



**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 : Génie de la Construction

Présenté par :

*Barka Karima*

*Manseur imane*

*Sujet du mémoire*

**Analyse de la vibration libre d'un nanotube de  
carbone monocouche type zigzag entouré par une  
matrice polymère.**

*Soutenu publiquement le 25/05/2017 devant le jury composé de :*

Mr, A. SAOULA.	Président
Mr, M. ZIDOUR.	Rapporteur
Mr, T.D. HASSAINE	Examineur
Mr, T. BENSATTALAH	Examineur
Mr, A. RABAHI	Examineur

**PROMOTION : 2016/2017**

# *Dédicace*

*Je Dédie ce modeste Travail :*

*A ma mère et A mon père.*

*A mes Frères: Mokhtar, nouar, Kada, Kahlouch, Abderahmen, Boudawd, Ibrahim, Yassine, Hamid, Mohamed, Mustapha.*

*A ma très chère sœur : Nawia, fadila , Saliha, Kheira, Nouna, Zohra, Naima, Chaihnez, Loudi.*

*A Mon grand-mère : **fatma***

*A Mes Oncles : Mohamed, kouidar,(hamiha*

*A mes amies : Souad, djihane, chahra, Khadîdja, kahina, houda.*

*A toute les familles : Barak.*

*Toutes les autres qui je n'ai pas cité nommément et qui se reconnaît dans ma dédicace.*

*A tous ma promotion de Génie Civil 2016/2017*

*BARKA KARIMA*

# *Dédicace*

*Je Dédie ce modeste Travail :*

*A ma mère et A mon père.*

*A mes Frères: Mokhtar, nouar, Kada, Kahlouch, Abderahmen, Boudawd, Ibrahim, Yassine, Hamid, Mohamed, Mustapha.*

*A ma très chère sœur : Nawia, fadila , Saliha, Kheira, Nouna, Zohra, Naima, Chaihnez, Loudi.*

*A Mon grand-mère : **fatma***

*A Mes Oncles : Mohamed, kouidar,(hamiha*

*A mes amies : Souad, djihane, chahra, Khadîdja, kahina, houda.*

*A toute les familles : Barak.*

*Toutes les autres qui je n'ai pas cité nommément et qui se reconnaît dans ma dédicace.*

*A tous ma promotion de Génie Civil 2016/2017*

**IMANE**

### *Résumé*

Pour analyser la vibration libre d'un nanotube de carbone monocouche type Zigzag entouré par une matrice polymère et sur la base de la théorie élastique non local, le modèle élastique de la poutre Euler-Bernoulli et Timoshenko sont développés. Les équations du modèle sont dérivées et l'influence de paramètre non local ( $e_0a$ ), le rapport ( $L/d$ ) et le nombre de mode sur la distribution du rapport de la fréquence est analysé et discutée. Les résultats obtenus indiquent la dépendance de la fréquence et l'effet non local avec les différents paramètres du modèle. Cette recherche sera utilisée comme référence pour l'application et l'utilisation du nanotube de carbone type Zigzag pour le renforcement des polymères.

Mot clé: nanotube; vibration libre; Winkler; nano-composite, zigzag; non local.

### *Abstract*

To analysis the free vibration of Zigzag single walled carbon nanotube surrounded by a polymer matrix and based on the non-local elastic theory, the elastic model of the Euler-Bernoulli and Timoshenko beam are developed. The equations of the model are derived and the influence of non-local parameter ( $e_0a$ ), the aspect ratio ( $L / d$ ) and the mode number on the frequency ratio distribution is analyzed and discussed. The results obtained indicate the dependence of the frequency and the nonlocal effect with the various parameters of model. This research will be used as a reference for the application and the use of the carbon nanotube type Zigzag for the reinforcement of the polymers.

**Keywords:** nanotube; free vibration; Winkler; zigzag; nanocomposite; nonlocal.

## ملخص

من اجل تحليل الاهتزاز الحر للنانوتيب من الكربون نوع زيقرق وحيد الطبقة المحاطة بمادة البوليمر وبالاعتماد على نظرية المرونة غير محلية قمنا بتطوير النموذج المرن لرافنتى أولار برنولى و تيموشانكو . معادلات النموذج قد اشتقت وتأثير معامل غير محلي ، نسبة الطول على العرض، وطريقة الإهتزاز على توزيع نسبة الذبذبة قد درست وحلت . النتائج المحصل عليها تبين الترابط بين الذبذبة والتأثير غير محلي مع مختلف معاملات النموذج .هذا البحث سيستعمل كمرجع من اجل تطبيق واستخدام النانوتيب من الكربون من أجل تدعيم البوليمر.

**كلمات مفتاحية :** النانوتيب، الاهتزاز الحر، وينكلر، نانو كمبوزيت، زيقرق، غير محل

---

*Sommaire*

Résumé.....	I
Liste de figures.....	VI
Liste des tableaux.....	VII
Liste des abréviations et notations.....	VIII
Introduction générale.....	01

***CHAPITRE I : Généralité sur les nanotubes de carbone***

I.1. Introduction.....	03
I.2. Origine des nanotubes de carbone.....	03
I.3. Historique des nanotubes de carbone. ....	05
I.4. les formes traditionnelles du carbone.....	06
I.4.1.1. le graphite.....	06
I.4.1.2. le diamant.....	07
I.4.2. les nouvelles formes du carbone.....	08
I.4.2.1. les fullerènes.....	08
I.4.2.2. les nanotubes de carbones monoparois.....	09
I.4.2.3. les nanotubes de carbone multiparois.....	10
I.5 .Méthode de synthèse.....	12
I.5.1 .Synthèse par arc électrique.....	12
I.5.2. Ablation laser.....	14
I.5.3. Décomposition catalytique (HiPCo).....	15
I.5.4.Les synthèse par décomposition chimique en phase vapeur. ....	16
I.6. Purification.....	17
I.7 .Les propriétés des nanotubes de carbone. ....	17

I.7.1. Propriétés mécanique.....	17
I.7.2. Propriétés électriques.....	18
I.7.3. Propriétés thermique.....	19
I.7.4. Propriétés optique.....	19
I.8. La production mondiale des nanotubes de carbone :.....	19
I.9. Défauts des nanotubes de carbone.....	20
I.10. Application des nanotubes de carbone.....	23
I.10.1.Points AFM.....	23
I.10.2.Fibres à base de (NTC).....	24
I.11. Conclusion.....	25
 <b><i>CHAPITRE II: Les matériaux composites et les nano composites</i></b>	
II.1 Introduction.....	26
II.2 Les matériaux composites .....	26
II.2.1 le renfort .....	27
II.2.1.1 Fibres de verre.....	27
II.2.1.2 : fibre de carbone .....	28
II.2.1.3 : fibre d'aramide.....	28
II.2.2 : La matrice.....	29
II.2.2 1 : Les différentes familles de matrice.....	30
II.2.2 .1.1 Les composites à matrices métalliques(CMM).....	30
II.2.2 .1.2 : Les composites à matrices organiques (CMO).....	31
II.2.2 .1.3 : Les composites à matrices céramiques (CMC).....	31
II.3 Les polymères.....	31
II.3.1 Classification des polymères suivant les propriétés.....	32



II.3.1.1 Polymères thermoplastique (thermo-plastes).....	32
II.3.1.2 Polymères thermodurcissables.....	34
*Les polyesters insaturés.....	34
*Les vinyl-esters.....	34
*Les résines époxy (ou époxydes).....	35
*Les résines phénoliques.....	35
II.3.1.3 Elastomères.....	36
II.3.2 Utilisation des polymères.....	36
II.4 Avantages et inconvénient des matériaux composites.....	36
II.4.1 Avantages.....	36
II.4.2 Inconvénients.....	37
II.5 Les domaines d’application des composites .....	37
II.5.1 Les composites dans la construction civile .....	37
II.6 Les nouvelles formes de composite (macro et nano composite).....	37
II.6.1 Définition de FGM (Functionally graded matériel).....	37
II.6.2 Les nano composites.....	38
II.6.2.1 Nano composites (Nanotube de carbone/matrice Polymère).....	38
II.6.2.2 Procédé de fabrication des nano composites à base de NTCs.....	39
II.6.2.2.1 Techniques de la mise œuvre .....	39
*Mélange en solution .....	39
* Mélange à l’état fondu .....	39
* Polymérisation in situ.....	40
II.6.2.2 Dispersion des renforts.....	40
* Utilisation des ultrasons.....	40
*Dispersion mécanique par tricylindre .....	42
II.7 Conclusion.....	43

---

**CHAPITRE III: La vibration libre d'un nanotube de carbone monocouche**

III.1 Introduction: .....	44
III.2 Le modèle continu non local dans un nanotube de carbone.....	45
III.3 Le modèle de calcul (Euler-Bernoulli):.....	46
III.4 Le modèle de calcul (Timoshenko):.....	49
III.5 Résultats et discussions:.....	51
III.6 Conclusions: .....	56

**CHAPITRE IV : La vibration libre d'un nanotube de carbone situé dans une matrice polymère**

IV.1 : Introduction : .....	57
IV.2 Vibration transversale d'un nanotube de carbone monocouche situé dans un milieu élastique.....	57
IV.3 Les fondations élastiques.....	58
IV.4 Effet du milieu élastique .....	59
IV.5 Modèle Timoshenko: .....	59
IV.6 Modèle Euler- Bernoulli : .....	62
IV.7 Résultats et discussions : .....	62
IV.8 conclusion.....	65
Conclusion générale .....	66
Références bibliographiques.....	67

*Liste de figures*

**Figure I.1 :** Structure atomique a) du diamant et b) du graphite.....03

**Figure I.2:** Représentation d'un nanotube de carbone avec les extrémités formées.....04

**Figure I.3:** Le graphite et le diamant.....05

**Figure I.4:** Structure de graphite.....06

**Figure I.5:** structure de diamant.....07

**Figure I.6:** Représentation schématique de la structure d'une molécule de C<sub>60</sub>.....08

**Figure I.7:** Le fullerène C<sub>60</sub> possède 60 atomes de carbones et le C<sub>76</sub> possède 16 atomes de carbone supplémentaires.....09

**Figure. I.8 :** Représentation graphique d'un SWNT (gauche) et image de microscope électronique à transmission de plusieurs SWNT (droite).....09

**Figure. I.9:** Structure d'un plan de graphite en deux dimensions –le réseau hexagonal est décrit à partir des deux vecteurs de base  $\vec{a}_1$  et  $\vec{a}_2$ . Le vecteur  $\vec{C}_h$  est appelé vecteur chiral, c'est une combinaison linéaire des deux vecteurs de base. Le couple (n, m) définit entièrement la structure de nanotube..... 10

