites 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.

II.2.2.1.3 Les composites à matrice métallique (CMM) :

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) (métal-matrix composites) se sont

développés grâce à la facilité et à la maîtrise des procédés de fabrication ainsi qu'à leur faible coût.

II.3 les polymères :

Une multitude de produits et d'objets en plastique sont apparus sur le marché au cours du dernier demi-siècle. Tantôt loués, voire prestigieux, tantôt méprisés, voire maudits, ils sollicitent finalement les cinq sens du consommateur. Ils se sont introduits dans tous les domaines d'activités. Ils sont utilisés dans les appareils électroménagers, les matériaux de construction (revêtements, peinture), les emballages, les pneumatiques, les articles de loisirs, le textile, les produits pharmaceutiques, les prothèses, dans l'automobile, l'aéronautique, l'aéronavale, les équipements électriques, les produits cosmétiques, ainsi que dans les petits objets usuels de la maison. Les objets en plastique sont plus légers que les métaux et se prêtent à une grande variété de formes. En outre, quantité de propriétés avantageuses de volume, de surface, ou d'interface, valorisent les plastiques. Les propriétés de ces matériaux reposent sur le choix qui est fait parmi les innombrables architectures moléculaires possibles et les procédés de synthèse, ainsi que sur la mise en œuvre des résines, qui peuvent être mélangées ou chargées avec d'autres matériaux. Le procédé de mise en forme et les traitements ultérieurs fixent les caractéristiques finales des objets. On voit donc que les chemins qui conduisent des molécules aux objets performants sont très techniques. Ils parcourent un champ doublement complexe du fait des matériaux polymères, comme du fait des procédés. Les polymères représentent un immense tonnage au point d'être susceptibles de polluer l'environnement car ils proviennent généralement du pétrole ou du gaz.

Nous développerons dans ce paragraphe quelques généralités ainsi que quelques définitions et propriétés des polymères. Nous terminerons en présentant les polymères dégradables. La majeure partie de ce paragraphe a été rédigée à partir de références bibliographiques générales (Carrega, 1999, 2000, 2007, Ashby et Jones, 1991-a, 1991-b, Champetier et coll., 1970, 1972, Châtain, 1993, Fayolle et Verdu, 2005, Verdu, 2000, 2006).

II.3.1 classification des propriétés des polymères :

Il existe trois grandes familles de polymères suivant les propriétés des matériaux:

II.3.1.1 Les polymères thermoplastiques :

Ils forment le groupe le plus important parmi les polymères synthétiques et sont constitués de macromolécules de taille limitée, linéaires ramifiées. Le terme thermoplastiques traduit le fait que le type de polymère passe de l'état rigide à l'état malléable par une faible élévation de température. Ce processus théoriquement réversible, peut être répété un nombre infini de fois sans modification de la structure et sans altération des propriétés. Pour ces raisons, les thermoplastiques sont généralement faciles à mettre en œuvre et à recycler. Cette classe regroupe tous les polymères dont la cohésion latérale n'est assurée que par des liaisons secondaires. On peut déduire qu'ils sont sensibles à l'effet de la température mais aussi aux solvants. Les thermoplastiques sont constitués de longues chaînes indépendantes entre elles qui peuvent être étirées et orientées dans l'axe de l'effort appliqué. Selon que le polymère est amorphe ou semi cristallin et selon les conditions de sollicitation (température, niveau de vitesse et chargement), le niveau de déformation des chaînes moléculaires avant rupture sera plus ou moins important, conduisant à des faciès de rupture plus ou moins ductiles. Ce comportement ductile est essentiellement observé dans les thermoplastiques. Sous contrainte normale la rupture se produit par la formation de craquelures (crazing) liées à l'étirement des chaînes moléculaires dans le sens de l'effort. Les micro-vides qui apparaissent durant ce processus sont responsables du blanchiment du matériau. Les thermoplastiques peuvent exister à l'état semi cristallin ou amorphe.

-polymère amorphe : chaîne stériquement irrégulière pelote (PS, PMMA, PC) transparents

-polymères semi cristallins : chaînes linéaires et flexibles : cristallisation partielle translucides, plus grande résistance à la température et aux agents chimiques.

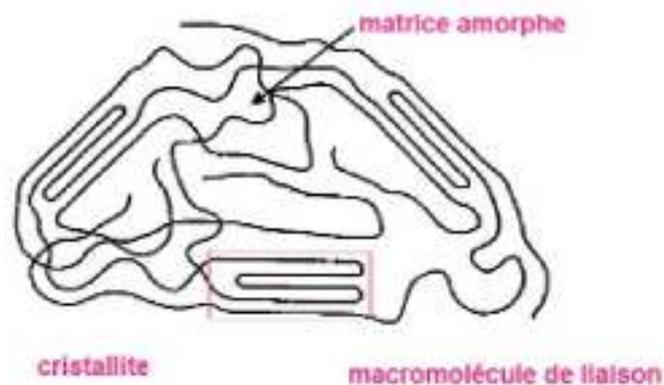


Figure II.7 : schéma de la structure semi-cristalline d'un polymère

On citera quelques exemples matières thermoplastiques :

- le polyéthylène (PE) ;
- le polypropylène(PP) ;
- le polystyrène(PS) ;
- le polycarbonate(PC) ;
- le polyester et le polyéthylène téréphtalate(PET) ;
- le polyacétal ou polyoxyméthylène (POM) ;
- le polychlorure de vinyle(PVC).

Ce tableau présente les propriétés physiques et mécaniques des matrices thermoplastiques(TP)

Tableau II.1 : propriétés physiques et mécaniques des matrices thermoplastiques(TP). [Ait Atman 2011]

Matrices (TP)	Masse volumique (kg.m ⁻³)	Module d'élasticité longitudinale	Coefficient de poisson	Contrainte de rupture (traction)	Allongement à rupture (%)	Coefficient de dilatation thermique
PP	900	1200	0.4	30	20 a400	9 × 10
PPS	1300	4000	/	65	100	5 × 10
PA	1100	2000	0.35	70	200	8 × 10
PES	1350	3000	/	85	60	6 × 10
PEI	1150	3300	/	105	60	6 × 10
PEEK	1300	4000	/	90	50	5 × 10

II.3.1.2 les polymères thermodurcissables :

Ce sont des polymères constitués en un réseau tridimensionnel fortement édifié le taux de réticulation est de (10 a 100) fois plus élève que dans le cas des élastomères. Ainsi, les thermodurcissables sont beaucoup plus résistants a la température que les thermoplastiques

.les degrés de mobilités des chaînes, les unes par rapport aux autres sont limités et la formation de la rupture fragile est favorisée.

Ces matériaux ne sont ni recyclables, ni solubles. On citera quelques exemples de matière thermodurcissables [Nodal2001].

❖ **Les polyesters insaturés :**

Ce sont les résines les plus utilisées dans les applications GD. Elles sont présentées sous la forme d'une solution polyacide + polyalcool qui rigidifient sous l'action d'un catalyseur et de l'action de la chaleur. Elles présentent le grand défaut d'émettre des vapeurs de styrène au cours de la polymérisation et d'être difficile à stocker.

❖ **Les vinyle-esters :**

Ce sont des variantes des polyesters obtenues à partir d'acide acrylique. Elles ont une bonne tenue à la fatigue et un bon comportement à la corrosion mais sont combustibles.

❖ **Les résines époxy (ou époxydes) :**

Constituent la résine type des composites HP.

❖ **Les résines phénoliques :**

Sont obtenues par polycondensation du phénol et du formol ; elles présentent une très bonne tenue au feu, sans fumée (d'où leur utilisation dans le ferroviaire). Elles sont fragiles, sensibles à l'humidité, difficiles à mettre en œuvre. Ce tableau présente les propriétés des matrices thermodurcissables (TD)

Tableau II.2 : les propriétés des matrices thermodurcissables(TD). [Ait Atmane, 2011]

Matrices (TD)	Masse volumique (kg.m ⁻³)	Module d'élasticité longitudinale (MPa)	Module de cisaillement	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	700a7000	/	/	30	100	/
Polyamide	1400	4000a19000	1100	0.35	70	/	8 × 10 ⁻⁵

11.3.1.3 Elastomères :

Présentent des propriétés caoutchouteuse a température ambiante (très faible module de Young). Ils sont constitués de chaines monodimensionnelles entre lesquelles ont été réalisés des ponts réticulation en faible densité pour éviter les déformations non recouvrables (écoulement), tout en conservant la mobilité moléculaire autorisant le comportement caoutchouteuse.

On citera quelques exemples de matière élastomère :

- le poly isoprène (caoutchouc Natural) ;
- le polybutadiène (caoutchouc artificiel) ;
- le polychloroprène (néoprène).

II.3.2 Utilisation des polymères :

On rencontre les polymères dans les petits objets usuels de la maison comme les appareils électroménagers ,et aussi en tant que matériaux de construction, en revêtements et peintures dans les emballages ,les pneus ,les fibres textiles ,les produits médicaux, chirurgicaux ,prothèses ,produits d'hygiène ,articles de loisirs, de structures dans les véhicules de transport,

les équipements électriques ,les circuits électroniques ,les les colles .Ils s'infiltreront aussi dans l'alimentation, les produits cosmétiques....etc.^[Nodal2001]

II.4 avantages et inconvénient des matériaux composites :

II.4.1 Avantages :

- Gain de masse ;
- Mise en forme de pièces complexes (principe du moulage) et réduction du nombre d'interface (boulonnage, rivetage et soudure sur structures métalliques) ;
- grande résistance a la fatigue
- faible vieillissement sous l'action de l'humidité, de la chaleur de la corrosion (sauf en cas de contact entre l'aluminium et des fibres de carbone) ;
- insensibles aux produits chimiques « mécaniques » comme la graisse, huiles, liquides hydrauliques, peintures solvants, pétroles....etc.

II.4.2 Inconvénients :

- vieillissement sous l'action de l'eau et de la température ;
- Attention aux décapants de peinture qui attaquent les résines époxydes ;
- Tenue a l'impact moyenne par rapport aux métalliques ;
- Cout parfois prohibitifs (temps, cout, étude et mise en œuvre) ;
- Grande concentration de contraintes dans les composites stratifiés et les sandwichs.

II.5 Le domaine d'application des composites :

II.5.1 Les composites dans la construction civile :

L'utilisation des composites dans la construction civile et un nouveau créneau, qui commence a l'intéresser nos bâtisseurs .le nombre de dégâts causés par le séisme a travers le monde a poussé les chercheur a s'intéresser aux composites l'handicap majeur de l'utilisation des matériaux composites dans la construction civile ,reste leur cout , qui encore excessif .l'utilisation des composites renforcés de fibres de carbone ,en complément des composites a fibres de verre (TD et TP) pourra se développer de secteur de la construction civile lorsque leur prix deviendra inférieur a 6€/Kg ^[Manail2009]. Les composites apportent au bâtiment la souplesse des formes, la résistance aux contraintes climatiques, et les composites renforcés de

fibres de carbone la résistance aux séismes. L'utilisation des composites dans le bâtiment ne pourra de développer que si les prescriptions techniques actuelles sont mieux adaptées sont mieux adaptées a leur spécificité. [Ait Atmane 2011]

II.6 Les nouvelles formes de composites (macro et nano composites)

Actuellement il existe des nouvelles formes des composites telle que les F.G.M (functionally graded matériel) ou les nano composite.

II.6.1 Définition de FGM (functionally graded matériel)

Généralement le FGM sont des matériaux constitués de plusieurs couches contenant des composites différents tels que les céramiques et les métaux .ils sont donc des composites présentant des caractéristiques macroscopiquement inhomogènes .le le changement continu dans la composites donc dans la microstructure du matériau distingue les FGM des matériaux composites conventionnels comme c'est illustré dans la figure I.8 .il en résulte un gradient qui déterminera les propriétés matérielles des FGM.

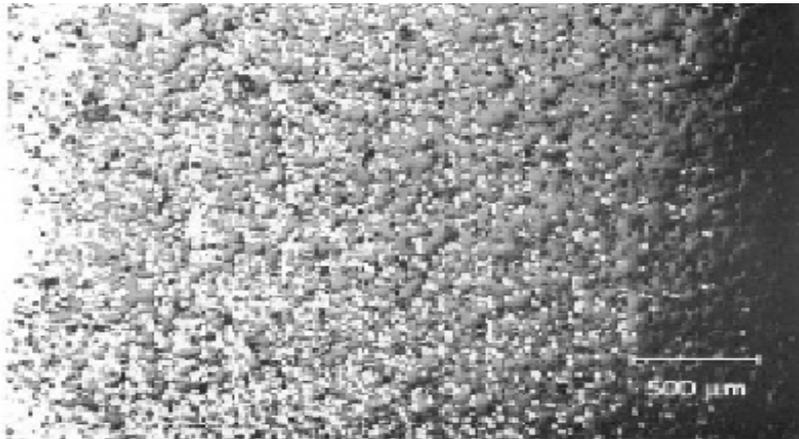


Figure I.8. Une vue de la microstructure des FGM.

II.6.2 les nanocomposites :

Un nanomatériau et composé ou constitué de nano objets (dont la taille est comprise entre 1 et 100nm) qui présente des propriétés spécifiques de l'échelle de nanométriques un composite est un assemblage d'au moins deux matériaux (renfort et matrice), généralement non miscibles, chacun apportant une fonctionnalité particulière. Lorsque la taille du renfort a

une dimension de l'ordre des nanomètres .on parle de nanomatériaux ou de nanocomposites .cette taille nanométrique apporte des avantages par rapport a une taille micrométriques .elles permet par exemple, d'améliorer les propriétés mécaniques sans compromettre la ductilité du matériau car la faible taille des particules ne créé pas de larges concentrations de contraintes. Le terme de nano composite est récent mais le concept ne l'est toutefois pas puisqu'il existe depuis toujours des nanocomposites dans la nature .en effet beaucoup de matériaux sont constitués de blocs élémentaires de nature différant et de taille nanométrique et entrent donc dans cette classification, comme certaines nanostructures issues de la nature ; les os, les toiles d'araignées ainsi que les coquillages.

D'autre part, certains matériaux retrouvés sur des sites archéologiques témoignent que l'idée d'améliorer un matériau en le combinant avec un autre même à l'échelle nanométrique n'est pas nouvelle .certaines colorations de peintures mayas [José yacaman, 1996]

sont dues aux inclusions de nanoparticules métalliques et d'oxyde dans un substrat de silicate amorphe .le lustre de poteries de la renaissance italienne [Padovani,2003] est également imputable a la présence de la nanoparticules métalliques de cuivre et d'argent de 5a 100nm obtenues par processus de réduction.les NC présentent plusieurs intérêt par rapport aux composites classiques .un premier intérêt réside dans la surface inter faciale entre les nano charges et la matrice .pour un poids donné , les nanoparticules présentent surface d'échange beaucoup plus importante que les particules de taille microscopique .les NC ont donc de meilleures propriétés comparativement aux composites classiques ,comme par exemple une meilleure répartition des contraintes a l'intérieur de la matrice.

II.6.2.1 nano composites (nanotube de carbone /matrice polymère) :

Si en réfère à la littérature publique .on ne constate que les nanotubes de carbone sont été introduite dans différents types de polymères aussi bien thermoplastiques, que thermodurcissable ou encore mixtes (TD+TP).

Les NTC présentant un caractère hydrophobe.ils ont donc tendance à s'agglomérer dans la plupart des solvants. De plus, les fortes interactions de type Vander Waals entre les nanotubes font qu'ils ont tendance a ce regrouper en faisceaux.les NTC mono paroi (SWCNT) ont une surface spécifique plus élevée que les NTC multi paroi(MWCNT).cependant ils sont plus difficiles a disperser dans les polymères et notamment les thermodurcissables [Goj, 2005-a et b] les NTC double paroi (DWCNT) présentent

un compromis entre ces deux types de nanotube de carbone. La problématique de l'élaboration de nano composites telle qu'elle apparait dans la littérature et dispersion homogène et l'amélioration de l'interface entre les NTC et la matrice et éventuellement l'orientation de ces derniers.

II.6.2.2 procédé de fabrication des nano composites à base de NTCs :

La mise en forme des matériaux à matrice polymère thermodurcissable, nécessite la mise en place de procédés très précis à fin d'obtenir un matériau de qualité. La synthèse d'un polymère thermodurcissable s'avère plus complexe que celle d'un thermoplastique. Le paramètre à prendre en compte dans la fabrication de composites est la dispersion de renforts au sein de la matrice. La dispersion des renforts est certainement l'étape fondamentale du procédé de fabrication de composites.

II.6.2.2.1 techniques de la mise en œuvre :

Les nano composites polymères/nanotubes de carbone (NTC) peuvent être mis en œuvre suivant plusieurs procédés : la polymérisation in-situ, le mélange en solution par voie solvant ou le mélange par voie fondue. Dans le cas de la polymérisation in-situ, les nanotubes sont introduits dans une solution contenant la matrice monomère. La polymérisation du polymère autour des nanotubes est ensuite déclenchée par un apport de chaleur par un rayonnement ou par un amorceur. Ce dernier est soit introduit dans le mélange une fois les nanotubes ajoutés soit préalablement fixé à la surface de nanotube par le biais d'une fonctionnalisation. Des nano composites polyamide/NTC ont pu aussi être synthétisés en employant des nanotubes fonctionnalisés à l'acide. Ceci permet l'introduction de groupement $-COOH$ à la surface de nanotubes [Haggenmueller, 2006] pour amorcer la polymérisation du polyamide. Cette méthode de synthèse permet une dispersion optimale des nanotubes dans le polymère. Dans le cas du mélange en solution, le solvant du polymère utilisé doit également pouvoir disperser de manière homogène les nanotubes de carbone. La matrice polymère est tout d'abord mise en solution dans son solvant. Sous agitation par ultrasons, cette solution de NTC est ensuite ajoutée à la matrice solubilisée sous agitation. Les nanotubes peuvent de cette manière s'introduire entre les chaînes macromoléculaires du polymère. Le solvant est ensuite extrait par évaporation. Ainsi le toluène permet d'élaborer des nanocomposites à base d'élastomères, le d-céline (decahydronaphtalène) à base d'élastomères, le d-céline (decahydronaphtalène) à base de polypropylène [Grady 2002], le tétra hydro furanne (THF) et le 1-méthyl-2-pyrrolidone (NMP) à base de polyuréthane et de polystyrène [Foster, 2005] et le chloroforme à base de poly

méthacrylate de méthyle [Sakalava,2005] dans le cas des mélanges en voie fondue, le polymère et les nanotubes incorporés, dans la plupart des cas, 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 nanocomposites à base de polyéthylène, poly méthacrylate de méthyle et autres polymères thermoplastiques ont été obtenus par cette méthode.

II.6.2.2.2 Dispersion des nanotubes :

II.6.2.2.2 Utilisation des ultrasons :

L'usage des ultrasons, et une technique très connue et utilisée en abondance dans le domaine [Xiong, 2006], ce procédé consiste à utiliser les vibrations de la solution dans un bain US pour casser les enchevêtrements de (CNTs) 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 l'évaporation du solvant ensuite, la poudre de (CNTs) est ajoutée à la base et nouveau soumise aux ultrasons durant (1 heure).

La dernière étape d'élaboration du composite consiste à ajouter 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 agglomérants de tailles micrométriques persistent (**Figure II.9**).



Figure II.9: 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]

Les inconvénients de l'utilisation des ultrasons sont:

- Volume de matière limité.
- Nécessite des liquides de basse viscosité pour qu'elle soit efficace.
- L'US n'engendre pas suffisamment de force de cisaillement pour «dés agglomérer» les (NTC).
- Des recherches [Lu 1996], [Gu 2008] ont montré que l'énergie fournie par les vibrations aux fréquences ultrasonores induit des défauts, voire même la coupure des (NTC).

Malgré ces points négatifs, l'utilisation d'ultrasons reste bien souvent nécessaire pour disperser les (NTC) lorsque ceux-ci sont en suspension dans un solvant (avant de mélanger ce dernier à la matrice polymère). Les ultrasons permettent en effet de séparer les amas de tubes, allant même jusqu'à les individualiser. L'étude réalisée par [Liao 2004] montre l'importance de l'utilisation des ultrasons pour améliorer la dispersion des (NTC).

II.6.2.2.1 Dispersion mécanique par tri cylindre:

A l'origine, cet appareil a été conçu pour broyer des produits dans l'industrie pharmaceutique ou alimentaire (figure II.10 a). Son utilisation pour disperser les (CNTs) est récente. Thostenson et al [Thostenson 2006], ont montré que le tri cylindre est un outil assez performant pour disperser de manière homogène les (CNTs) dans une résine époxy. Ils ont pu ainsi obtenir des niveaux de conductivités électriques et thermiques supérieurs à d'autres travaux (utilisant notamment les Ultrasons).

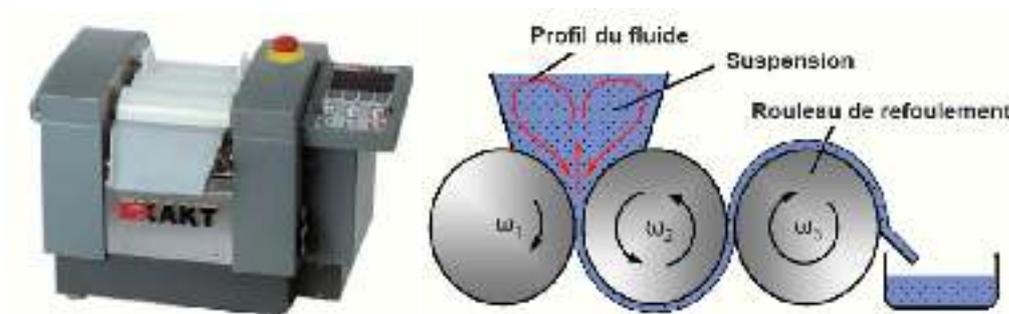


Figure II.10: a) Tri cylindre Exakt 80E (Source : Exakt Vertriebs GmbH, Allemagne). b) Schéma du circuit d'un fluide dispersé par tri cylindre (Source : IPAT, TUBraunschweig, Allemagne). [Bozlar 2009]

Le principe général de ce système mécanique consiste à appliquer une combinaison de forces de cisaillements et de pressions sur un fluide en régime laminaire. La solution à disperser est Introduite au niveau des rouleaux 1 et 2. (**Figure II.10b**)

$$\begin{cases} \omega_2 = \frac{1}{3} \omega_3 \\ \omega_1 = \frac{1}{3} \omega_3 \end{cases}$$

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]

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) et la distance (pression exercée sur le fluide). L'avantage que nous voyons à ce procédé est qu'il permet une grande cadence de fabrication. Ce procédé a été récemment utilisé par les membres de l'équipe de K. Schulte à Hambourg [Goj 2004] et celle de Thostenson à Virginia Tech. (USA) [Tho 2005] pour disperser des (NTC) dans des polymères époxyde.

II.7 : conclusion :

Nous avons vu dans ce chapitre une vue sur les matériaux composites qui sont constitués d'une ossature appelée renfort qui assure la tenue mécanique et d'une protection appelée matrice qui est généralement une matière plastique (résine thermoplastique ou thermodurcissable). puis, on a donné une partie pour les différents types de polymères.

L'optimisation locale des propriétés d'un matériau composite pose alors le problème de l'interface. Cette transition brutale peut générer localement de fortes concentrations des contraintes. la solution d'une transition continue des propriétés recherchés et par un gradient de composition qui permet d'atténuer singularité est un nouveau matériau plus performant nommé un Matériau a Gradient Evalué (FGM). et par la suite la notion de nano-composite a été défini, et présentent des avantages face aux composites classiques :

-Une amélioration significative des propriétés mécaniques notamment de la résistance sans compromettre la ductilité du matériau car la faible taille des particules ne crée pas de larges concentrations de contraintes

-Une augmentation de la conductivité thermique et de diverses propriétés notamment optiques qui ne s'expliquent pas par les approches classiques des composants .les nanoparticules, ayant des dimensions en deçà des longueurs d'onde de lumière visible (380-780 nm), permettent au matériau de conserver ses propriétés optiques de départ ainsi qu'un bon état de surface.

La diminution de la taille des renforts que l'on insère dans la matrice conduit a une très importante augmentation de surface des interfaces dans le composite. Or, c'est précisément cette interface qui contrôle l'interaction entre la matrice et les renforts, expliquant une partie des propriétés singulières des nano composites .A noté que l'ajout de particules nanométriques améliorent, de manière notable, certaines propriétés avec des fractions volumiques beaucoup plus faibles que pour les particules micrométriques.