**Figure I.10:** Schéma d'un cristal de 7 nanotubes.....11

**Figure I.11:** Représentation graphique d'un MWNT(en haut) et image de microscope électronique à transmission d'un MWNT(en bas).....11

**Figure I.12:** Schéma d'un réacteur de synthèse de nanotubes de carbone par l'arc électrique.....13

**Figure I.13:** Schéma de l'appareillage d'ablation laser.....14

**Figure I.14:** Schéma du production de nanotubes par méthodes HiPCo . droite :Image TEM de nanotube (HiPCO).....16

**Figure I.15:** Propriétés électriques des nanotubes de carbone monocouches en fonction de leurs indices de cristaux (n, m).....18

**Figure I.16:** Influence du type de cycle sur la courbure de la surface.....20

<b>Figure I.17:</b> Image MET des extrémités de deux nanotubes multicouches.....	21
<b>Figure I.18:</b> Introduction d'une paire pentagone-heptagone provoquant une variation de diamètre et de chiralité : a- de (11,0) a (12,0) ; b- de (9,0) a (12,0). .....	21
<b>Figure I.19:</b> Défauts pentagonaux et heptagonaux se traduisant par des jonctions.....	22
<b>Figure I.20:</b> Image (MET) d'un échantillon de nanotubes (collerette brute produite par arc électrique). On peut distinguer, en plus des (SWNTs), des particules de catalyseur et deux formes de carbone amorphe. ....	22
<b>Figure I.21 :</b> NTC à l'extrémité d'une pointe.....	24
<b>Figure I.22 :</b> Fibres composites à base de (SWNT) b. (A-C) Fibres et tresses à partir de (MWNT).....	25
<b>Figure II.1:</b> Exemple de matériau composite.....	27
<b>Figure II.2:</b> Fibres de verre.....	28
<b>Figure II.3:</b> Fibres de carbone .....	28
<b>Figure II.4:</b> Principaux matériau de renfor.....	29
<b>Figure II.5:</b> les différentes familles de matrice.....	30
<b>Figure II.6:</b> Schéma de la structure semi-cristalline d'un polymère .....	33
<b>Figure II.7:</b> 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.....	41
<b>Figure II.8:</b> a) TricylindreExakt 80E (Source : ExaktVertriebsGmbH, Allemagne). B) Schéma du circuit d'un fluide dispersé par tricylindre (Source : IPAT, TUBraunschweig, Allemagne).....	42
<b>Figure III.1</b> Le modèle d'une nano poutre.....	46
<b>Figure III.2:</b> Un petit élément de la poutre.....	46
<b>Figure.III.3:</b> Le rapport du modèle Timoshenko sur Euler Bernoulli en fonction de (L/d) du type zigzag, pour différent nombre de mode (N).....	52
<b>Figure III.4:</b> La relation entre le rapport des fréquences ( $N\chi$ ), le nombre de mode (N) pour ( $e_0a=2$ et $N=6$ ).....	53
<b>Figure III.5 :</b> La relation entre le rapport des fréquences ( $N\chi$ ), le rapport (L/d) et le rapport w dans le type zigzag et $e_0a=2$ .....	54

<b>Figure III.6:</b> La relation entre le rapport des fréquences ( $N\chi$ ) dans la chiralité ( $n$ ) pour coefficient de petite échelle ( $e_0a$ ).....	55
<b>Figure IV.1 :</b> Vibration transversale d'une poutre située dans un milieu élastique.....	57
<b>Figure IV.2:</b> Une poutre repose sur une fondation élastique (Winkler-Paster).....	58
<b>Figure IV.3:</b> La relation entre le rapport des fréquences ( $\chi_k$ ), la chiralité ( $n$ ) et le nombre de mode ( $N$ ) pour le type zigzag ou le rapport ( $L/d$ )=10.....	62
<b>Figure IV.4:</b> La relation entre le rapport des fréquences ( $\chi_k$ ), la chiralité ( $n$ ) et le nombre de mode ( $N$ ) pour le type zigzag.....	63
<b>Figure IV.5:</b> La relation entre le rapport des fréquences ( $\chi_k$ ), la chiralité ( $n$ ) et le nombre de mode ( $N$ ) pour le type zigzag.....	64

### *Liste de tableaux*

<b>Tableau. II.1</b> : les composites à matrice métallique.....	30
<b>Tableau. II.2:</b> propriétés physiques et mécaniques des matrices thermoplastiques (TP).....	34
<b>Tableau. II.3:</b> les propriétés des matrices thermodurcissables (TD).....	35
<b>Tableau III.1</b> : Présente le rapporte fréquences ( $N\chi$ ) pour différente valeur de (L/d) en variant le nombre de mode (N) et le rapport à petit échelle ( $e_0a$ ).....	55
<b>Tableau IV.1:</b> Les valeurs du rapport des fréquences ( $\chi$ ) de nanotubes de carbone monocouche type zigzag et ( $e_0a = 2nm$ ).....	64

## *Liste des notations et abréviations*

<b>A</b>	La surface de la section d'un nanotube
<b>C-C</b>	liaison carbone-carbone.
<b>C60</b>	Fullerène C60.
<b>C70</b>	Fullerène C70.
<b>CCVD</b>	Catalytic » Chemical Vapor Deposition.
<b>CNT</b>	(Carbone Nanotube) : Nanotube de Carbone.
<b>CMC</b>	Les composites à matrices céramiques.
<b>CMM</b>	Les composites à matrices métalliques.
<b>CMO</b>	Les composites à matrices organiques.
<b>CVD</b>	Chemical Vapor Deposition.
<b>C<sub>ijkl</sub></b>	Le tenseur de module d'élasticité
<b>DWCNT</b>	(double-wall Carbon nanotube) : Nanotube de Carbone double feuillet.
<b>FGM</b>	(functionallygradedmaterial) "Matériaux à Gradient de propriétés.
<b>GD</b>	grandes diffusions.
<b>Hip Co</b>	(High Pressure dismutation of CO) décomposition sous haute pression de CO.
<b>HP</b>	haute performance.
<b>K<sub>win</sub></b>	Le module de Winkler.
<b>a</b>	La longueur de la liaison carbone-carbone.
<b>L</b>	La longueur du nanotube de carbone.
<b>L/d</b>	Le rapport longueur/diamètre
<b>M</b>	Le moment de flexion.
<b>MET</b>	Microscopie électronique de transmission.
<b>MWCNT</b>	(Multi-wallCarbon Nanotube) : Nanotube de Carbone Multi feuillet.
<b>(n, m)</b>	Un couple de nombres entiers qui définit la structure du nanotube.
<b>N</b>	Nombre de mode.
<b>NC</b>	Nano composites.
<b>NTC</b>	Nanotube de carbone.
<b>PA</b>	Polyamide.
<b>PC</b>	Le polycarbonate.
<b>PCV</b>	Le polychlorure de vinyle.
<b>PE</b>	Le polyéthylène.
<b>PEEK</b>	Polyéther-éther-cétone.

## Liste des notations et abréviations

---

<b>PEI</b>	Polyéther-imide.
<b>PES</b>	Polyéther-sulfone.
<b>PET</b>	Les polyesters et le polyéthylène terephthalate.
<b>PMMA</b>	Poly (Méthyl Méth Acrylate).
<b>POM</b>	Les polyacétals ou polyoxyméthylène
<b>PP</b>	Le polypropylène.
<b>PPS</b>	Phénylène.
<b>PS</b>	Le polystyrène.
<b>P(x)</b>	Une charge répartie appliquée par le milieu élastique.
<b>SEM</b>	(Scanning Electron Microscope) : Microscope Electronique à Balayage.
<b>SWCNT</b>	(Single-wall Carbon Nanotube) : Nanotube de Carbone Mono feuillet
<b>TD</b>	Matrices thermodurcissables.
<b>TEM</b>	Microscopie électronique de transmission.
<b>TP</b>	Matrices Thermoplastiques.
$\tau$	Contrainte tangentielle.
<b>t</b>	L'épaisseur de la couche d'un nanotube.
<b>T</b>	La force de cisaillement.
$\epsilon$	La déformation axiale d'un nanotube de carbone.
<b><math>\sigma</math></b>	La contrainte axiale.
<b><math>\sigma_{ij}</math> et <math>\epsilon_{ij}</math></b>	Les tenseurs des contraintes et déformations.
<b><math>\omega_{LT}</math></b>	La fréquence locale d'un nanotube de carbone monocouche basée sur le modèle local de Timoshenko
<b><math>\omega_{NT}</math></b>	La fréquence non locale d'un nanotube de carbone monocouche basée sur le modèle non local de Timoshenko.



## *Introduction générale*

Les avancés scientifiques ont toujours permis de manipuler la matière et d'analyser sa structure et ses propriétés des dimensions toujours plus faibles. Ainsi, au regard des travaux menés durant ces dernière années, les nanotechnologies sont de plus en plus présentes dans notre quotidien et les matériaux qui en dérivent ainsi que leurs propriétés intéressent des domaines toujours plus vastes et plus variés.

Parmi les différents secteurs auxquels s'appliquent ces nanotechnologies, les nanocomposites constituent un domaine en pleine expansion. Ces nanomatériaux sont le plus souvent synthétisés à partir de nanoparticules préformées distribuées dans une matrice (polymère, métallique, ceramique). Le comportement du nanocomposite sera alors dépendant des propriétés intrinsèques des nanoparticules, de celles de la matrice ainsi que de la qualité de leurs interfaces.

La comparaison avec des composites traditionnels fibres micrométriques démontre que des propriétés physiques peuvent être atteintes pour les nanocomposites des fractions massiques bien inférieures celles nécessaires pour les composites renforts fibreux (ce qui implique un gain de poids) associé une mise en œuvre plus simple (injection directe de mélanges-mâtres dilués).

Les nano composites être de plus en plus présents dans notre environnement. Ces matériaux qui tendent devenir incontournables dans un futur très proche ne doivent pas, en revanche, présenter le moindre risque pour l'homme et son environnement, que ce soit lors de leur mise en œuvre, de leur utilisation ou encore de leur recyclage. Au regard de leurs dimensions, les nanoparticules présentent la particularité d'avoir de potentielles propriétés toxicologiques liées leur surface spécifique très élevée.

Les nanotubes de carbone représentent l'exemple typique des nanoparticules divisant l'opinion public entre promesses technologiques et craintes toxicologiques. Leurs propriétés exceptionnelles en font des nano charges de choix dans le but de conférer aux nano composites, résistance mécanique, conductivité électrique ou encore conductivité thermique.

Ce travail est composé de quatre chapitres : Dans le premier chapitre, est consacré à une généralité des nanotubes de carbone. Nous commencerons par décrire les formes du carbone comme le graphite, le diamant, les fullerènes, les nanotubes multiparois et monoparois. 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 (HiPCo), Après avoir présenté leurs propriétés mécanique, thermiques et électriques, nous donnerons les défauts des nanotubes de carbone. Enfin, s'intéressons à leurs applications.