On obtient ainsi a performances égales, un grain de poids important ainsi qu'une diminution des couts puisque l'on utilise mois de matières premières (sans tenir compte du surcout des nano-renforts), une meilleure résistance pour des dimensions structurales similaires et une augmentation des propriétés barrières pour une épaisseur donnée. Enfin, nous avons savoir les nanocomposites a matrice polymère et a renfort de nanotube de carbone et leur technique de fabrication et la dispersion des nanotubes de carbone dans une matrice polymère.

Chapitre III

*La vibration libre d'un nanotube de carbone
entouré par une matrice polymère*

CHAPITRE III : la vibration libre d'un nanotube de carbone entouré par une matrice polymère

III 1. Introduction :

Les éléments structurels tels que les poutres, les plaques, et les membranes en micro-ou nano échelle en longueur sont couramment utilisés comme composants dans des dispositifs de microsystème ou nano électromécaniques [N.V. Lavrik, 2004], [K.L. Ekinici, 1996]. Fondamentalement, deux différentes approches sont disponibles pour la modélisation théorique des matériaux nanostructures : les approches atomistiques et la mécanique des milieux continus. Le premier comprend la dynamique moléculaire classique (MD), la dynamique moléculaire de fortes liaisons (TBMD) et la théorie de la densité fonctionnelle (DFT) [S.Iijima, 1996],[D.Qian,2002]. Le calcul de cette approche est souvent coûteux, en particulier pour les nanotubes de carbone multi paroi à grande échelle. Par conséquent, la mécanique des milieux continus est considérée comme un moyen alternatif pour la modélisation des matériaux à l'échelle nanométrique. En effet, les effets d'échelles sont importants dans le comportement mécanique de ces structures dans lesquelles les dimensions sont faibles et comparables à des distances moléculaires. Ces effets peuvent être déterminés à l'aide de la mécanique des milieux continus qui dépend de la théorie de déformation [W.D. Nix, 1998], modifiant la théorie de la contrainte [H.M. Ma, 2008], et la théorie de l'élasticité non locale [A.C. Eringen, 1972]. Contrairement aux théories classiques, les théories non locales contiennent des paramètres d'échelle pour les longueurs concernant les matériaux internes qui peuvent capter des effets de taille à l'échelle nanométrique. Un examen pour des différents modèles non locaux peut être trouvé dans [Z.P. Bazant, 2002]. Dans ce document, la théorie de l'élasticité non locale d'Éringen [A.C. Eringen, 1972] est utilisée pour étudier des nano poutres simplement appuyées. La théorie non locale a été développée par plusieurs auteurs comme une réponse à l'incapacité de l'élasticité locale pour gérer les problèmes élastiques avec des singularités géométriques pointues (par exemple, une fissure pointue). Le modèle d'Éringen a été appliqué pour la micro et nano poutre d'Euler-Bernoulli par [J. Peddieson, 2003]. Plusieurs auteurs ont développé l'utilisation de la théorie non-locale pour l'étude des vibrations libres transversales [J.N. Reddy, 2007], la flexion et le flambement des nano poutres [J.N. Reddy, 2010]. [Y.Y. Zhang, 2010] a proposé le modèle hybride non-local de la poutre d'Euler Bernoulli et la formulation non linéaire non locale des poutres. En utilisant la méthode des éléments finis, [J.N. Reddy, 2010] ont étudié les nano poutre avec la formulation linéaire non locale. Tounsi et ses collègues ont étudié la propagation des ondes sonores dans les nano tubes en carbone simple et double paroi en tenant compte de l'effet non local ainsi que la température et la contrainte axiale initiale.

CHAPITRE III : la vibration libre d'un nanotube de carbone entouré par une matrice polymère

En outre, [Y.Y. Zhang, 2010] a obtenu une équation du mouvement cohérente pour le déplacement d'un fluide dans les nano tubes en carbone par la vibration libre avec l'effet non local, qui est une application importante de la théorie élastique non locale dans les NTC. Plus récemment, l'effet de la chiralité des réponses mécaniques des nanotubes de carbone est étudié par [H. Heireche, 2008]-[A. Semmah, 2015]. [H. Baghdadi, 2015] ont étudié l'effet non local sur les propriétés de flambement thermiques pour les nano tubes en carbone a double paroi (DWCNTs) Dans la présente étude, les différentes théories de déformation de cisaillement sont utilisées pour et les vibrations de poutres nanométriques en utilisant l'élasticité locale et non locale.

En se basant sur les relations constitutives non locales d'Eringen, on dérive les équations du mouvement des nano poutres en utilisant le principe de Hamilton. Les solutions analytiques pour, et la fréquence naturelle sont présentés pour les nano poutres simplement appuyées,

III 2. Théories des poutres selon la prise en compte du cisaillement :

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.

III 2. 1. La théorie classique des poutres (Euler-Bernoulli):

La théorie classique des poutres (classical beam theory - CBT) se base sur les hypothèses d'Euler- Bernoulli, selon les quelles une section plane et normale au plan moyen de la poutre reste normale et perpendiculaire après déformation (**figure III 1.**)

En plus, en supposant que les normales ne changent pas de longueurs et en prenant en compte la petitesse des déformations, cela va nous donner un déplacement transversal similaire pour tous les points de la même section transversale. En se basant sur les hypothèses ci-dessus, le champ de déplacement peut se donner par :

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

CHAPITRE III : la vibration libre d'un nanotube de carbone entouré par une matrice polymère

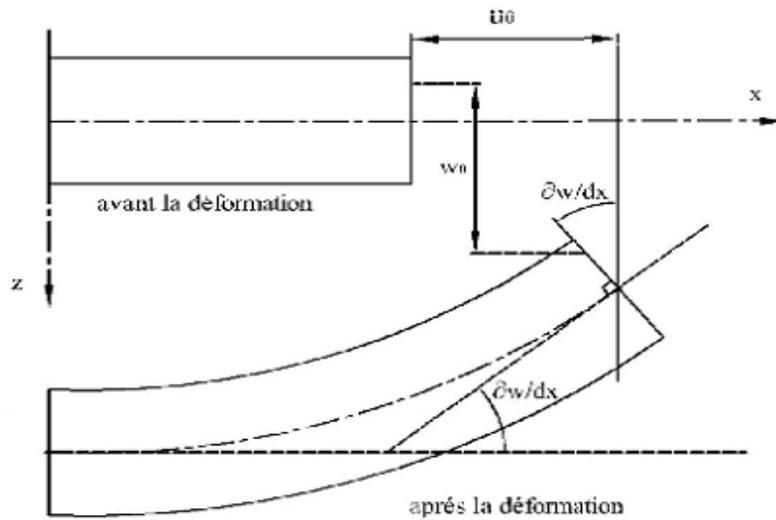


Fig. III 1. La cinématique de la théorie classique des poutres

Ce champ se décompose en deux parties :

Ou: $u_0(x)$; $w_0(x)$: le déplacement axial et transversal respectivement.

$z \frac{\partial w(x)}{\partial x}$; $\frac{\partial w(x)}{\partial x}$: Représentent le déplacement axial du à la flexion et la rotation due à la flexion respectivement.

u_0 : Le déplacement de la fibre moyenne avec la rotation due a la flexion $\frac{\partial w(x)}{\partial x}$, est le déplacement transversal de la fibre moyenne $w_0(x)$

$$\gamma_{xz} = \frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x} = -\frac{\partial w_0}{\partial x} + \frac{\partial w_0}{\partial x}$$

$$\tau_{xz} = G\gamma_{xz} = 0$$

Le cisaillement est négligeable par cette théorie. Ce modèle donne des bons résultats pour les poutres élancées, mais il n'est pas valable pour les poutres courtes.

III 2. 2. La théorie de déformation en cisaillement de premier ordre(Timoshenko) :

Les études sur la théorie de déformation en cisaillement du premier ordre (FSDT) peuvent être référée dans [1] qui a mené au modèle de plaque de Reissner-Mindlin, Ainsi que Timoshenko et la théorie de déformation en cisaillement du premier ordre (théorie de Timoshenko) a prolongé la théorie classique des poutres en tenant compte de l'effet de cisaillement transverse, et cela à travers ces hypothèses. L'hypothèse de base porte sur une schématisation du champ de déplacement à l'intérieur du solide (hypothèse "cinématique") : le solide est assimilé à un milieu curviligne, le champ de déplacement du milieu continu étant ensuite évalué à partir de la solution trouvée en supposant qu'une section droite initialement plane et perpendiculaire à la "ligne moyenne" ainsi définie reste plane mais non perpendiculaire. En un point quelconque du milieu curviligne, il est donc possible de résumer la solution du problème par la connaissance de trois composantes de déplacement (selon x, y, z), et de trois rotations (de type flexion autour de y et z, et de type torsion autour de x). Pour le cas d'une poutre plane chargée dans son plan, il ne subsiste que trois inconnues, deux translations de la ligne moyenne (respectivement U(s) et V (s) selon x et z à l'abscisse s), et une rotation (angle $\theta(s)$, caractérisant la flexion autour de y). Le champ de déplacement pour un point M(x, z) quelconque s'exprime en fonction de ces inconnues :

$$u(x, z) = u_0(x) - z \frac{\partial w_0(x)}{\partial x} + z \phi_x$$

$$w(x, z) = w_0(x)$$

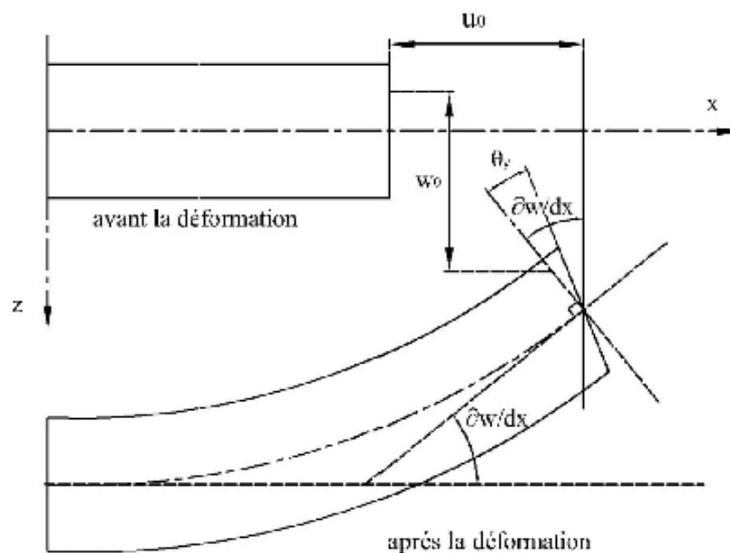


Fig. III 2. Schéma de principe de la théorie des poutres de Timoshenko (FSDT)

CHAPITRE III : la vibration libre d'un nanotube de carbone entouré par une matrice polymère

Ce champ se constitue en trois parties :

- Le déplacement axial de la membrane $u_0(x)$
- Le déplacement axial dû à la flexion $z \frac{\partial w(x)}{\partial x}$
- Le déplacement dû au cisaillement $z\phi_y$, ou ϕ_y est la rotation due au cisaillement.

Si on veut calculer la contrainte de cisaillement :

$$\gamma = \frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x} = -\frac{\partial w}{\partial x} + \frac{\partial w}{\partial x} + \phi_y = \phi_y$$

$$\text{Et } \tau_{zx} = \gamma \cdot G \neq 0$$

Donc, cette théorie a corrigé le défaut de la théorie classique qui ne tient pas compte du cisaillement transverse, mais au même temps ces contraintes sont constantes à travers l'épaisseur, ce qui ne représente pas la réalité. Pour cela, les chercheurs ont trouvé des coefficients correcteurs pour régler ce problème.

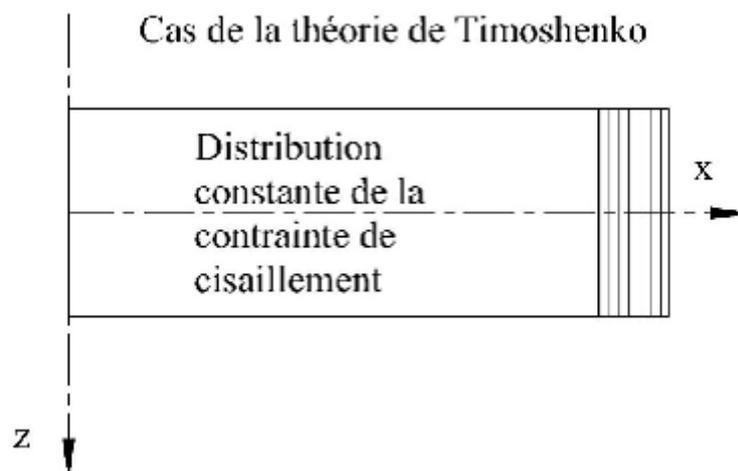


Fig. III 3. La distribution (constante) des contraintes de cisaillement à travers l'épaisseur dans la théorie de Timoshenko.

CHAPITRE III : la vibration libre d'un nanotube de carbone entouré par une matrice polymère

Les facteurs de correction sont calculés par comparaison entre l'énergie de cisaillement transverse du 1er ordre et celle d'ordre supérieur [Shyang-Ho et Yen-Ling, 2006 ; Davoodinik, 2005; Ugural, 1981]. Un calcul plus exact trouvé dans la référence [Shyang-Ho ; Nowinski, 1978 ; Zhong et Yu, 2007 ; Chabraborty et al, 2003]. D'ailleurs pour éviter l'introduction d'un facteur de correction, des théories de déformation en cisaillement d'ordre élevée ont été développées

III 2. 3. La théorie de déformation en cisaillement d'ordre élevé (HSDT) :

À la différence de la théorie classique et de celle de Timoshenko avec les acceptations de la distribution linéaire du déplacement à travers l'épaisseur, la théorie d'ordre élevé est basée sur une distribution non linéaire des champs dans l'épaisseur. Par conséquent, on tient compte des effets de la déformation transversale de cisaillement et/ou de la déformation normale transversale. Ces modèles n'exigent pas des facteurs de correction. Les références sur de tels modèles peuvent être trouvées dans [Reddy, 1984].

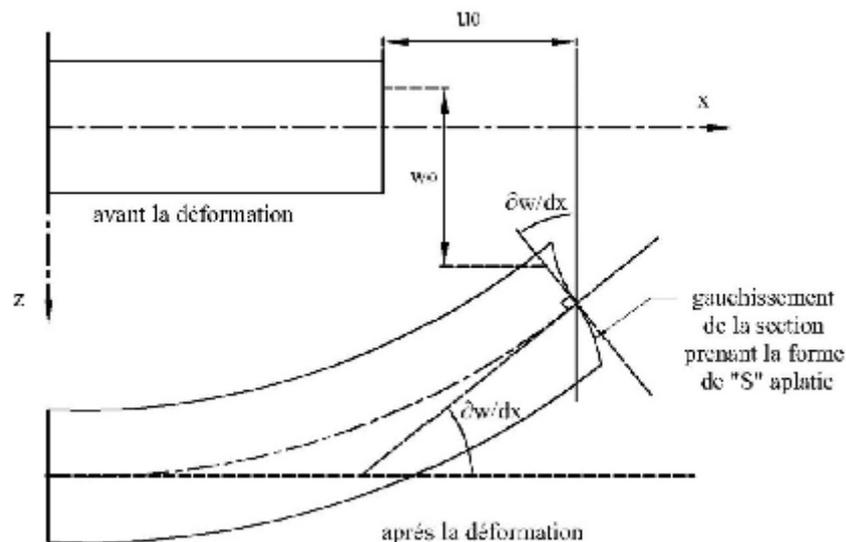


Fig. III 4. Illustration de la cinématique de la poutre d'ordre élevé

CHAPITRE III : la vibration libre d'un nanotube de carbone entouré par une matrice polymère

Le champ de déplacement est généralement écrit comme suit:

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

On trouve les mêmes parties :

Le déplacement de la membrane, le déplacement dû à la flexion et le déplacement dû au cisaillement.

Mais cette fois, le déplacement axial du au cisaillement n'est plus linéaire. Donc, on remplace le « z » pour la théorie précédente par une fonction $\Psi(z)$ qu'on l'appelle « fonction de gauchissement » ou « fonction de forme ». Cette dernière représente l'allure de la déformation de la section transversale, c'est ce qu'on appelle « le gauchissement », donc elle doit être impaire pour prendre la forme de « S » aplatie qui est remarquée lors de la déformation de la poutre. La fonction de gauchissement doit aussi satisfaire les conditions aux limites de la nullité des contraintes tangentielles aux surfaces supérieures et inférieures de la poutre.

En effet, les déplacements de la théorie classique des poutres (CBT) sont obtenus en prenant $\Psi(z) = 0$, alors que la théorie de premier ordre (FSDT) peut être obtenue en mettant $\Psi(z) = z$

III.3 : Le modèle continu non local:

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 cette observation est conforme au modèle atomique et aux observations expérimentales sur la dispersion des photons en outre quand l'effet des contraintes aux autres points que (x) négligé la théorie non local d'élasticité se conforme a la théorie (locale) classique d'élasticité ceci en mettant ($e_0 a = 0$). Par conséquent, la théorie non local fournit une description plus précise du comportement matériel comparée à la théorie (locale) classique élasticité.

L'équation de base pour un solide élastique non local linéaire, homogène et isotrope n'a pas soumis par une force extérieure sont données par :

CHAPITRE III : la vibration libre d'un nanotube de carbone entouré par une matrice polymère

$$\begin{cases} u(x, z) = u_0(x) + z\phi_x \\ w(x, z) = w_0(x) \end{cases} \quad (3.1)$$

Où la déformation (ε) pour le modèle de poutre est donnée par [Timochenko 1921]

$$\varepsilon_{xx} = \frac{\partial u_0}{\partial x} + z \frac{\partial \phi}{\partial x}$$

$$\varepsilon_{xx} = z \frac{\partial \phi}{\partial x} \quad (3.2)$$

$$\gamma_{zx} = \frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x}$$

$$\gamma_{zx} = \phi_x + \frac{\partial w_0}{\partial x}$$

Le principe de "Hamilton " est utilisé pour dérivé les équations du mouvement. Ce principe peut être énoncé sous une forme analytique [J.N. Reddy, 2007]

$$\int_0^t (\delta U + \delta f - \delta K) dt = 0 \quad (3.3)$$

Où δU est la variation virtuelle de l'énergie de déformation; 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

$$\delta u = \iint_{A_0}^l (\sigma_{xx} \cdot \delta \varepsilon_{xx} + \tau_{xz} \delta \gamma_{xz}) dA \cdot dx \quad (3.4)$$

Le moment de flexion et L'effort tranchant résultant dans une section de poutre est donné comme suit :

$$M = \int_A \sigma_{xx} \cdot z dA \quad (3.5)$$

$$T = \beta \int_A \tau_{xz} \cdot dA;$$

CHAPITRE III : la vibration libre d'un nanotube de carbone entouré par une matrice polymère

Substituant l'équation (3.5) dans (3.4) :

$$\delta u = \int_A \left(\sigma_{xx} \cdot \delta z \cdot \frac{\partial \phi}{\partial x} + \tau_{xz} \cdot \delta \phi + \frac{\partial w_0}{\partial x} \right) dA;$$

$$\delta u = \int_0^l \left(\left(\frac{\partial \delta \phi}{\partial x} \right) \cdot M + \left(\delta \phi + \frac{\partial \delta w_0}{\partial x} \right) \cdot T \right) dx \quad (3.6)$$

Détermination de principe de milieu élastique :

$$\delta f = \int_0^l \left(Kw \cdot W \cdot \delta w + ks \cdot \frac{\partial w}{\partial x} \cdot \frac{\partial \delta w}{\partial x} \right) dx \quad (3.7)$$

Détermination d'énergie cinétique :

$$\delta k = \iint_{0,A}^l -\rho \left(\frac{\partial^2 w}{\partial t^2} \delta w + z^2 \cdot \frac{\partial^2 \phi}{\partial t^2} \delta \phi \right) dA dx \quad (3.8)$$

La détermination de La surface et le moment d'inertie d'un nanotube de carbone :

$$A = \int_A dA ; I = \int_A z^2 dA \quad (3.9)$$

Substituant l'équation (3.9) dans (3.8) :

$$\delta k = \int_0^l -\rho \left(\left(\frac{\partial^2 w}{\partial t^2} \cdot \delta w \right) \cdot A + \left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial t^2} \cdot \delta \phi \right) \cdot I \right) dx \quad (3.10)$$

A partir de principe de Hamilton on a obtenue les équations d'équilibres suivantes :

$$\frac{\partial M}{\partial x} = T + \rho I \frac{\partial \phi^2}{\partial t^2} \quad (3.11)$$

$$\frac{\partial T}{\partial x} = kw \cdot W - ks \frac{\partial w}{\partial x} + \rho A \frac{\partial w^2}{\partial t^2} \quad (3.12)$$

D'après la dériver de les équations (3.11) et (3.12) on obtient :

$$\frac{\partial M^2}{\partial x^2} = \frac{\partial T}{\partial x} + \rho I \frac{\partial \phi^3}{\partial t^2} \quad (3.13)$$

CHAPITRE III : la vibration libre d'un nanotube de carbone entouré par une matrice polymère

$$\frac{\partial T^2}{\partial x^2} = kw \cdot \frac{\partial W}{\partial x} - ks \cdot \frac{\partial w^3}{\partial x^3} + \rho A \cdot \frac{\partial w^3}{\partial t^2} \quad (3.14)$$

Les Relations constitutives non locales pour présenter des nano poutres peuvent être estimés à une forme unidimensionnelle comme :

$$\sigma_{xx} - e_0 a^2 \frac{\partial \sigma_{xx}}{\partial x^2} = E \varepsilon_{xx} \quad (3.15)$$

$$\tau_{xz} - e_0 a^2 \frac{\partial \tau_{xz}}{\partial x^2} = G \gamma_{xz} \quad (3.16)$$

Après L'intégration de (3.15) et (3.16) on adopte :

$$M - e_0 a^2 \frac{\partial M^2}{\partial x^2} = IE \frac{\partial \phi}{\partial x} \quad (3.17)$$

$$T - e_0 a^2 \frac{\partial T^2}{\partial x^2} = AG \phi x + \frac{\partial w_0}{\partial x} \quad (3.18)$$

Substituant l'équation (3.13) dans (3.17), on aura :

$$M = e_0 a^2 \left(\frac{\partial T}{\partial x} + \rho I \frac{\partial \phi^3}{\partial x^2 t^2} \right) + IE \frac{\partial \phi}{\partial x} = 0 \quad (3.19)$$

Substituant l'équation (3.14) dans (3.18), on aura :

$$T = e_0 a^2 \left(kw \cdot \frac{\partial W}{\partial x} - ks \frac{\partial w^3}{\partial x^3} + \rho A \frac{\partial w^3}{\partial t^2} \right) + \beta AG \left(\phi + \frac{\partial w_0}{\partial x} \right) = 0 \quad (3.20)$$

Substituant l'équation (3.12) dans (3.19), on aura :

$$EI \frac{\partial \phi}{\partial x} + e_0 a^2 \left[\left(kw \cdot W - ks \frac{\partial w^2}{\partial x^2} + \rho A \frac{\partial w^2}{\partial t^2} \right) + \rho I \frac{\partial \phi^3}{\partial x^2 t^2} \right] = 0 \quad (3.21)$$

Substituant l'équation (3.12) dans (3.20), on aura :

$$\frac{\partial T}{\partial x} = \beta AG \left(\frac{\partial \phi}{\partial x} + \frac{\partial w^2}{\partial x} \right) + e_0 a^2 \left(kw \cdot \frac{\partial W^2}{\partial x} - ks \frac{\partial w^4}{\partial x^4} + \rho A \frac{\partial w^4}{\partial x^2 t^2} \right) - kw \cdot W - ks \frac{\partial w^2}{\partial x} + \rho A \frac{\partial w^2}{\partial t^2} = 0 \quad (3.22)$$

CHAPITRE III : la vibration libre d'un nanotube de carbone entouré par une matrice polymère

Substituant l'équation (3.20), (3.21) dans (3.11), on aura :

$$EI \frac{\partial \phi^2}{\partial x^2} + e_0 a^2 \left[\left(kw \cdot \frac{\partial W}{\partial x} - ks \frac{\partial w^3}{\partial x^3} + \rho A \frac{\partial w^3}{\partial t^2} \right) + \rho I \frac{\partial \phi^4}{\partial x^2 t^2} - \beta AG \left(\phi + \frac{\partial w_0}{\partial x} \right) \right. \\ \left. + \left(kw \frac{\partial w}{\partial x} - ks \frac{\partial w^3}{\partial x^3} + \rho A \frac{\partial w^3}{\partial t^2} \right) \right] - \rho I \frac{\partial \phi^2}{\partial t^2} = 0 \quad (3.23)$$