Dans le second chapitre nous étudiant une généralité sur les matériaux composites leurs caractéristiques, leurs classifications. Le monde des matériaux composites étant extrêmement large et nous focaliserons le travail de recherche dans ce chapitre sur les nano composite à matrice polymère.

Dans le troisième chapitre, nous présenterons la vibration libre d'un nanotube de carbone monocouche type Zigzag, on commence par le développement du modèle élastique nonlocal de la poutre Timoshenko. Ensuite nous utilisons différents paramètres peuvent influencer la vibration.

Dans le dernier chapitre sera consacré à l'analyser de la vibration libre d'un nanotube de carbone monocouche situé dans un milieu élastique nous s'intéresserons à l'effet de type Winkler. Enfin nous interpréterons les résultats obtenus.

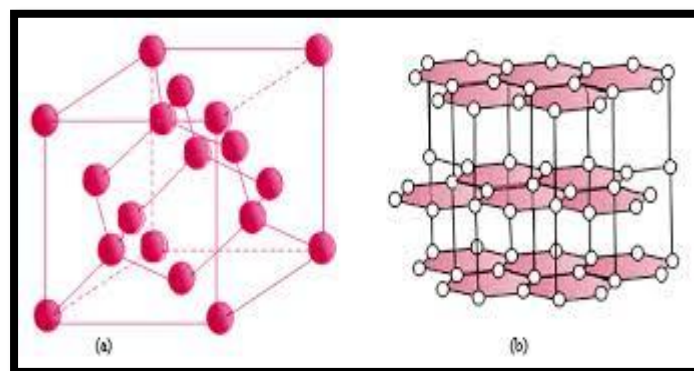
### I.1 .Introduction :

De par leur structure, leur géométrie et leur stabilité, les nanotubes sont aujourd'hui au cœur de toutes les attentions et dans de multiples domaines d'applications. Ils cumulent à eux seuls une quantité innombrable de propriétés physiques, chimiques et électriques qui en font un matériau à fort potentiel pour des domaines d'application allant de la mécanique, la nanochimie, la nanobiologie et en passant par la nanoélectronique. L'optoélectronique ou l'émission de champ.

### I.2 .Généralités sur les nanotubes de carbone :

#### Origine des nanotubes de carbone

Dans la nature, le carbone peut se trouver sous deux formes allotropiques : Le diamant et le graphite. Le premier présente une configuration très stable où chaque atome de carbone a quatre plus proches voisins (arrangement tétraédrique où les atomes de carbone sont en hybridation  $sp^3$ ) tandis que le second est composé de plans de graphène superposés (arrangement hexagonal des atomes de carbone dans le plan avec une hybridation  $sp^2$ ). Chaque atome de carbone ayant alors trois plus proches voisins. Les structures atomiques de ces deux formes sont représentées sur la (Figure I.1). Dans ces deux cas, les liaisons covalentes entre atomes voisins sont bien plus fortes (de l'ordre de  $350 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) que les interactions (Van der Waals) intervenant entre deux feuillets de graphène voisins (quelques  $\text{kJ.mol}^{-1}$ ) au maximum).



**Figure I.1 :** Structure atomique a) du diamant et b) du graphite.

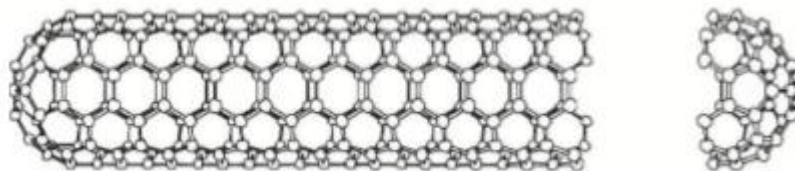
Les travaux d'Osawa en 1970 prédisaient l'existence d'une nouvelle forme allotropique de carbone, les fullerènes, molécules composées d'un feuillet d'atomes de carbone, liés entre eux sous forme d'anneaux hexagonaux (comme le graphite) mais aussi pentagonaux ou

heptagonaux conférant à la feuille des courbes. Ces fullerènes peuvent alors prendre la forme de sphères, d'ellipsoïdes ou encore de tubes.

Leur existence fut démontrée en 1985 par Harold Kroto, Richard Smaley et Robert Curl qui obtinrent pour cette découverte le prix Nobel de Chimie en 1996, en mettant en évidence une nouvelle forme carbonée alors qu'ils vaporisaient du graphite dans un plasma chaud puis l'analysaient par spectrométrie de masse une fois le plasma refroidi. Hormis des structures moléculaires contenant un très petit nombre d'atomes de carbone, ils observèrent une grande quantité de fragments de carbone composés de quelques dizaines quelques centaines d'atomes de carbone. Un amas correspondant une composition de 60 atomes de carbone prédominait. Ils firent alors l'hypothèse d'une cage moléculaire constituée exclusivement d'atomes de carbone : C<sub>60</sub>. Composée de 12 faces pentagonales et 20 faces hexagonales, cette figure plaçant tous ces atomes la surface d'une sphère, était en accord avec le théorème de Descartes-Euler (formule mathématique qui relie le nombre de côtés, de sommets, et de faces dans un polyèdre). L'étude de cette nouvelle structure va rapidement attiser la curiosité du milieu des matériaux nanostructures.

C'est en synthétisant ces nouvelles structures par arc électrique que <sup>[Iijima 1993]</sup> Spécialiste en microscopie chez NEC, observent en 1991, des tubes de carbones multifeuillets, présentant un diamètre nanométrique. Il effectuera la même observation sur des nanotubes monofeuillets en <sup>[Béthune 1993]</sup> parallèlement et simultanément aux travaux de Béthune et al.

Les nanotubes de carbone sont donc composés d'une feuilles de graphène enroulées sur elles-mêmes, formant un tube. Un nanotube de carbone parfait voit généralement une demi-sphère de fullerène fermer chaque extrémité du tube (Figure I.2).



**Figure I.2 :** Représentation d'un nanotube de carbone avec les extrémités fermées.

### I.3 .Historique des nanotubes de carbone :

Le carbone est un élément chimique très abondant sur Terre et dans le monde du vivant. Jusqu'en 1985 le carbone était connu sous deux formes allotropiques : **le graphite et le diamant.**



**Figure I.3** : Le graphite et le diamant.

En 1985 les fullerènes sont découverts par RichaSmalley, Harold kroto et Robert Curl trois chercheurs de l'université de Rice à Houston. Ils découvrirent la molécule de C<sub>60</sub> qui créa un vif intérêt dans le domaine des nanoparticules.

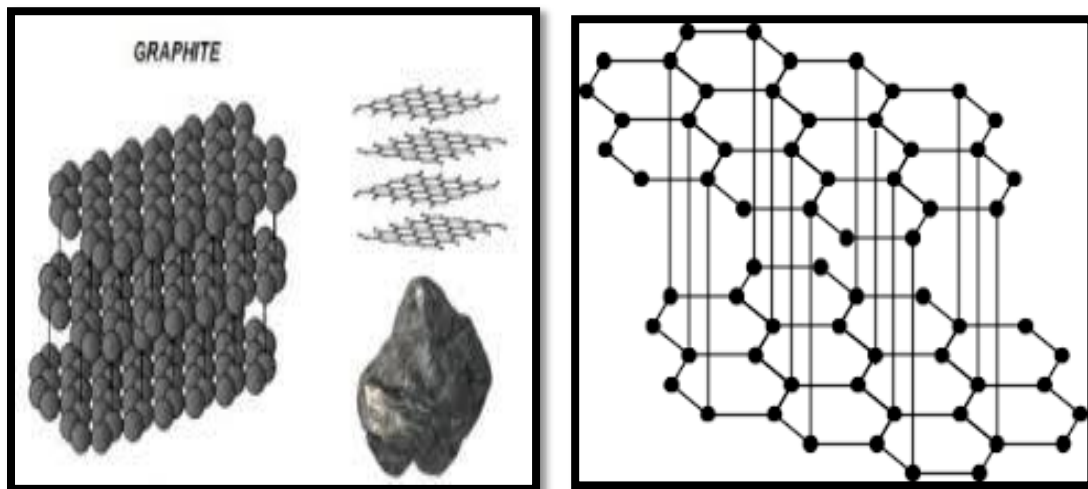
Les molécules C<sub>60</sub> furent premièrement créées par vaporisation laser d'une cible de graphite à basse pression. L'idée fut de prendre une forme proche de C<sub>60</sub> : le graphite ; de le passer à l'état gazeux donc de séparer les feuillets et de retirer les interactions de Van Der Waals et ensuite de faire passer ces vapeurs dans et à la suite de ces opérations se formaient les molécules de C<sub>60</sub>, il existe aussi le C<sub>70</sub> ou encore le C<sub>80</sub>.

En 1991 un chercheur japonais spécialisé en microscopie : Sumio Iijima synthétise des fullerènes par arc électrique et lors de son analyse, observe par microscope électronique en transition un produit dur, noir et filamenteux. Il s'agissait de tubes à parois multiples qu'ils ont baptisés les nanotubes de carbone puis deux ans plus tard Sumio Iijima et Donald Berthune créèrent les nanotubes de carbone à mono-paroi (mono couche) produit par arc électrique en y ajoutant des particules métallique catalytique.

## I.4 .Les formes traditionnelles du carbone :

### I.4.1 .Le graphite :

Le graphite est un solide noir de structure hexagonale comme représenté sur la (Figure I.4) Les plans, dits plans graphènes, sont empilés suivant un mode ABAB, avec une distance entre plans de 3,35 Å. Ces plans n'interagissent entre eux que par des forces van der Waals attractives.



**Figure. I.4-** Structure de graphite.

Comme ces forces sont relativement faibles, les plans graphènes peuvent glisser les uns sur les autres. A l'intérieur d'un plan la longueur de la liaison C-C est de 1,415 Å.

Le graphite peut être disponible naturellement ou synthétisé. Le graphite synthétique est fabriqué à partir de précurseurs organiques. Le précurseur est d'abord soumis à un processus de carbonisation, consistant en un chauffage progressif sous atmosphère inerte jusqu'à atteindre des températures de près de 1300°C. A ce stade, il subsiste du carbone amorphe et du graphite polycristallin. Un traitement thermique à 2500°C permet ensuite une graphitisation de ce carbone pour donner le graphite.

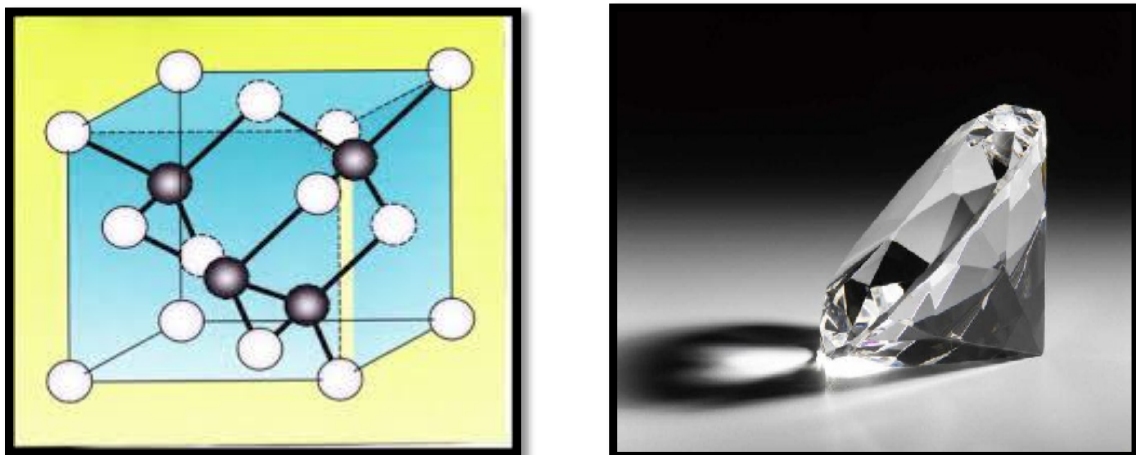
Le graphite est un bon conducteur. Tous les carbones sont hybridés  $sp^2$ , autorisant ainsi une délocalisation des électrons  $\pi$  et la conduction électrique au sein d'un plan. Bien qu'il n'y ait pas de gap dans sa structure de bandes (la bande de conduction recouvre la bande de valence de 36 meV), le graphite ne conduit pas aussi bien que les métaux à cause de sa faible

densité de porteurs de charges. Il s'agit donc d'un conducteur non-métallique, parfois appelé aussi semi-métal.

Le graphite peut également exister en symétrie rhomboédrique (empilement ABCABC). Cette forme de graphite est instable par rapport au graphite hexagonal, qu'elle peut donner après traitement thermique à 1300°C. Elle n'est jamais seule mais coexiste avec la forme hexagonale, que ce soit dans le graphite naturel ou synthétique.

#### I.4.2 Le diamant :

Le diamant est la forme allotropique ne comportant que carbonnes  $sp^3$ . Il consiste en des atomes liés comme indiqués sur la (figure. I.2). Les liaisons C—C ont pour longueur 1,514 Å. Le diamant est thermodynamiquement instable par rapport au graphite (la différence d'enthalpies libres est de 2,88 KJ.mol<sup>-1</sup>), mais la transformation diamant - graphite est extrêmement lente en conditions standards. Il y a principalement trois sortes de diamant : naturel, synthétique et fabriqué par CVD.



**Figure I.5 :** Structure de diamant.

Comme le graphite, le diamant possède également une autre forme cristalline métastable : il s'agit d'une forme hexagonale appelée lonsdaléite. Notons que le diamant est beaucoup plus dense que le graphite (3,15 contre 2,22) <sup>[Marcoux 2002]</sup>.

Le diamant est le matériau de dureté la plus élevée et a trouvé de nombreuses applications en tant qu'abrasif haute performance. Il possède la plus haute conductivité thermique connue parmi les solides à température ambiante. C'est un excellent semi-conducteur lorsque son réseau est dopé avec de faibles quantités de lithium, bore, azote ou phosphore. Il a enfin un

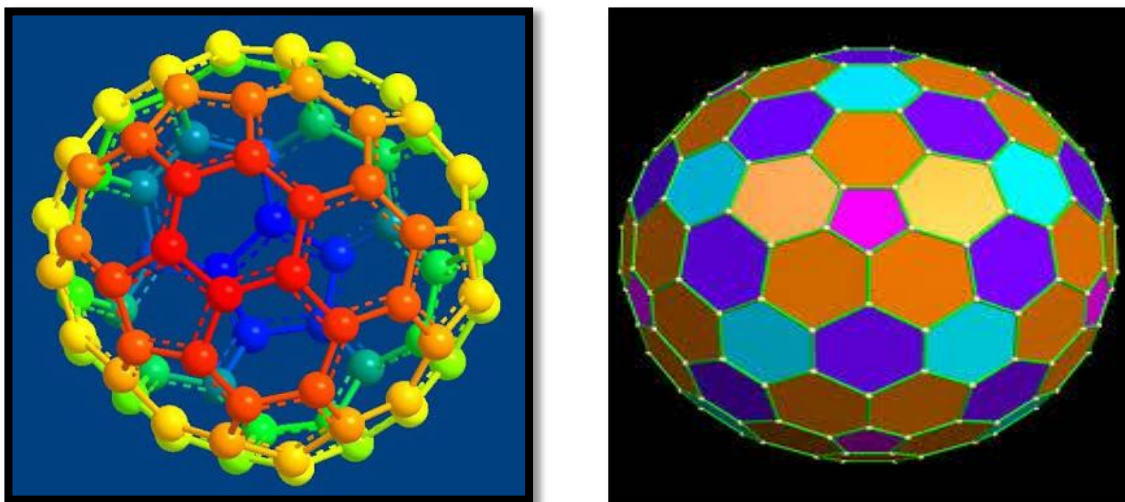
haut indice de réfraction et transmet la lumière depuis l'infrarouge lointain jusqu'à l'ultraviolet [Marcoux 2002].

## I.4.2 Les nouvelles formes du carbone :

### I.4.2.1 Les fullerènes

Un fullerène est une molécule composée de carbone pouvant prendre une forme géométrique rappelant celle d'une sphère, d'un ellipsoïde, d'un tube (appelé nanotube) ou d'un anneau. Les fullerènes sont similaires au graphite, composé de feuilles d'anneaux hexagonaux liés, mais contenant des anneaux pentagonaux et parfois heptagonaux, ce qui empêche la feuille d'être plate. Les fullerènes sont la troisième forme connue du carbone.

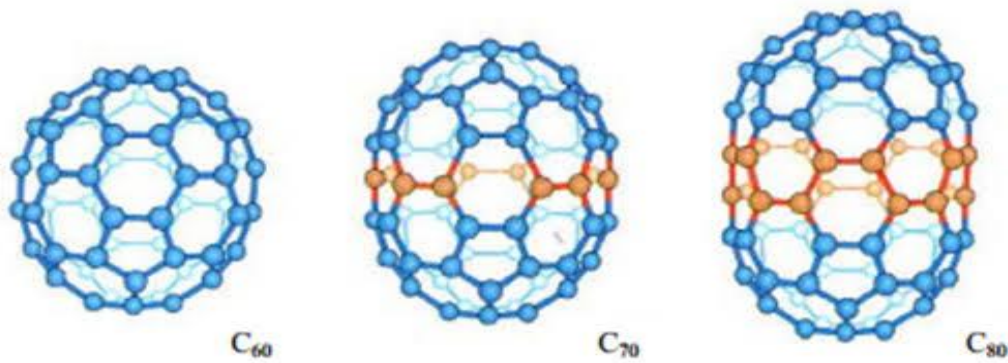
Les fullerènes ont été découverts en 1985 par Harold Kroto, Robert Curl et Richard Smalley, ce qui leur valut le prix Nobel de chimie en 1996.



**Figure I.6** : Représentation schématique de la structure d'une molécule de  $C_{60}$ .

Le premier fullerène découvert est le  $C_{60}$ , il se compose de 12 pentagones et de 20 hexagones. Chaque sommet correspondant à un atome de carbone et chaque côté à une liaison covalente. Il a une structure identique au dôme géodésique ou à un ballon de football. Pour cette raison, il est appelé « buckminsterfullerène » (En hommage à l'architecte Buckminster Fuller qui a conçu le dôme géodésique) ou « footballène ».

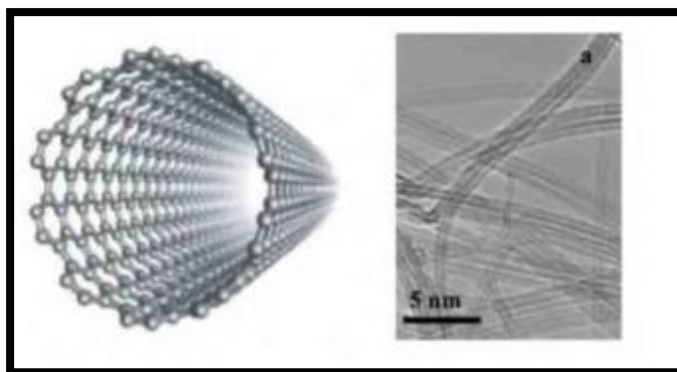




**Figure I.7 :** Le fullerène C60 possède 60 atomes de carbones et le C76 possède 16 atomes de carbone supplémentaires.

#### I.4.2.2 .Les nanotubes de carbones monoparois :

Les SWNT sont structurellement les nanotubes de carbone les plus simples puis qu'ils ne possèdent qu'un plan de graphène enroulé sur lui même pour former un cylindre unique. Les extrémités sont généralement fermées par deux dômes semblables à des demi-fullerènes bien que la question de la terminaison des SWNT reste ouverte. Le diamètre d'un nanotube monoparois peut varier mais est en général compris entre 1 et 2nm, la longueur est encore plus variable (100nm→quelques millimètres) et toujours bien supérieur au diamètre ce qui fait des nanotubes de carbone des objets quasi unidimensionnel. Les nanotubes monoparois se différencient par ce qu'on appelle la chiralité, qui est la façon dont le feuillet de graphène est enroulé autour de son axe (Figure I.8). La chiralité est très importante, en particulier pour les électroniciens, car elle définit les propriétés physico-chimique du nanotube et tout particulièrement les propriétés électriques.

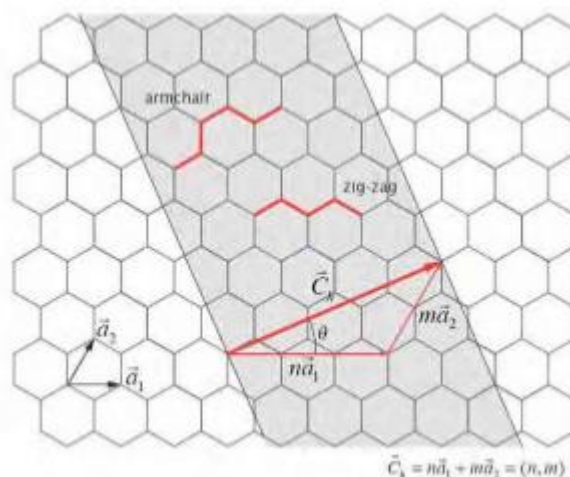


**Figure I.8 :** Représentation graphique d'un SWNT (gauche) et image de microscope électronique à transmission de plusieurs SWNT (droite).