Considérons un nanotube monocouche simplement appuyé de longueur (L), ainsi les solutions sont de la forme suivante [Wang 2006]

$$\phi = \theta e^{i\omega t} \cos \lambda x, \quad w = W e^{i\omega t} \sin \lambda x, \quad \lambda = \frac{N\pi}{L} \quad (N=1,2,\dots) \quad (3.24)$$

Ou (W et θ sont des les amplitudes de déflexions des tubes :

Substituent l'équation (3.25) dans l'équation 3.24):

$$\left[-\beta AG \lambda \right] \phi + \left[-(\beta AG \lambda^2 - (1 + e_0 a^2 \lambda^2) (kw + ks \lambda^2 - \rho A w^2)) \right] W = 0. \\ \left[-\beta AG \lambda \right] W + \left[(1 + e_0 a^2) (\rho I \lambda^2 w^2) - \beta AG - EI \lambda^2 \right] \phi = 0. \quad (3.25)$$

L'équation (3.21) sous forme matricielle nous donne

$$\begin{pmatrix} \left[-(\beta AG \lambda^2 - (1 + e_0 a^2 \lambda^2) (kw + ks \lambda^2 - \rho A w^2)) \right] & \left[-\beta AG \lambda \right] \\ \left[-\beta AG \lambda \right] & \left[(1 + e_0 a^2) (\rho I \lambda^2 w^2) - \beta AG - EI \lambda^2 \right] \end{pmatrix} \quad (3.26)$$

Le déterminant de cette matrice nous donne :

$$\left[(1 + e_0 a^2 \lambda^2)^2 \cdot \rho A \cdot \rho I \right] w^4 - (1 + e_0 a^2 \lambda^2) \left[(\beta AG \lambda^2 + (1 + e_0 a^2 \lambda^2) (Kw + Ks \cdot \lambda^2)) \rho I \right. \\ \left. + (\beta AG + EI \lambda^2) \rho A \right] w^2 + (1 + e_0 a^2 \lambda^2) (Kw + Ks \cdot \lambda^2) (\beta AG + EI \lambda^2) + \beta AG \lambda^4 EI = 0. \quad (3.27)$$

La solution de l'équation (3.22) nous donne :

$$\omega = \sqrt{\frac{1}{2} (\alpha \pm \sqrt{\alpha^2 - 4\beta})} \quad (3.28)$$

CHAPITRE III : la vibration libre d'un nanotube de carbone entouré par une matrice polymère

Ou :

$$\alpha = \frac{\beta AG\tilde{\lambda}^2}{(1+e_0a^2\tilde{\lambda}^2)\rho A} + \frac{\beta AG + EI\tilde{\lambda}^2}{(1+e_0a^2\tilde{\lambda}^2)\rho I} + \frac{K_w + K_s\tilde{\lambda}^2}{\rho A} \quad (3.29)$$

$$\beta = \frac{(k_w + k_s.\lambda^2).(BAG + EI\lambda^2)}{(1+e_0a^2\lambda^2)\rho A\rho I} + \frac{BAG\lambda^4 EI}{(1+e_0a^2\lambda^2)^2\rho A\rho I} \quad (3.30)$$

Pour étudier les différents paramètres tels que nombre de mode (N), la petite échelle (e0a), le rapport (L/d), l'effet non local et l'effet du milieu élastique on a utilisé les deux rapports de fréquences suivantes :

$$\chi^n = \frac{\omega^{nl}}{\omega^l} \quad (3.31)$$

$$\chi^k = \frac{\omega^{nl^0}}{\omega^{nl}} \quad (3.32)$$

Ou (ω^{nl}, ω^l) sont les fréquences d'un nanotube de carbone monocouche basés sur le modèle non local et local. Et (ω^{nl^0}) est la fréquence d'un nanotube de carbone monocouche en présence du milieu élastique (Pasternak, Winkler)

III.4 Conclusion :

Plusieurs théories de poutre de déformation de cisaillement non locales sont proposées pour les vibrations de nano poutre. En outre, les modèles proposés sont capables de capturer à la fois à les effets de petite échelle et de déformation de cisaillement de nano poutre, Les équations constitutives non locales d'Eringen sont utilisées dans les formulations.

Chapitre IV

Résultat et discussion

IV.I Introduction :

Aujourd'hui, les nanotubes de carbone font une partie des nanocomposites. Généralement, ils sont utilisés dans les polymères pour améliorer certaines propriétés comme : La rigidité, la flexibilité, la tenue à la température, la résistance à l'abrasion, la diminution du retrait Etc. la matrice polymère est considérée comme une fondation élastique. Ces structures (nanotube de carbone/polymère) sont représentées par plusieurs théories telles que Winkler, Pasternak.

Dans ce chapitre l'étude porte sur la vibration libre d'un nanotube de carbone entouré par une matrice polymère (fondation élastique Winkler) par l'utilisation du modèle Timoshenko. La variation de différents modèles de polymère (coefficient élastique Winkler), des différentes valeurs pour e_0a , et pour les charges appliquées sur la poutre de nanotube de carbone (coefficient de Pasternak) et la variation de nombre de mode (N) et de rapport (L/d). Sont traitées pour étudier le rapport de fréquence (χ).

IV.1 Les Fondations élastiques :

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 modélisée par des ressorts 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.

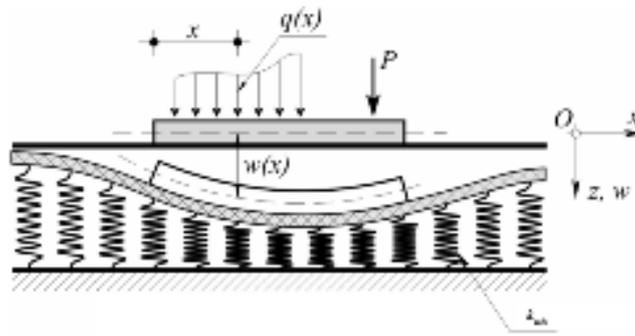


Figure VI.1 : Une poutre repose sur une fondation élastique (Winkler-Pasternak).

Le milieu élastique exerce une pression le long de l'axe(x), agissant sur le tube extérieur, cette pression est due à l'entourage du milieu élastique qui est modélisé comme une suite de ressort identique à un rapport de Winkler (K_w).figure (VI.1)

IV.2 Résultat et discussions :

Sur la base de formulation obtenue ci-dessus avec la théorie non locale des poutres de Timoshenko, l'effet du paramètre de petite échelle (e_0a) et le milieu élastique sur le rapport de fréquences d'un nanotube de carbone monocouche sont discutés ici. Les paramètres utilisés dans les calculs pour le nanotube de carbone monocouche (SWCNT) sont donnée comme suit :

L'épaisseur de nanotube ($t=0.34\text{nm}$), la masse volumique ($\rho = 2.3\text{g/cm}^3$), le diamètre de nanotube ($d=0.7\text{nm}$), le module de Young ($E= 1\text{Tpa}$).

Pour étudier l'effet de paramètre d'échelle sur la vibration d'un nanotube de carbone entourer par une matrice polymère, les caractéristiques de vibration du nanotube sont comparées dans le but d'explorer l'effet de nombre de mode (N), module Winkler, module de Pasternak, rapport (L/d), mode de vibration et le coefficient de petite échelle (e_0a).

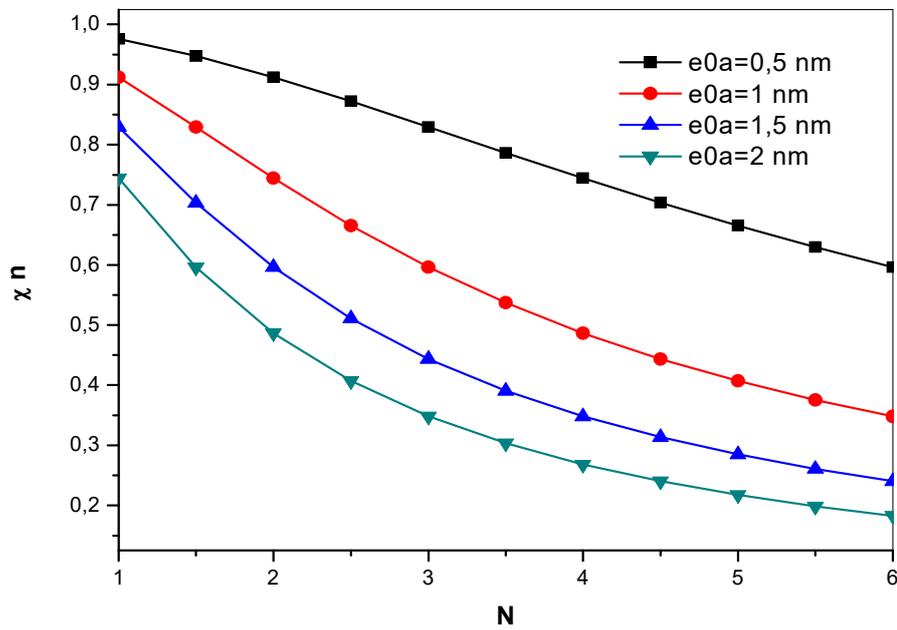


Figure IV.2 : la relation entre le rapport de fréquence (χ_n) et le nombre de mode (N) pour différentes valeurs de $e0a$ avec ($L/d=10$).

La figure IV.2 montre la variation entre la fréquence (χ_n) en fonction du nombre de mode (N) pour des différentes valeurs du rapport $e0a$ avec ($L/d=10$).

D'après cette figure on voit clairement que le rapport de fréquence diminue et l'effet non local augmente si le nombre de mode augmente, cette augmentation est attribuée à l'influence de la longueur d'onde. Si le nombre de mode augmente la longueur d'onde diminue et les interactions entre les atomes augmentent et ce la adopte une augmentation de l'effet non local.

En outre, l'augmentation de rapport $e0a$ conduit à un abaissement de l'effet non local

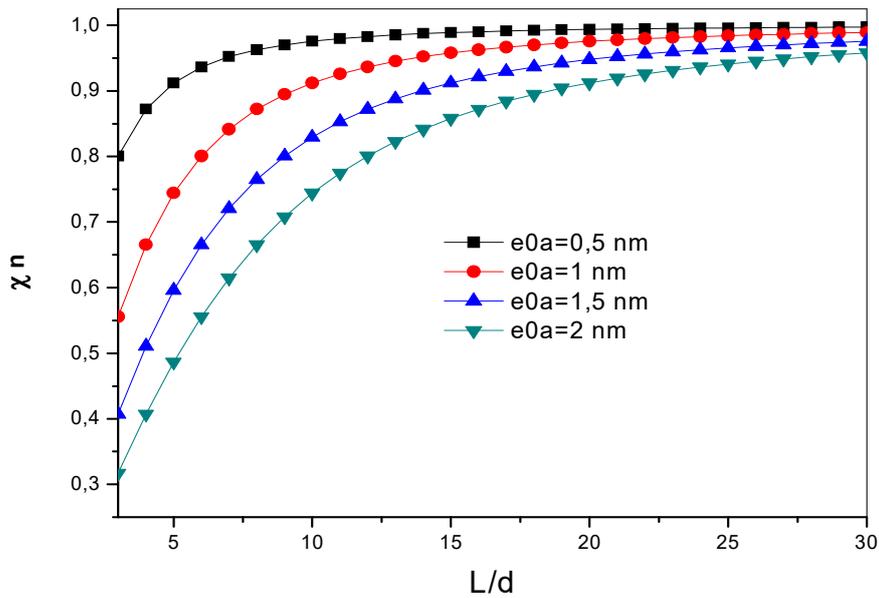


Figure IV.3 : la relation entre le rapport de fréquence (χ_n) et le rapport (L/d) pour des différentes valeurs de petite échelle $e0a$ avec ($N=1$).

(La figure IV.3) montre la relation entre la fréquence (χ_n) en fonction de rapport L/d pour des différentes valeurs de petite échelle $e0a$ avec ($N=1$).