C'est ainsi qu'on peut classer par chiralité des nanotubes conducteurs et d'autres semi-conducteurs. Cette définition du nanotube monoparoi s'applique évidemment à un nanotube isolé or les techniques de synthèse actuelles ne permettent généralement pas d'obtenir des nanotubes isolés, ils se présentent plutôt sous la forme de faisceaux (ou fagots) de nanotubes monoparois (Fig. I.10).

### I.4.2.3 Les nanotubes de carbone multiparois :

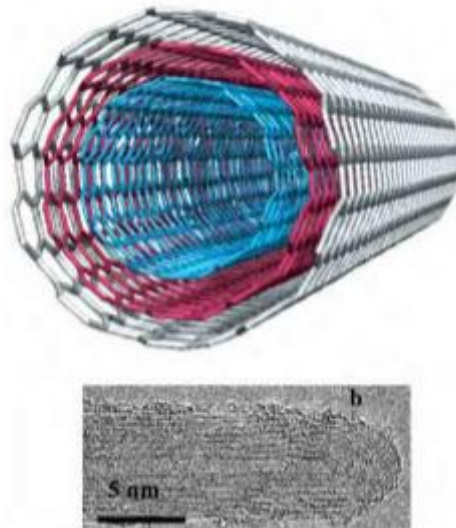
Les nanotubes multiparois sont constitués d'un arrangement concentrique de feuilles de graphène, repliées sur elles-mêmes de manière à former des cylindres (Fig. I.11). Cette structure est communément appelée poupée russe, par analogie au jeu de poupées qui s'emboîtent les unes dans les autres. Le diamètre du plus petit tube interne détermine la taille du canal central du nanotube. Le diamètre interne d'un nanotube multiparoi est de l'ordre de deux nanomètres, tandis que le diamètre externe peut atteindre une centaine de nanomètres. La façon dont les différentes couches graphitiques des nanotubes multiparois s'empilent est a priori aléatoire ce qui ne permet pas de les classer comme les nanotubes monoparois. La distance moyenne inter-feuillets est de 0,344 nm, ce qui rapproche sa structure de celle du graphite. La structure du nanotube multiparoi concentrique décrit précédemment est la plus communément admise, mais ce n'est pas la seule structure possible. Ainsi, certaines études expérimentales laissent envisager que les nanotubes multiparois pourraient être constitués d'une seule feuille de graphène enroulée sur elle-même à la façon d'un rouleau de parchemin.



**Figure I.9 :** Représentation schématique de la structure d'une molécule de  $C_{60}$  Structure d'un plan de graphène en deux dimensions –le réseau hexagonal est décrit à partir des deux vecteurs de base  $\vec{a}_1$  et  $\vec{a}_2$ . Le vecteur  $\vec{C}_h$  est appelé vecteur chiral, c'est une combinaison linéaire des deux vecteurs de base. Le couple  $(n, m)$  définit entièrement la structure de nanotube.



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



**Figure I.11** : Représentation graphique d'un MWNT(en haut) et image de microscope électronique à transmission d'un MWNT(en bas).

D'autres études suggèrent, surtout dans le cas des gros nanotubes, que les deux types de structure coexistent au sein du tube multiparois, Ces nanotubes multi-parois sont constitués d'un arrangement concentrique de feuilles de graphène, repliées sur elles-mêmes de manière à former des cylindres. Cette structure est appelée communément poupée russe, par analogie avec le jeu de poupées qui s'emboîtent les unes dans les autres. Le diamètre interne d'un nanotube multiparois est de l'ordre de deux nanomètres, tandis que le diamètre externe est de l'ordre d'une vingtaine de nanomètres. Cependant, les diamètres des nanotubes multifeuillets peuvent aller jusqu'à la centaine de nanomètres de diamètre.

## I.5 .Méthode de synthèse :

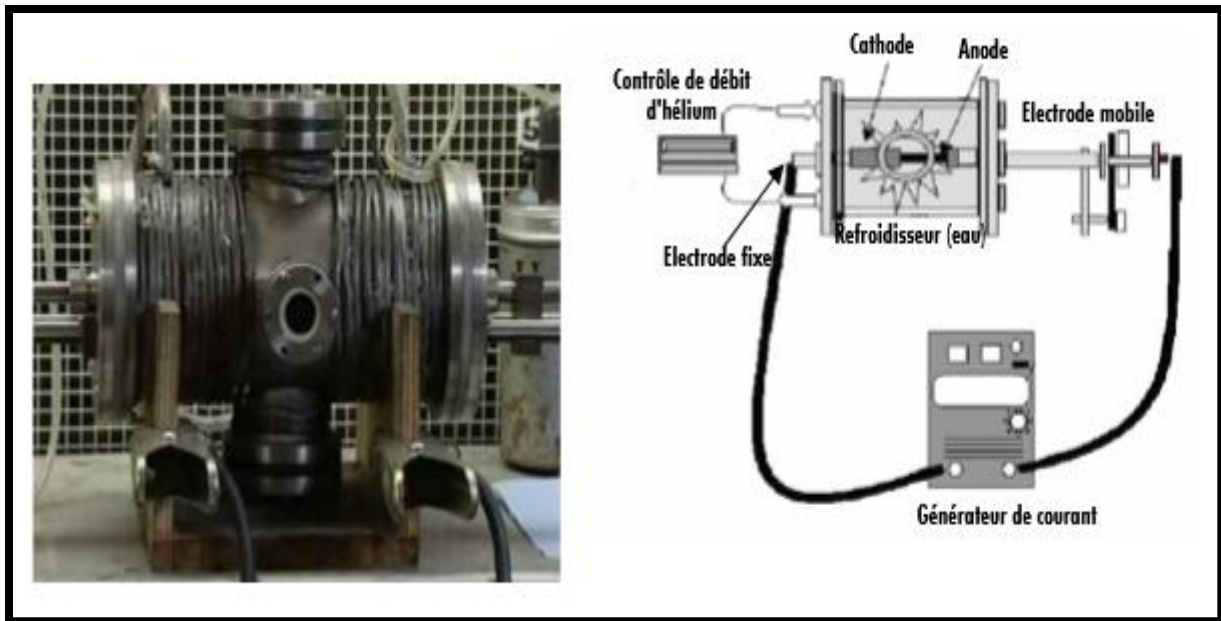
### I.5.1 .Synthèses par arc électrique :

Son principe est basé sur la création d'une décharge entre deux électrodes de graphite sous atmosphère inerte. Les hautes températures engendrées entre ces électrodes durant le processus entraînent la sublimation du graphite. En creusant un trou dans l'anode en son centre, on peut y introduire un mélange de métaux finement divisés et de poudre de graphite.

Un grand nombre de paramètres tels que la nature des catalyseurs et leurs concentrations, la pression et la nature de l'atmosphère inerte, le courant ou encore la géométrie du réacteur interviennent lors de la production.

Dans ce montage l'arc est généré entre deux électrodes dans un réacteur sous hélium (660 mbar). La cathode est un bâton de graphite (6 mm de diamètre, 100 mm de long). Dans cette dernière un trou (3,5 mm de diamètre, 40 mm de profondeur) est rempli d'un mélange de poudres de catalyseur et de graphite, de composition molaire 4,2

Le courant passant entre électrodes lors des décharges est de 100 A .Une différence de potentiel de 30 V est maintenue en gardant constante la distance entre les deux électrodes ( $\approx 3$  mm). En effet, l'anode se « consume » au cours du temps. La température moyenne du plasma créé dans la région entre les deux électrodes est de l'ordre de 4 000 K. La durée typique d'une synthèse est de 2 à 10 minutes (pour une masse totale de carbone de 2 g), à l'issue desquelles 4 types de produits, suivant leur localisation dans le réacteur, peuvent être récupérés. C'est la collerette ( $\approx 20$  % de la masse totale), récupérée autour de l'anode, qui est le produit le plus riche en SWNTs. Les nanotubes ont des diamètres autour de 1,4 nm et s'organisent en fagots d'une vingtaine d'unités.



**Figure I.12** : Schéma d'un réacteur de synthèse de nanotubes de carbone par l'arc électrique.

### I.5.2 .Ablation laser :

La technique de synthèse par ablation laser est la méthode qui a permis de découvrir les fullerènes [ Kroto et Smalley 1985 ]. Cette technique repose sur l'évaporation d'un disque de graphite par irradiation laser, la cible étant placée dans un four à (1200 °C) [Thess 1996]. Le laser employé est un laser Nd-YAG impulsif nanoseconde.

Sous l'effet de l'irradiation, la température de la cible atteint localement (4000 K). Pour assurer une sublimation homogène, la cible est en rotation à l'intérieur de l'enceinte, afin que le faisceau laser balaye sa surface. Deux impulsions lasers successives sont employées pour améliorer le rendement de synthèse. La première impulsion utilise l'harmonique du Nd-YAG (532 nm), tandis que la seconde utilise le fondamental (1064 nm). La seconde impulsion permet d'augmenter la dissociation des agrégats de carbone formés par la première impulsion. Un flux de gaz inerte (Ar) permet d'évacuer les produits formés, qui sont récoltés sur un collecteur en cuivre refroidi à l'eau. Comme dans le cas de la synthèse par arc électrique, il est nécessaire d'utiliser un catalyseur métallique mélangé à la cible en graphite pour former des nanotubes monofeuillets.

Les nanotubes commerciaux (Tubes@Rice) sont synthétisés par une méthode d'ablation laser qui présente la particularité d'utiliser deux faisceaux lasers [Rinzler 1998], [Smalley 1997]. Les deux lasers pulsés sont synchronisés de manière à ce que l'impulsion du second laser soit absorbée par les vapeurs créées par le premier laser. Ceci minimise la formation de sous-

produits en brisant les particules de taille importante arrachées à la première impulsion, ce qui augmente d'autant la quantité de carbone utilisable pour la production des nanotubes. Un tube de quartz de 4" de diamètre interne est placé au centre d'un four à (1100°C).

Il contient une cible cylindrique de graphite de longueur et de diamètre, avec catalyseurs (Ni/Co) (composition molaire : (1 % Co / 1 % Ni / 98 % C)). Cette cible tourne sur elle-même et les impulsions lasers la balayent verticalement, de manière à avoir une érosion homogène. Deux lasers pulsés (30 Hz, 1064 nm) fournissent des impulsions de (930 mJ), séparées l'une de l'autre de 40 ns.

Avec en outre un débit d'argon de (750 sccm) (sous une pression de 500 Torr), le système est capable dans ces conditions de produire en 48 heures (20 g) de matériau brut, contenant (40 à 50 %) en volume de nanotubes monocouches.

Le constructeur assure une distribution relativement étroite de diamètres autour de (1,2 nm), avec un mélange de différentes chiralités. Les longueurs, quant à elles, sont pour la plupart comprises entre (0,2 et 2  $\mu\text{m}$ ) [Marcoux 2002].



**Figure I.13 :** Schéma de l'appareillage d'ablation laser.

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. Les rendements sont très élevés, (70% à 90%) de la masse de graphite de départ est convertie en nanotubes. Un autre avantage est qu'elle permet aujourd'hui un contrôle de la distribution en diamètre avec une précision de l'ordre de (5%) [Jost 1999].

L'un des gros inconvénients de cette méthode est qu'elle nécessite, pour l'instant, une purification du produit brut afin de disposer d'échantillons ne contenant que des nanotubes de carbone.

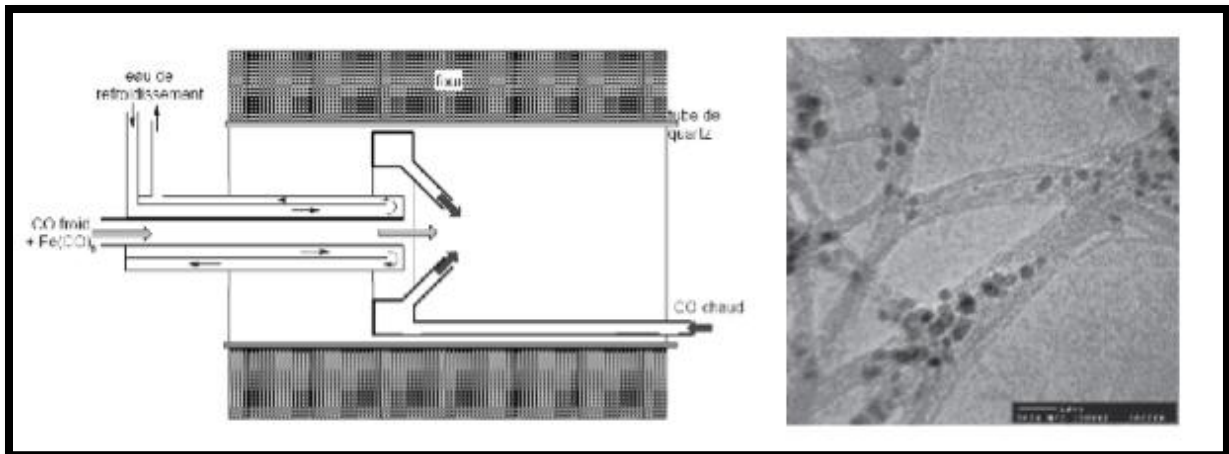
En effet, la suie issue de la synthèse ne contient pas seulement de nanotubes de carbone mono-paroi, mais aussi du carbone amorphe, des restes de catalyseurs et éventuellement des fullerènes. Les méthodes de purification les plus utilisées sont toutes à base de traitements acides et engendrent des défauts dans les nanotubes. Le travail actuel est encore et toujours d'améliorer le contrôle de la distribution en diamètre et d'obtenir un produit brut plus "propre".

### I.5. 3. Décomposition catalytique (HiPCO):

Le procédé (HiPCO) (High Pressure dissociation of CO) a été développé par le groupe de R. Smalley. 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 ( $1200^\circ\text{C}$ ).

L'originalité du procédé tient au fait que le catalyseur, nécessaire à la croissance des tubes monofeuillets, est formé in situ par la décomposition du gaz précurseur. De surcroît, le monoxyde de carbone utilisé comme source de carbone pour la croissance des tubes ne se pyrolyse pas à ( $1200^\circ\text{C}$ ), ce qui permet d'obtenir des nanotubes de carbone monofeuillets. [Izard 2004].

L'avantage de cette méthode est de permettre la production d'échantillons de nanotubes, a priori sans carbone amorphe. Les seules "impuretés" dans le produit de synthèse sont les particules de catalyseurs métalliques (fig. I.14). D'autre part, cette méthode permet de produire des nanotubes dans des quantités comparables à celles obtenues par la méthode d'ablation laser. D'après les auteurs elle permettra certainement de pouvoir produire des nanotubes par kilogramme [Nikolaïev 1999]... De plus, cette méthode permet d'obtenir des nanotubes avec un diamètre moyen plus petit de l'ordre de (0,7 nm). D'ailleurs, une société commerciale (Carbone Nanotech Inc [web 1]) propose des nanotubes synthétisés par cette technique. [Izard 2004]



**Figure I.14** : Schéma de la production de nanotubes par méthodes HiPCO <sup>[Marcoux 2002]</sup>. A droite : Image TEM de nanotube (HiPCO). <sup>[Nikolaiev 1999]</sup>.

#### I.5. 4. Les synthèses par décomposition chimique en phase vapeur :

La décomposition chimique en phase vapeur (CVD) consiste à décomposer des précurseurs carbonés (hydrocarbures par exemple) sur des particules catalytiques, à des températures variant entre 800 et 1200°C. Ce procédé conduit à l'obtention de SWNTs et MWNTs. Selon les conditions expérimentales, il est toutefois possible de ne produire qu'un seul des deux types de nanotubes. Il est même également possible d'obtenir des nanotubes doubles ou triples parois. Un des avantages du procédé CVD réside dans la possibilité d'un apport continu en molécules précurseurs, ce qui autorise des productions de nanotubes à grande échelle. Une des variantes de ce genre de procédé de synthèse est le procédé HiPCO (High Pressure CO (carbone monoxide)).

Il consiste à décomposer un précurseur carbonyle ( $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ) dans un flux de monoxyde de carbone à des pressions pouvant atteindre 10 atm et des températures comprises entre 800 et 1200°C. En se décomposant, le précurseur forme des particules de fer à partir desquelles des faisceaux de SWNTs croissent. Cette méthode a comme avantage de produire une suie exempte d'impuretés carbonées et dans laquelle les particules catalytiques (fer) peuvent être relativement facilement éliminées <sup>[Chiang]</sup>.

Les mécanismes de synthèse impliqués sont complexes et parfois encore mal compris. Il faut toutefois noter que les nombreuses études à ce sujet apportent une contribution significative à la production des nanotubes. Notamment au niveau des rendements de fabrication. De grandes marges de progression sont encore accessibles en ce qui concerne la



qualité des nanotubes, notamment pour avoir des nanotubes avec moins de défauts ou plus anisotropes.

### **I.6 .Purification des nanotubes de carbone :**

En fin de synthèse, les nanotubes de carbone contiennent des impuretés telles que des particules catalytiques (dans notre cas du fer), des particules de substrats (alumine ...) et du carbone amorphe. Trois principales méthodes de purification existent : la séparation physique, la voie chimique (souvent couplées) et la dégradation thermique.

La voie chimique, très largement utilisée notamment dans ce travail, consiste à éliminer les impuretés en présence d'acide chlorhydrique (HCL) [Zou, Tohji], L'acide nitrique (HNO<sub>3</sub>) [Dujardin] ou même des mélanges d'acide nitrique et d'acide sulfurique (H<sub>2</sub> SO<sub>4</sub>) [Liu 2004]. Cette étape est particulièrement efficace pour éliminer les impuretés mais elle peut engendrer la formation de défauts à la surface des nanotubes [Monthieux 2001]. Pour purifier les nanotubes de carbone fournis par Arkema, nous utilisons un protocole classique de purification à l'aide sulfurique en milieu aqueux pour éliminer les substrats de la poudre contenant les MWNT<sub>S</sub>. À l'issue de la purification et des lavages successifs, les MWNT<sub>S</sub> sont laissés en milieu aqueux à \*~10wt% afin d'éviter une réaggrégation et une compaction difficilement réversibles des nanotubes de carbone pendant un éventuel séchage. Nous appelons ces mélanges des « pulpes » de nanotubes de carbone. Il est aussi possible de les lyophiliser pour limiter leur compaction [Maugey].

### **I.7 .Les propriétés des nanotubes de carbone :**

#### **I.7.1.Propriétés mécaniques :**

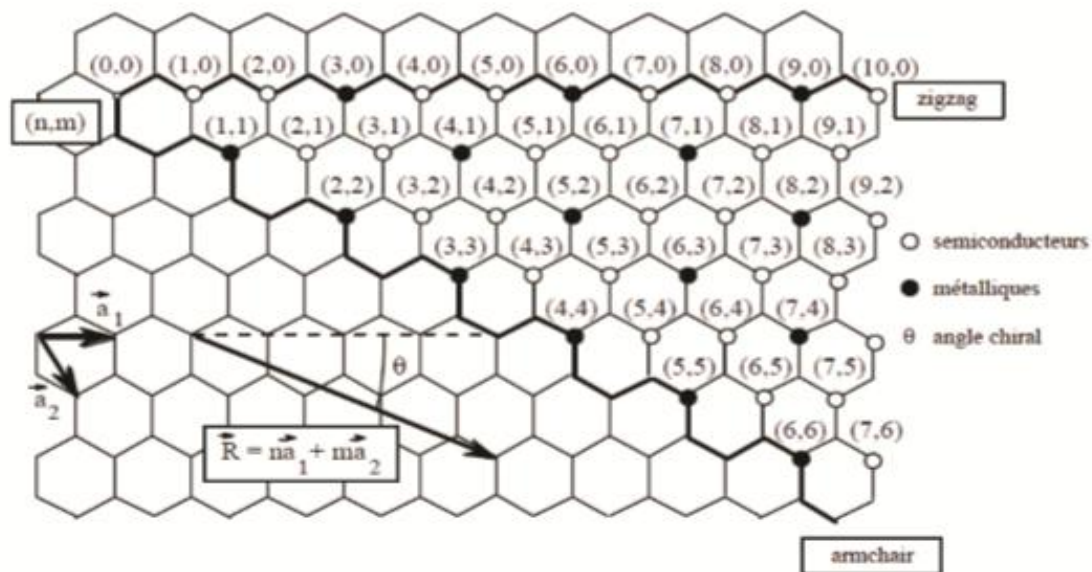
Les nanotubes de carbone sont également reconnus pour présenter d'intéressantes propriétés mécaniques au point que de nombreuses études théoriques et expérimentales ont vu le jour. Ils sont nettement plus résistants que l'acier grâce à leur géométrie hexagonale qui permet une répartition uniforme des contraintes et des déformations. Ils ont aussi une forte rigidité en raison de la solidité de la liaison C-C (sp<sup>2</sup>) et une grande résistance à la rupture soulignée par l'absence de défauts étendus. Ils deviennent le genre de matériaux incontournables pour des études plus poussées. Ces dernières ont mesuré pour un MWNT un module d'Young 1,4 fois supérieur à une fibre de carbone [Sinnott 199]. Des mesures expérimentales ont été réalisées, notamment par microscopie à force atomique [wong 1997]

conduisant à un module de Yong moyen d'environ 1,28 TPa, indépendamment du diamètre des tubes.