D'après cette figure on observe qu'il y a une influence significative de paramètre non local ($e0a$) sur le rapport de fréquence (χ_n) de nanotube de carbone et sur l'effet non local. Avec l'augmentation de paramètre non local ($e0a$) la longueur d'onde diminue et les interactions entre les atomes augmentent donc l'effet non local augmente. De plus il est vu que le rapport de fréquence diminue et l'effet non local augmente si le rapport L/d augmente par conséquent il est clair que l'effet non local est important pour les nanotubes courtes.

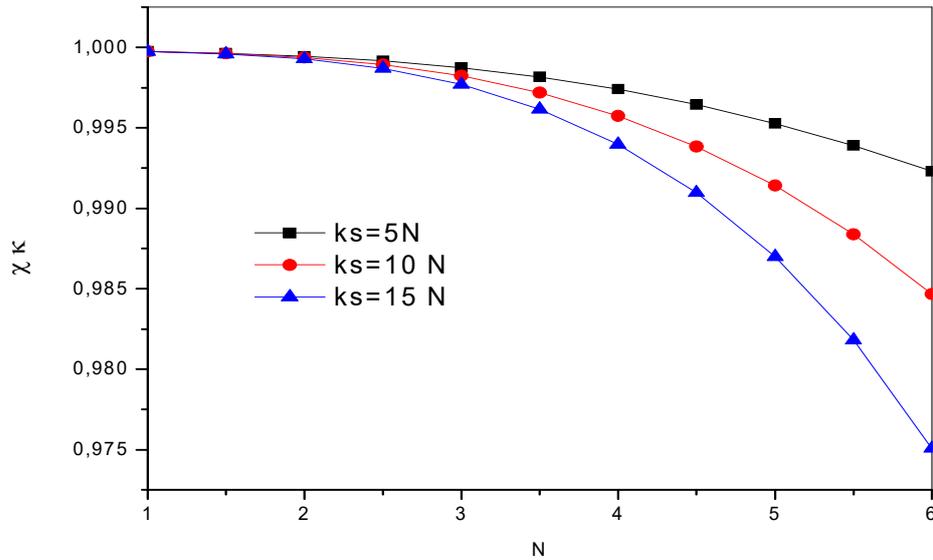


Figure IV.4 : la relation entre le rapport de fréquence (χ_k), le nombre de mode N pour des différentes valeurs de charges (rapport de Pasternak) K_s avec ($L/d=10$, $e_0a=2nm$).

(La figure IV.4) montre la relation entre la fréquence (χ_k) en fonction de nombre de mode (N) pour des différentes valeurs de rapport de Pasternak (K_s) avec ($L/d=10$ et $e_0a=2$ nm).

On observe qu'il a une influence significative de rapport de Pasternak sur le rapport de fréquences (χ_k) de nanotube de carbone.

En outre, avec l'augmentation de rapport de Pasternak (K_s), les fréquences obtenues par le modèle non local de Timoshenko diminuent.

On voit aussi que le rapport de fréquence diminue et l'effet de milieu élastique augmente si le nombre de mode augmente

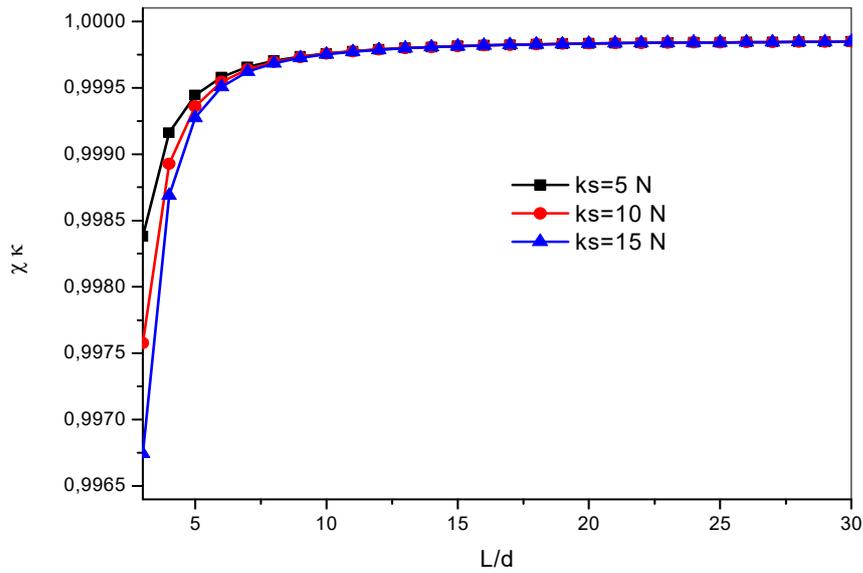


Figure IV.5 : la relation entre le rapport de fréquence (χ_k), le rapport L/d pour des différentes valeurs de rapport de Pasternak K_s avec ($N=1$, $e_0a=2nm$).

(La figure IV.5) montre la relation entre le rapport de fréquence en fonction de rapport (L/d) pour les différentes valeurs de rapport de Pasternak (K_s) avec ($N=1$ et $e_0a=2 nm$)

L'effet du milieu élastique diminue si la longueur du nanotube de carbone augmente et les interactions entre les atomes de nanotube de carbone diminuent.

On voit aussi que le rapport de fréquence diminue et l'effet du milieu élastique augmente si le rapport de Pasternak augmente.

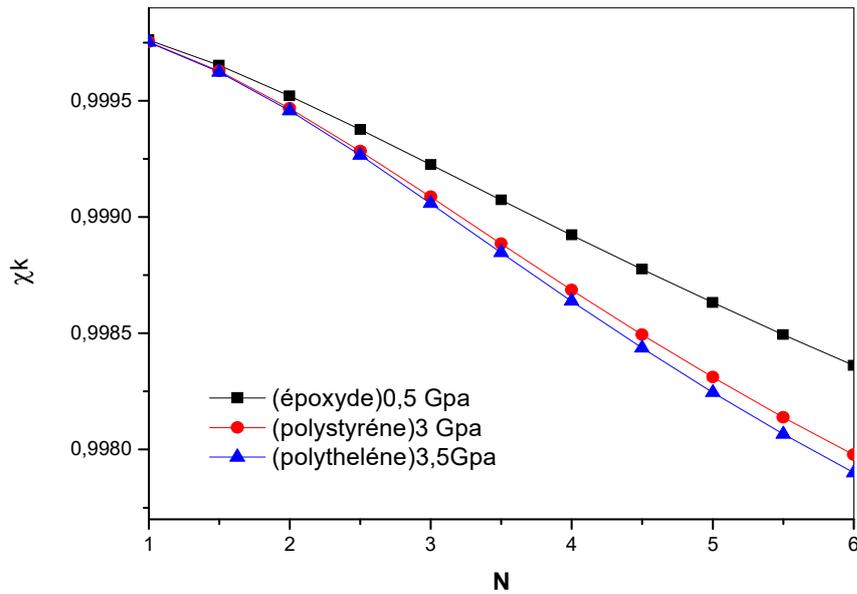


Figure IV.6 : la relation entre le rapport de fréquence (χk) et le nombre de mode (N) et le rapport de Winkler avec ($L/d=10$ et $e_0a=2nm$)

(La figure IV.6) montre la relation entre le rapport de fréquence (χk) en fonction de nombre de mode (N) pour des différents modèles de polymère avec ($N=1$ et $e_0a=2 nm$).

D'après cette figure on voit que l'effet du milieu élastique est faible pour le modèle époxyde (0.5) et devenue très important pour le modèle polyéthylène. Les fréquences obtenues par le modèle non local de Timochenko augmentent et l'effet du milieu élastique diminue.

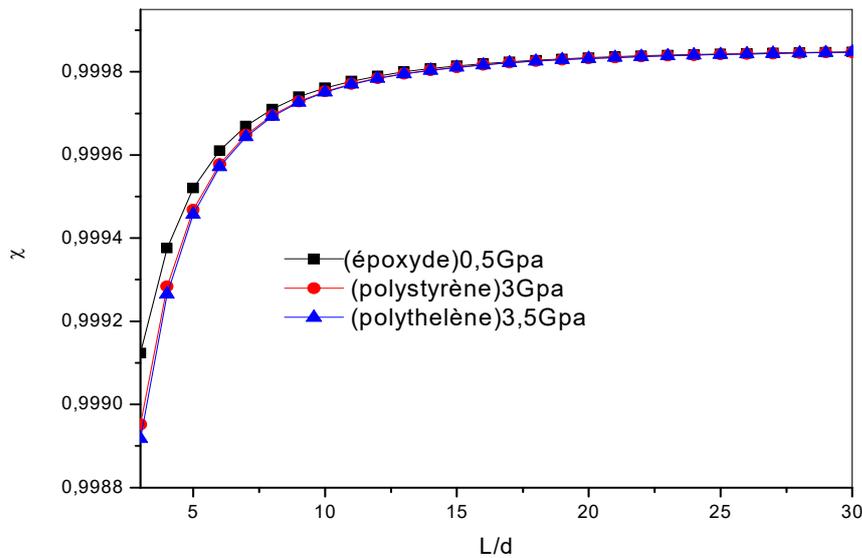


Figure IV.7 : la relation entre le rapport de fréquence (χ_k) et le rapport de (L/d) pour des différents modèles de polymère avec ($N=1$ et $e_0a=2nm$)

(La figure IV.7) montre la relation entre le rapport de fréquence (χ_k) en fonction de rapport (L/d) pour des différents modèles de polymère (K_w) avec ($N=1$ et $e_0a=2 nm$).

D'après cette figure le paramètre non local ($e_0a=2 nm$) et le nombre de mode ($N=1$) ont été prises en considération on observe qu'il y a une influence significative de rapport de Winkler sur le rapport de fréquence (χ_k) du nanotube de carbone et sur l'effet du milieu élastique avec l'augmentation de rapport Winkler des modèles de polymères la longueur d'onde augmente et les interactions entre les atomes diminuent donc l'effet du milieu élastique diminue de plus on remarque que l'effet du milieu élastique est important pour les nanotubes courts .

Tableau IV.1 : présente le rapport de fréquence (λ_n) pour différente valeur de petite échelle (e_0a) en variant le nombre de mode (N) et rapport (L/d) pour le nanotube de carbone monocouche (MWCNT)

e ₀ a [nm]	L/d=5		L/d=10	
	N=1	N=6	N=1	N=6
0.5	0.999866	0.999808	0.999862	0.999854
1	0.999799	0.999302	0.999842	0.999571
1.5	0.999687	0.998455	0.999809	0.999099
2	0.999591	0.997262	0.999762	0.998437

On remarque dans le **tableau IV.1** que le rapport de fréquence diminue avec l'augmentation du rapport de petite échelle e_0a lorsque ce le rapport de petite échelle augmente la longueur d'onde diminue et les interactions entre les atomes de nanotube de carbone augmentent donc l'effet non local augmente et le rapport de fréquence diminue.

De plus il est vu que le rapport de fréquence diminue si le nombre de mode augmente, cette diminution est attribuée à l'influence de la longueur d'onde.

On remarque aussi que l'effet non local diminue si le rapport L/d augmente .par conséquent, il est clair que l'effet non local est important pour les nanotubes de carbone courts.

Tableau IV.2 : présente le rapport de fréquences (%) pour différente variation de rapport de Winkler (Kw) et le rapport de Pasternak (Ks) variant le nombre de mode (N) et rapport (L/d) pour le nanotube de carbone monocouche (MWCNT) ou le coefficient de petite échelle ($\epsilon_0 a = 2$).

Kw (Winkler) (GPa)	Ks (Pasternak) (N)	L/d=5		L/d=10	
		N=1	N=6	N=1	N=6
0	0	0.999531	0.997262	0.999762	0.998437
	5	0.999446	0.936587	0.999759	0.992303
	10	0.999360	0.783391	0.999756	0.984669
	15	0.999274	0.668027	0.999752	0.975075
0.5	0	0.999520	0.997183	0.999761	0.998361
	5	0.999435	0.936153	0.999757	0.992209
	10	0.999349	0.782904	0.999754	0.984551
	15	0.999263	0.667707	0.999751	0.974927
3	0	0.999467	0.996782	0.999752	0.997977
	5	0.999382	0.933958	0.999749	0.991734
	10	0.999296	0.780476	0.999746	0.983956
	15	0.999209	0.666111	0.999742	0.974177
3.5	0	0.999457	0.996701	0.999751	0.997899
	5	0.999371	0.933513	0.999747	0.991638
	10	0.999285	0.779993	0.999744	0.983836
	15	0.999198	0.665793	0.999741	0.974026

On remarque dans le **Tableau IV.2** que le rapport de fréquence diminue avec l'augmentation de rapport de Winkler (Kw) et le rapport de Pasternak (Ks) lorsque ces derniers augmentent la longueur d'onde diminue et les interactions entre les atomes de nanotube de carbone augmente donc l'effet non local augmente et le rapport de fréquence diminue, cette diminution est attribuée flexibilité du milieu élastique.