Les nanotubes tout en étant rigide, gardent une bonne flexibilité. En effet, il à été observé directement par HRTEM que sous une certaine contrainte ils possèdent la faculté de se courber [Falvo 1997]. Cette flexibilité est d'autant plus étonnante qu'elle est réversible jusqu'à un certain angle critique qui peut atteindre les (+- 110) pour un SWNT [Iijima 1996].

### I.7.2 .Propriétés électriques

Les différentes études réalisées sur les nanotubes de carbone montrent que les tubes armchair sont conducteurs électrique (type métallique). Il en est de même pour les tubes zigzag pour les quels l'indice n est un multiple de 3. Plus généralement tous les tubes pour lesquels  $\frac{m+2n}{3}$  prend une valeur entière sont des conducteurs avec un très faible gap). Si cette formule ne donne pas un entier alors le nanotube de carbone est semi-conducteur (figure.I.15).



**Figure I.15 :** Propriétés électriques des nanotubes de carbone monocouches en fonction de leurs indices de chiralité  $(n, m)$ .

Les différentes études théoriques sur la conductivité électrique des nanotubes de carbone ont été validées par des approches expérimentales (valeurs pouvant aller de  $1,5 \cdot 10^4$  à  $2,10^7$  s.m<sup>1</sup>).

La principale difficulté résidant dans le fait qu'il est très difficile d'effectuer ce type de mesure sur un nanotube unique (de la même façon que pour une caractéristique du

comportement mécanique). Ont utilisé une réalisé cette mesure par microscopie à effet tunnel (STM) et par spectroscopies à base de nanotube de carbone.

Des approches théorique prédisent une densité de courant électrique de  $4.10^9 \text{ A.cm}^{-2}$  pour un nanotube de type SWNT métallique, c'est-à-dire supérieure à celle du cuivre de près de trois ordres de grandeur. Wei et al ont vérifié expérimentalement les valeurs des densités de courant dans les nanotubes de carbones de carbone ainsi que l'influence du temps et de température sur ce paramètre. Il apparaît qu'aucun changement majeur n'est relevé à ce niveau après deux semaines à  $250^\circ\text{C}$  ce qui en fait d'excellents candidats pour les applications électroniques et notamment pour des propriétés d'émetteurs d'électrons. En effet, leur grand facteur de forme va leur conférer, sous champ électrique, un fort effet de pointe. Ainsi, avec des tensions relativement faibles, de très grands champs électriques sont générés à leur extrémité. Ces champs vont arracher des électrons à la matière pour les émettre vers l'extérieur.

### **I.7.3 .Propriétés thermique :**

La conductivité thermique d'un matériau résulte de l'échange de phonons (générés par vibrations moléculaires) et du déplacement d'électrons dans le matériau. Dans le cas des NTCs, c'est le déplacement d'électrons qui est le principal responsable de la conductivité thermique. Comme dans le cas de la conductivité électrique, la conductivité thermique des NTCs est linéaire et elle est liée à la courbure des NTCs. La chiralité est donc importante.

La conductivité thermique des NTCs (de  $3000$  à  $6600 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) est supérieure à celle du graphite ou du diamant, ce dernier étant connu pour être un excellent conducteur thermique (de  $1000$  à  $2600 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ).

### **I.7.4 .Propriétés optiques :**

Les propriétés optiques découlent directement de la structure de bande électronique des nanotubes. Le spectre optique est donc marqué par les différents pics caractéristiques des transitions électroniques entre les singularités de Van Hove <sup>[Aurilien 2007]</sup>.

### **I.8 .La production mondiale des nanotubes de carbone :**

Déjà présent sur le marché du carbone, l'américain Hypérion Catalysais fait figure d'acteur historique. Il produit des nanotubes de carbone multi-feuillet (Fibril) vendus uniquement en pré-mélanges dans des résines thermoplastiques à une teneur voisine de (15 à 20%). Il ne divulgue pas ses capacités de production mais évoque plusieurs tonnes par an. Il vient de

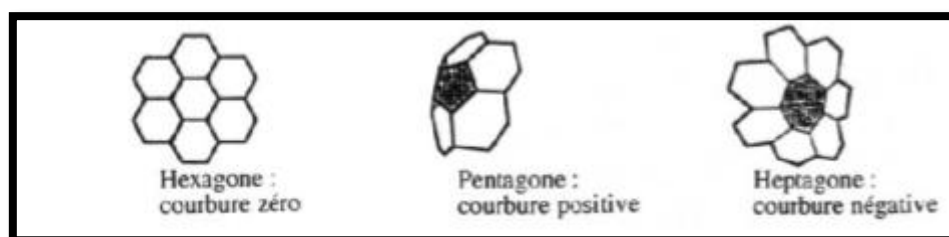
commercialiser des fluor polymères et des élastomères dans sa gamme très axée sur les propriétés de conductivité. En 2004, Thomas Swan (Grande-Bretagne) a lancé la production de nanotubes mono et multi-feuillets (Elicarb) pour des applications variées (composites, papier, stockage d'énergie, etc.). Fin 2005, Bayer (Allemagne) a franchi le stade commercial avec le lancement des Baytubes (nanotubes multi-feuillets). Sa capacité de production est voisine de 30 tonnes par an et devait doubler d'ici la fin de l'année 2007. Raymor (Canada) s'est, quant à lui, spécialisé dans la production de nanotubes monofeuillet avec une capacité de production d'environ 4 tonnes par an. Celle-ci devait tripler au cours de l'année 2007 et deux unités supplémentaires devraient être opérationnelles en 2008. Avec sa nouvelle unité de production d'une capacité de 10 tonnes par an inaugurée.

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

### I.9 .Défauts des nanotubes de carbone:

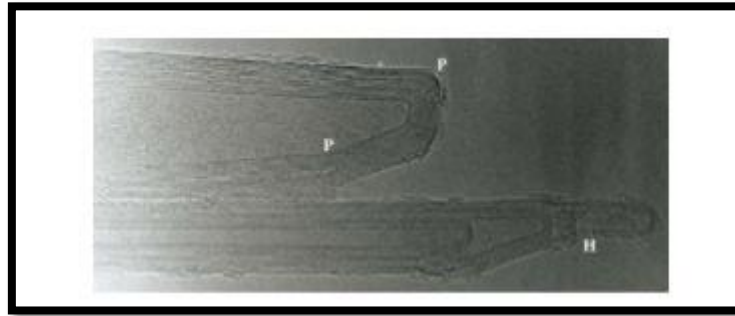
Du fait d'interactions van der Waals attractives entre parois, les nanotubes monocouches ont la plupart du temps tendance à s'agglomérer en faisceaux de nanotubes appelés fagots. Du fait de la présence de cycles non hexagonaux, il existe des défauts dans le réseau graphène constitutif d'une paroi, qu'il s'agisse d'un (MWNT) ou d'un (SWNT). Un pentagone introduit une courbure positive tandis qu'un heptagone conduira à une courbure négative (fig. I.16):

[Marcoux 2002]



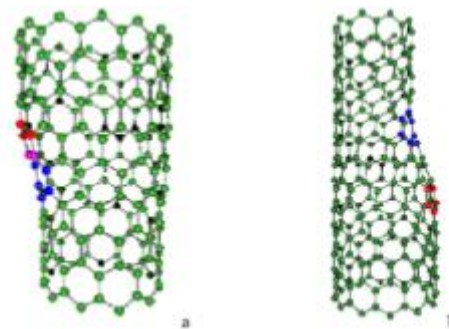
**Figure I.16:** Influence du type de cycle sur la courbure de la surface.

Sur la (fig. I.17) on peut voir l'influence des cycles non hexagonaux sur les feuillets de 2 nanotubes multicouches:



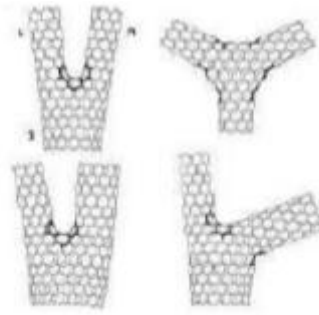
**Figure. I.17 :** Image MET des extrémités de deux nanotubes multicouches.

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 <sup>[Stones 1986]</sup>) peut provoquer une variation de diamètre et de chiralité le long du tube (fig. I.18).



**Figure I.18 :** Introduction d'une paire pentagone provoquant une variation de diamètre de chiralité : a- de (11,0) à (12,0) ; b- de (9,0) à (12,0).

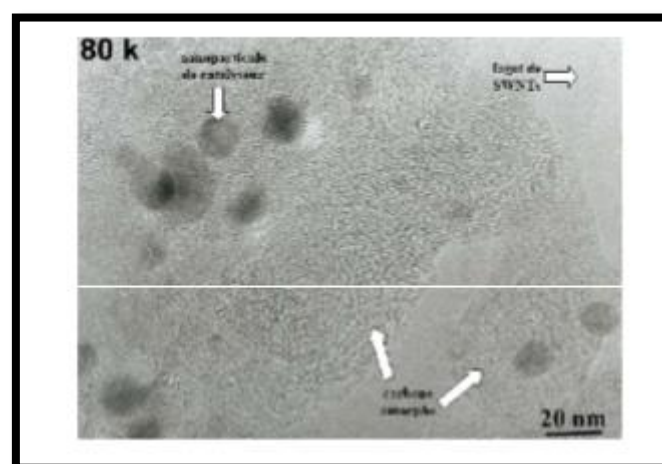
De telles combinaisons peuvent expliquer la forme torsadée de certains nanotubes multicouches produits par décomposition catalytique d'hydrocarbures. En introduisant ces défauts en plus grand nombre dans le réseau graphitique, il est possible d'imaginer une grande quantité de structures variées (jonctions en Y, en T, etc.) (Fig. I.19).



**Figure I.19 :** 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].

- ❖ 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).
- ❖ 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 (*fig. I.20*). Des molécules carbonées de faible masse peuvent également être présentes, comme du (C60) ou des hydrocarbures polyaromatiques [Marcoux 2002].



**Figure I.20 :** Image(MET) d'un échantillon de nanotubes (collerette brute produite par arc électrique). On peut distinguer, en plus des(SWNTs), des particules de catalyseur et deux formes de carbone amorphe.