De plus il est vu que le rapport de fréquence diminue et l'effet du milieu élastique augmente si le nombre de mode augmente.

On remarque aussi que le rapport de fréquence augmente et l'effet du milieu diminue si le rapport (L/d) augmente.

VI.4 Conclusion :

Dans ce chapitre on a étudié la vibration des nanotubes de carbone entouré par une matrice polymère (un milieu élastique) basée sur la théorie l'élasticité non locale et la théorie de Timoshenko. On présente l'influence de la flexibilité du milieu élastique sur le rapport de fréquence par l'utilisation du modèle Winkler et Pasternak .selon l'étude, les résultats ont montré la dépendance du rapport des fréquences, le nombre de mode(N), le rapport (L/d), le paramètre non locale (e_0a), le paramètre Winkler et le paramètre de Pasternak.

Les valeurs des rapports de fréquences (χ) d'un nanotube de carbone sur la base du modèle non local, diminuent avec l'augmentation de nombre de mode (N) et le rapport du Winkler, le rapport de Pasternak ou la flexibilité du milieu élastique.

Comme on a étudié aussi l'effet de différents paramètres sur la fréquence de vibration des nanotubes de carbone avec des formulations comprennent l'effet de changement de petite échelle (e_0a), le nombre de mode (N) et le rapport (L/d) par conséquent les résultats obtenues montrer la dépendance des fréquences de vibration sur des différents paramètres. on a trouvé aussi que l'effet non local est important pour les nanotubes courts.

Cette étude peut être utile dans différent domaine d'application des nanotubes de carbone et sur tout dans les nanocomposites.

Conclusion Générale

Conclusion Générale

Conclusion Générale :

Nous avons, dans le cadre de ce travail, le développement d'une étude analytique.

Cette étude détermine les différents paramètres qui pouvant influencer la distribution de la vibration libre d'un nanotube de carbone par l'utilisation du modèle élastique non local de la poutre Timoshenko.

Ce modèle offre la possibilité de déterminer la distribution de rapport des fréquences (χ) d'un nanotube de carbone entouré 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), la variation du coefficient élastique Winkler et le coefficient de Pasternak.

Sur la base de la théorie non locale de la poutre Timoshenko. Pour un nanotube de carbone qui isolé et simplement appuyer nous avons conclu que les valeurs du rapport des fréquences (χ) diminuent avec l'augmentation du rapport (L/d) tandis que l'effet de petite échelle (e_0a) devient moins important avec l'augmentation du rapport (L/d) par conséquent, il est clair que l'effet de petite échelle (e_0a) est important pour des courtes longueurs de nanotube de carbone.

Pour le cas d'un nanotube de carbone entouré par une matrice polymère (un milieu élastique) basée sur la théorie des poutres de Timochenko on a trouvé que les valeurs du rapport des fréquences (χ) diminuent avec l'augmentation du nombre de mode (N) et le petite échelle (e_0a), et augmentent avec l'augmentation du rapport (L/d), les charges (K_s) et la rigidité du milieu élastique (K_w).

Enfin, 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 domine d'utilisation des nanocomposites à la base de nanotube de carbone pour les applications dans les domaines civil.

Bibliographie

Bibliographie

(A)

[Ago 1999] Ago.H., Kugler.T., Cacialli.C., Salanek.W.R., Shaffer.M.S.P., Windle.A.H., Criend.R.H., Phys.J.Chem.B., 103 8116 (1999).

[Ait Atmane 2011] Ait Atmane Hassen, Vibration des structure composites et tenant compte l'effet de cisaillement UNIVERSITE DJILALI LIABES DE SIDI BEL ABBES ,07 février 2011.

(B)

[Baghdadi, H. 2015] Baghdadi. H., Tounsi. A., Zidour. M., Benzair. A., Thermal effect on vibration characteristics of armchair and zigzag single walled carbon nanotubes using nonlocal parabolic beam theory. Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures, 23(3) (2015), 266–272.

[Bazant, Z.P. 2002] Bazant. Z. P., Jirasek. M., Nonlocal integral formulations of plasticity and damage: Survey of progress. J. Eng. Mech. 128(11) (2002) 1119–1149. Doi: 10.1061/(ASCE) 0733-9399(2002)128:11(1119).

[Benyoucef 2005] Benyoucef Samir Modalisation de contraintes d'interface dans les poutres endommagées renforcées par les matériaux composites mémoire de magister université de Djilali liabes de sidi bel Abbes Algérie (2005)

[Bozlar 2009] Bozlar. M., modification de surface de nanotube de carbone par un polymère de conducteur électrogénéré pour la réalisation de nanocomposites multifonctionnels Ecole normale supérieur de Cachan Paris 009

[Brochard 1986] Brochard F., J. Chem. Phys., 84 4664-4672 (1986)

[Bonnissel 2001] M. Bonnissel, L. Luo et D. Tondeur: Compacted exfoliated natural graphite as heat conduction medium. *Carbon*, 39:2151–2161, 2001

[Buerschaper 1994] R.A. Buerschaper: Thermal and electrical conductivity of graphite and carbon at low temperatures. *Journal of Applied Physics*, 15:452–454, 1944

[Bernholc 1998] Bernholc J., Brabec C., Buongiorno, Nardelli M., Maiti A., Roland C., Yakobson B.I., « Theory of growth and mechanical properties of nanotubes », *Applied Physics A, Materials Science & Processing*, 67 (1), 39; 1998

[Bethune 1993] Bethune.D.S. Kiang.C.H., de Vries.M.S., Gorman.G. Vasquez.J et Beyers.R Nature, 363:605(1993), Lijima.S et I.chihashi.T.Nature, 363:603(1993).

[Bernard 2007] Charlotte Bernard Propriétés mécaniques des nnanotubes de carbone en tant que nanosondes et leus fonctionnalisation par bio-nanoparticules, l'université Bordeaux, école doctorale des sciences physiques et de l'ingénieur .30 Octobre 2007.

[Bonard 1997] Bonard J.M., Stora.T., J.P.Salvetat., Maier.C., Stockli.T., Duschl.C., Corro.L., Heer.W.A., Chatelein, Avanced Materiels, 9 827(1997).

[Bandow 1997] Bandow.S., Rao.A.M., Williams.K.A., Thess.A., Smalley.R.E., EKlund P.C., Purification of Single Wallcarbon nanotubes bay microfiltration J.PHYS.Chem.B., (1997), 101,8839-8842.

(C)

[Chiang 2001] Chiang.I.W., Brinson.B.E., Smalley.R.E., Margrave.J.L., Hauge.R.H., J.Phys.Chem.B., 105 1157(2001).

[Collins 2000] Extreme oxygen sensitivity of electronic properties of carbon nanotubes, Collins. P. G., Bradley. K., Ishigami. M., Zettl. A., Science, 2000, 287, 1807-1804.

[Chabraborty, A.2003] Chabraborty. A., Gopalakrishnan. S., Reddy. J. N., 2003, "A New Beam Finite Element for he Analysis of Functionally Graded Materials", *International Journal of Mechanical Science*; 45: 519.539.

(D)

[Decossas 2001] Decossas Sébastien, Nanotribologie par Microscopie de Force Atomique (AFM) sur des nanotubes de carbone, Thèse de Doctorat (2001), Université Grenoble I - Joseph Fourier

[Duesberg 1999/1998] Duesberg.G.S., Blau.W., Byrne.H.J., Muster.J., Burghard.M., Roth.S Chromatography of carbon nanotubes Synth.Met.,(1999), 103,2484-2485.

[**Dujardin 1998**] Dujardin.E., Ebbesen.T.W., Krishnan.A., Treacy.M.M.J., Mater.Adv., 10 611 (1998).

[**Dillon 1997**] Dillon.A.C., Jones.K.M., Bekkedahl.T.A., Kiang.C.H., Bethune.D.S., Heben.M.J., Nature 386 377(1997).

(E)

[**Endo 1995**] Endo.M et .al., Carbon 33 :873,1995.

[**Ekinici, K.L. 1996**] Ekinici. K. L., Roukes. M. L., Nanoelectromechanical systems. Rev. Sci. Instrum., 76(6) (2005), 061101.

[**Eringen, A.C. 1972**] Eringen. A. C., Nonlocal polar elastic continua. Int. J. Eng. Sci. 10(1)(1972),1–16.

(F)

[**Foster 2005**] Singamaneni. J. Foster., Kattumenu. R., Bliznyuk .V., Journal of colloid and Interface science, 2005, 287,167-172.

(G)

[**Goj 2005-a et b**] Gojny. F. H., and Schulte. K., composites science and Technology, Vol 64 Issue 15, pp .2303-2308, 2004, Gojny. F. H., Wichmann. M. H. G., Kopke. U., Fiedler. B. and Schulte. K., composites science and Technology, Vol 64 Issue 15, pp2363-2371(2004).

[**Goj 2004**] Gojny. F. H., Wichmann. M. H. G., Kopke. U., Fiedler. B., and Schulte K .composites science and Technology, Vol 64 Issue 15, pp2363-2371 (2004).

[**GU 2008**] Gu. H., and Swager. T. M., Mater. Adv., Vol.20, pp.4433-4437, 2008.

[**Grady 2002**] Grady. B. P., Pompeo. F., Shambaugh. R. L., Resasco. D. E., Journal of physical chemistry B, 2002, 106, 5852-5858.

(H)

[**Hamwi 1997**] Hamwi.A., Alvergnat.H., Bonnamy.S., Béguin.C., Carbon, 35 723 (1997).

[**Hwang 1995**] Hwang.K.C., Chem.J., Soc.Chem.Comm., 173 (1995).

[**Haggenmueller 2006**] Haggenmueller. R., Du. F., Fischer. J. E., Winey. K. I., Polymer, 2006,18.

[**Heireche, H. 2008**] Heireche. H., Tounsi A., Benzair. A., Scale effect on wave propagation of double-walled carbon nanotubes with initial axial loading. J. Appl. Phys. 19(18) (2008), 185703. Doi: 10.1088/0957-4484/19/18/185703.

(I)

[**Iijima 1993**] Iijima.S., Ichihashi.T., Nature 363 (1993) 603-605

[**Iijima 1991**] Iijima.S., Nature 35456(1991)

[**Iijima 1996**] Iijima.S., Ch.Brabec.A.Maiti.J.Bernholc.J.Phys.Chem.104., 2089-2092

[**Iijima, S. 1996**] Iijima. S., Brabec. C., Maiti. A., Bernholc. J., Structural flexibility of carbon nanotubes. J. Chem. Phys. 104(5) (1996), 2089 – 2092. doi:10.1063/1.470966 (1996).

[**Izaer 2004**] Nicolas Izard nanotube de carbone : systèmes pour la limitation optique, L'Université Montpellier II science techniques du Languedoc, 30 septembre 2004.

(J)

[**Journet et Al 1997**] Journet.C., Maser.W.K., Bernier.P., Lioiseau.A., Lamy de la chapelle.M., Lefrant.S., Deniard.P., Lee.R. et Fischer.J.E., Nature 388 :756 (1997). Journet Cathrine la production de nanotubes de carbone .Thèse de doctorat Université Montpellier II (1998).

[**José yacaman 1996**] Jose-Yacaman. M., Rendon. L., Arenas. J., Puche. M. C. S., « Maya Blue Paint :An Ancient Nanostructured Material » Science 273,no.5272 (1996) 223-225.

(K)

[**Kratshmer 1990**] Kratshmer.W., Lamb.L.D., Fostiropoulos.K. et Huffman.D.R., Nature, 318 :162 (985).

[**Krishnan 1998**] Krishnan. A., Dujardin. E., Ebbesen. T. W., Yianilos. P.N., Treacy M.J., « Young's modulus of single-walled nanotubes », Physical Review B, 58 (20), 14013; 1998

[**Kassimi 2010/2011**] Kassimi Nora, Etude des contraintes d'interface d'une poutre FGM renforcées par une plaque en matériaux composites, UNIVERSITE DJILALI ABES DE SIDI BEL ABBES ,2010/2011.

(L)

[**Leroux 1999**] Leroux.C., Metenier.K., Gautier.S., Crackowiak.E., Bonnamy.S., Béguin.C., Power Sources.J., 81-82 317 (1999).

[**Li 2000**] Li.C., Cheng.H.M., Xing.Y.T., Tan.P.H., Su.G., Carbon, 38 2041 (2000).

[**Lourie 1998**] Lourie O., Wagner H.D., « Evaluation of Young's modulus of carbon nanotubes by microRaman spectroscopy. », Journal of Materials Research, 13, 2418; 1998

[**Lévy 2004**] Lévy R., Nguyen T.K.T., Doty R.C., Hussain I., Nichols R.J., Schirin D.J., Bust M., Fernig D.G., Journal of American Chemical Society 126, 10076-10084 (2004)

[**Li 2000**] Li F., Cheng H.M., Bai S., Su G., Dresselhaus M.S., « Tensile strength of single-walled carbon nanotubes directly measured from their macroscopic ropes », Applied Physics Letters, 77 (20), 3161; 2000

[**Lu et al 2007**] Lu et al. Nanotechnology 18 065501 (2007)

[**Lavrik, N.V. 2004**] Lavrik. N. V., Sepaniak. M. J., Datskos. P. G., Cantilever transducers as a platform for chemical and biological sensors. Rev. Sci. Instrum. 75(2004), 2229-2253.

[**Liao 2004**] Liao. Y. H., Marietta-Tondin. O., Liang. Z., Zhang. C., Wang. B., Materials Science and Engineering A, vol.385, pp.175-181, 2004.

[**Lu, 1996**] Lu. K. L., Lago. R. M., Chen. Y. K., Green. M. L. H., Harris. P. J. F., Tsang. S.C., Carbon, vol.34, pp.814-816,1996.

(M)

[**Marcoux 2002**] Pierre Marcoux Réactivité et manipulation de nanotubes de carbones monocouches fonctionnalisation de surface par greffage covalent et en mise en œuvre comme agent structurant, Ecole doctorale d'Angers, 25 juin 2002.

[**Mizoguti 2000**] Mizoguti.E., Nihey.F., Yudasaka.M., Iijima.S., Ichihashi.T., Nakamura.K., Purification of single- Wall carbon nanotubes bay using ultrafine gold particles, Chem.Phys.Lett., (2000),321,297-301.

[**Menail 2009**] 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 Menail Younés 2009.

[**Ma, H.M. 2008**] Ma. H. M., Gao. X. L., Reddy. J. N., A microstructure-dependent Timoshenko beam model based on a modified couple stress theory. J. Mech. Phys. Solids, 56(2008), 3379–3391. doi:10.1016/j.jmps.2008.09.007

(N)

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

[**Naik 2002**] Naik R.R., Brott L.L., Clarson S.J., Stone M.O., Journal of Science and Nanotechnology 2, 95-100 (2002)

[**Nix, W.D. 1998**] Nix. W. D., Gao. H., Indentation size effects in crystalline materials: A law for strain gradient plasticity. J. Mech. Phys. Solids, 46(3) (1998), 411–425. Doi: 10.1016/S0022-5096(97)00086-0

[**Nowinski, J.L, 1978**] Nowinski. J. L., 1978 "Theory of Thermo Elasticity with Applications", Sijthoff & Noordhoff International Publishers.

(O)

[**Overney 1993**] Overney G., Zhong W., Tomanek D., « Structural rigidity and low frequency vibrational modes of long carbon tubules », Z. Phys. D 27 (1), 93; 1993

(P)

[**Poncharal 1999**] Poncharal P., Wang Z.L., Ugarte D., de Heer W.A., « Electrostatic deflections and electromechanical resonances of carbon nanotubes », Science 283 (5407), 1513; 1999

[**Padovani 2003**] Padovani. S., Sada. C., Mazzoldi. P., Brunetti. B., Sgamellotti. I. B. A., Giulivi. A., D'acapito. F., Battaglin. G., « Copper in glazes of Renaissance Iusterpottery: Nonparticles, ions, and local environment » Journal of Applied Physics 93, no.12 (2003) 10058-10063.

[**Peddieson, J. 2003**] Peddieson. J., Buchanan. G. R., McNitt. R. P., Application of nonlocal continuum models to nanotechnology. Int. J. Eng. Sci. 41(3–5) (2003), 305–312. Doi: 10.1016/S0020-7225(02)00210-0

(Q)

[**Qian, D. 2002**] Qian. D., Wagner. G. J., Liu. W. K., Yu. M. FR., uoff. R. S., Mechanics of carbon nanotubes. Appl. Mech. Rev. 55(6) (2002), 495 – 533.

(R)

[**Rinzler 1998**] Rinzler.A.G., Liu.J., Dai.H., Nikolaev.P., Huffman.C.B., Rodriguez-Macias.F.J., Boul.P.J., Lu.A.H., Heymann.D., Colbert.D.T., Lee.R.S., Fischer.J.E., Rao.A.M., Eklund.P.C., Smalley.R.E., Large-scale purification of single-Wall carbon nanotubes : process, product and characterization App Phys A 67,29 -37 (1998).

[**Reddy, J.N. 2007**] Reddy. J. N., Nonlocal theories for bending, buckling and vibration of beams. Int. J. Eng. Sci. 45(2–8) (2007), 288–307. doi:10.1016/j.ijengsci.2007.04.004

[**Reddy, J.N. 2010**] Reddy. J. N., Nonlocal nonlinear formulations for bending of classical and shear deformation theories of beams and plates. Int. J. Eng. Sci. 48(11) (2010), 1507–1518. doi:10.1016/j.ijengsci.2010.09.020

[**Reddy, J.N. (1984)**] A simple higher–order theory for

(S)

[**Soficar**] (Fibres de carbone); <http://www.soficar-carbon.com>

[**Salvetat**] Salvétat J-P., Poulin P., « Renfort mécanique des composites par les nanotubes de carbone », Techniques de l'ingénieur

[**Saito 1998**] Saito R., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S., « Physical properties of carbon nanotubes », Imperial College Press, London; 1998

[**Saito 1998**] Saito.R., Dresselhaus.G., Dresselhaus M.S., Physical Properties of Carbon Nanotubes, Imperial College Press (1998)

[**Saito 1992**] Saito.R., Fujita.M., Dresselhaus.G., and Dresselhaus.M.S., Appl.Phys.Lett., 60 (18),2204 (1992).

[**Saint-aubin 2010**] Saint-aubi.K., Etude de dispersions de nanotubes de carbone par des polymères pour l'élaboration de composites conducteurs et structurés thèse de doctorat l'Université Bordeaux I (2010).

[**Shelimov 1998**] Shelimov.K.B., Esenaliev.R.O., Rinzler.A.R., Huffman.C.B., Smalley.R.E., purification of single- Wall carbon nanotubes by ultrasonically assisted filtration,Chem.Phys.Lett (1998), 282,429-434.

[**Shi 1999**] Shi.Z., Lian.Y., Liao.F., Zhou.X., Gu.Z., Zhang.Y., Iijima.S., Purification of single –wall carbon nanotubes solid state Communications, (1999), 112,35-37.

[**Sakalova 2005**] Sakalova. V., Dettlaff-Weglikowska. U., S.Roth. S, Syntheti.Metals, 2005, 152,349-352.

[**Semmah, A. 2015**] Semmah. A., Tounsi. A., Zidour. M., Heireche. H., Naceri. M., Effect of chirality on critical buckling temperature of a zigzag single-walled carbon nanotubes using nonlocal continuum theory. Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures, 23(6) (2015), 518–522.

[**Shyang-Ho Chi**] Yen-Ling.Chung, 2006, "Mechanical Behavior of Functionally Graded Material Plates under Transverse Load-Part I: Analysis", Inter. J. of Solids and Structures; 43: 3657-3674.

(T)

[**Thes 2010**] Haddad Raoudha Thes., 2010.

[**Thes 2013**] Thes. Prof Philippe Serp, 2013.

[**Thes 1996**] Thess,A.Lee,R ,Nikolaev P,Dai H,Petit Robert J,Xu C,Hee, Lee,Y,Gon Krim S Rinzler A.G,Colbert D.T,Scuseria G.E,Tomanek D , Fischer J.E.et Smalley R.E.Science,273 :483 (1996).

[**Tibbets 1984**] Tibbets G.G., « Why are carbon filaments tubular », Journal of Crystal Growth, 66 (33), 632; 1984

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

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

[**Tho 2005**] Thostenson. E. T., li. C., Chou. T-W., Composites science technology, vol.65, pp.491-516,2005.

[**Thes 2005**] Thes de Florent Dalmas, 2005.

[**Timochenko, 1921**] Timochenko. SP., Philos. Mag 41,744/1921

[**Tsang 1994**] Tsang.S.C., Chen.Y.K., Harris.P.J.C., Green.M.L.H., Nature.372 159 (1994).

(U)

[Ugrate 1998] Ugrate.D., Stockli.T., Chatelain.A., Heer.W.A., Appl. Phys. A, 67101 (1998).

(V)

[Vacating 1999] Vaccarini.L., Goze.C., Aznar.R., Micholet.V., Journet.C., Bernier.P., Purification procedures of carbon nanotubes Synth.Met (1999), 103, 2492-2493.

(W)

[Wang 2003] Wang S., Humphreys E.S., Chung S.Y., Delduco D.F., Lustig S.R., Wang H., Parker K.N., Rizzo N.W., Subramoney S., Chiang Y.M., Jagota A., Nature Materials, 2 196 (2003).

[Wagner 1998] Wagner H.D., Lourie O., Feldman Y., Tenne R., « Stress-induced fragmentation of multiwall carbon nanotubes in a polymer matrix », Applied Physics Letters, 72 (2), 188; 1998

[Wong 1997] Wong E.W., Sheehan P.E., Lieber C.M., « Nanobeam mechanics: elasticity, strength, and toughness of nanorods and nanotubes », Science, 277 (5334), 1971; 1997

[Walters 1999] Walters D.A., Ericson L.M., Casavant M.J., Liu J., Colbert D.T., Smith K.A., Smalley R.E., « Elastic strain of freely suspended single-wall carbon nanotubes ropes », Applied Physics Letters, 74 (25), 3803; 1999

(X)

[Xiang 2006] Xiang. J., Zheng. Z., Qin. X., Li. M., Wang. X., Carbon 2006,44 (13) ,2701-2007.

(Y)

[Yao 1999] Ya. Z., Postma. H. W. C., Balents. L., Dekker. C., Nature 402, 273 (1999).

[Yu 2000] Yu M.F. et al., Science 287, 637-640 (2000)

[Yin 1983] Yin M.T. et Cohen M.L. Physical Review Letter, 50 :2006 (1983)

[Yakobson 1996] Yakobson B.I., Brabec C.J., Bernholc J. Nanomechanics of carbon tubes: instabilities beyond linear response, Physical Review Letters, 76 (14) 2511-4, 1996

(Z)

[Zhang, Y.Y. 2010] Zhang. Y. Y., Wang. C. M., Challamel. N., Bending, buckling, and vibration of micro/nanobeams by hybrid nonlocal beam model. J. Eng. Mech. 136(5) (2010), 562–574. Doi:10.1061/(ASCE)EM.1943-7889.0000107

[Zhong, Z.2007] Zhong. Z., Yu. T., 2007, "Analytical Solution of a Cantilever Functionally Grade Beam", Composites Science and Technology; 67: 481.488

[Zhou 2000] Zhou.O., Gao.B., Bower.C., Cleming.L., Shimoda.H., Cryst.Mol. And Cryst.Liq., 340 541 (2000).

[Zimmerman 2000] Zimmerman.J.L., Bradley.R.K., Huffman.C.B., Hauge.R.H., Margrave.J.L., Gas-phase Purification of single-wall carbon nanotubes, Chem.

Perspective

Perspective

Quelques perspectives seront enfin évoquées notamment dans le domaine du calcul de la vibration libre:

- ✦ L'utilisation de le modèle Pasternak- Winkler pour les fondations élastiques, peuvent donner d'autres résultats et enrichir cette étude.
- ✦ Le modèle Kerr pour les fondations élastiques.
- ✦ L'étude de vibration des nanotubes de carbone sur l'effet de la température.
- ✦ Enfin, Dans une perspective intéressante, Cette étude montre la nécessité de réaliser des simulations numériques.