### I.10 .Application des nanotubes de carbone :

Les nanotubes de carbone et Grâce à Leur dimension nanométrique et leurs propriétés spécifiques sont des matériaux très intéressants du point de vue des applications. De par leur très important facteur de forme, ils sont d'excellents émetteurs d'électrons sous faible champ. Cela intéresse particulièrement l'industrie des écrans plats. Ils peuvent stocker une quantité importante d'hydrogène et intéressent donc l'industrie des batteries. L'application la plus directe envisagée consiste à les utiliser comme additifs pour polymères (thermoplastiques, thermodurcissables et élastomères) [Houdyp 2006].

Les propriétés spécifiques des nanotubes de carbone peuvent ainsi être transposées dans des matrices, à condition d'assurer une bonne dispersion de l'additif dans le composite. Des matériaux composites haute performance ou des polymères conducteurs contenant des nanotubes peuvent ainsi être trouvant leurs applications dans l'automobile (peintures conductrices évitant l'emploi de solvants polaires), l'aéronautique (ailes d'avions, trains d'atterrissage des hélicoptères, etc.), Il existe d'ailleurs déjà des prototypes utilisés par des sportifs de haut niveau (cyclistes utilisant des vélos dont le cadre est un matériau composite contenant des nanotubes, joueurs de tennis utilisant des raquettes à base de nanotubes de carbone, joueurs de hockey utilisant des crosses dopées en nanotubes de carbone. . . ).

Ils peuvent aussi être utilisés comme une peinture anti-fouling enrichie en nanotubes de carbone [Bernard 2007].

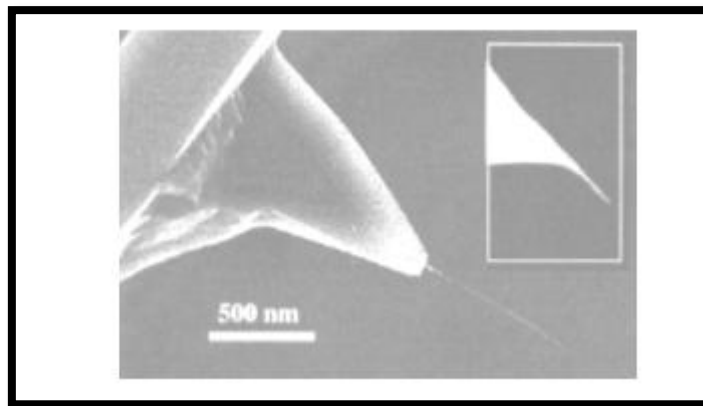
Nous verrons par la suite que leur rigidité, leur grande flexibilité et leur très faible diamètre les nanotubes de carbone sont utilisés comme pointes dans les microscopies à force atomique, de plus, sous forme de fibres macroscopiques [Bernard 2007].

#### I.10.1 .Pointes AFM:

La microscopie électronique projette une image en deux dimensions. Pour accéder à la troisième dimension, il faut utiliser les microscopies à effet tunnel et à force atomique. Le(NTC) semble être la structure idéale pour une utilisation comme pointe dans les microscopies à force atomique (AFM) et à effet tunnel (STM) (fig. I.21).

Son premier atout est son facteur de forme (longueur/rayon) souvent supérieur à 100, son diamètre peut même être comparable dans le cas de (SWNT) à de simples molécules. D'autre part, ses propriétés mécaniques lui confèrent une bonne stabilité et la possibilité de se

déformer élastiquement. Finalement, il peut être fonctionnalisé de manière covalente à son extrémité pour réaliser des mesures chimiques ou biochimiques [Gohier 2007].



**Figure I.21 :** NTC à l'extrémité d'une pointe [Gohier 2000]

Il existe plusieurs méthodes pour accrocher le (NTC) sur la pointe. Les premières réalisations ont été effectuées en « collant » sous un microscope optique un fagot de nanotube à l'aide d'un adhésif acrylique [Dai 1996]. Une autre approche consiste à appliquer un champ électrique entre la pointe et un substrat couvert de (NTC). Une dernière technique consiste à faire croître directement le nanotube sur la pointe par CVD [Hafner 1999].

Les images obtenues à l'aide d'un (NTC) en guise de pointe affichent une meilleure résolution qu'avec une pointe conventionnelle à base de silicium [Guo 2004], [Stevens 2000]. De plus, la durée de vie de ce type de pointe est plus importante. Notons qu'il s'agit d'une des premières réalisations à base de nanotube à être commercialisée [Gohier 2007].

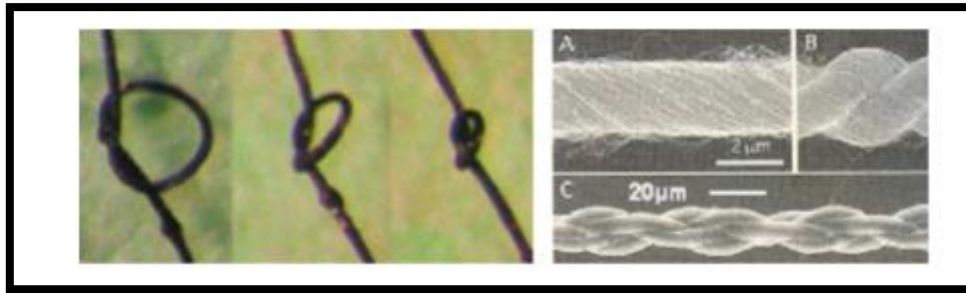
### **I.10.2 .Fibres à base de (NTC):**

La réalisation de fibres en (NTC) possédant des propriétés mécaniques se rapprochant au maximum de celle du (NTC) individuel intéresse au plus au point la communauté scientifique. Le premier défi dans ce domaine a été d'« assembler » les (NTC) sous forme de fibres macroscopiques. Une avancée majeure dans ce domaine a été effectuée en 2000 par Vigolo et al [Vigolo 2000] qui ont confectionné les premières fibres (d'un diamètre de 15 $\mu$ m) de (SWNT) alignés et intégrés dans une matrice polymère (fig I.22a).

Le procédé utilisé par Vigolo et al, a été amélioré depuis et a permis de fabriquer des fibres composites de 100 mètres de longueur [Dalton 2003]. Des fibres exclusivement constituées de (MWNT) ont aussi été réalisées. Pour ces dernières, la méthode consiste à « filer » des (NTC) orientés sur un substrat [Jiang 2002] ou bien directement les (NTC) produits pendant



une synthèse par CVD (Chemical Vapor Deposition) [Li 2004]. Des « tresses » en (NTC) peuvent ainsi être produites par ces méthodes (fig I.22b) [Zhang 2004].



**Figure I.22 :** Fibres composites à base de (SWNT) b. (A-C) Fibres et tresses à partir de (MWNT) [Zhang 2004].

Les valeurs restent cependant un ordre de grandeur inférieure aux valeurs mesurées sur des (NTC) individuels (4,2 GPa pour Kumar et al.) [Kumar 2002]. Les propriétés de conduction électrique sont néanmoins plus intéressantes pour les fibres constituées uniquement en (NTC). Ces fibres conductrices, possèdent une résistance cinq fois supérieure à celle de la soie d'araignée, cette résistance est une propriété recherchée dans les textiles de protection comme les casques, les gants, les vêtements, de manutention ou les gilets pare-balles [Gohier 2007].

### I.11 .Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons détaillé quelques exemples de méthode de synthèse des nanotubes de carbone on fait des classifications qui donne deux types de nanotubes de carbone (nanotubes monoparois et multiparois).

A travers ce chapitre, on comprend mieux pourquoi les nanotubes de carbone jouent un rôle de premier plan dans le domaine des nanosciences. Au vu de leurs dimensions et de leurs propriétés remarquables (mécanique, électriques, thermiques...), ces macromolécules semblent trouver leur utilité dans de vastes domaines d'applications.

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

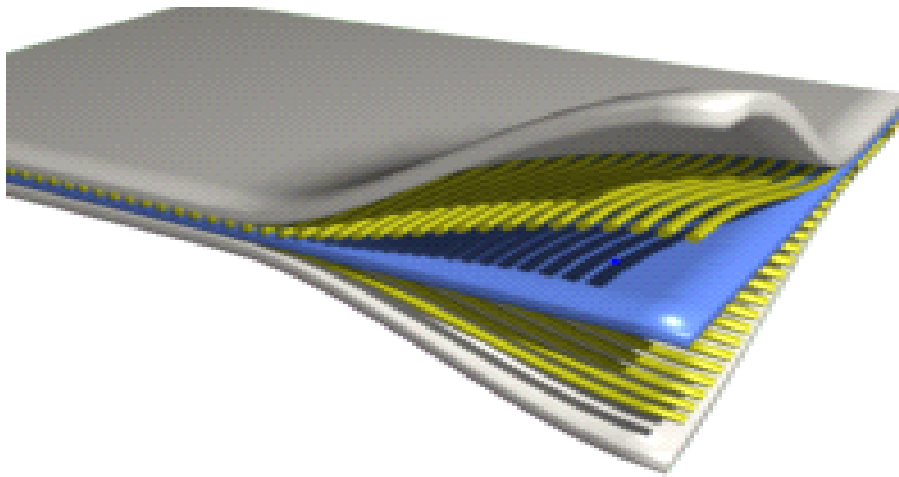
**II.1 Introduction :**

Un des objectifs de ce chapitre le développement de nouveaux matériaux est soumis aux besoins des utilisateurs (constructeurs). Ceux-ci veulent toujours des matériaux plus performants, plus économiques et qui durent plus longtemps. Les chercheurs sont le plus souvent amenés à optimiser les solutions déjà utilisées, mais dans certains cas, ils doivent complètement repenser le problème et envisager de "nouveaux matériaux". En effet, on ne découvre plus de nouveaux matériaux, mais on crée plutôt des nouvelles associations de matériaux. L'un des résultats de cette association est l'aboutissement à un matériau composite, qui fait le sujet de notre étude.

**II.2 Les matériaux composites :**

Un matériau composite est un assemblage d'au moins deux composants non miscibles (mais ayant une forte capacité de pénétration) dont les propriétés se complètent. Le nouveau matériau ainsi constitué, hétérogène, possède des propriétés que les composants seuls ne possèdent pas.

Ce phénomène, qui permet d'améliorer la qualité de la matière face à une certaine utilisation (légèreté, rigidité à un effort, etc.) explique l'utilisation croissante des matériaux composites dans différents secteurs industriels. Néanmoins, la description fine des composites reste complexe du point de vue mécanique de par la non-homogénéité du matériau.



**Figure II.1:**Exemple de matériau composite.

### **II.2.1 le renfort :**

Le renfort se présente généralement sous forme de fibres courtes ou longues. Celles-ci Possèdent une bonne résistance à la traction, mais une résistance à la compression faible. son rôle est d'assurer la fonction mécanique.

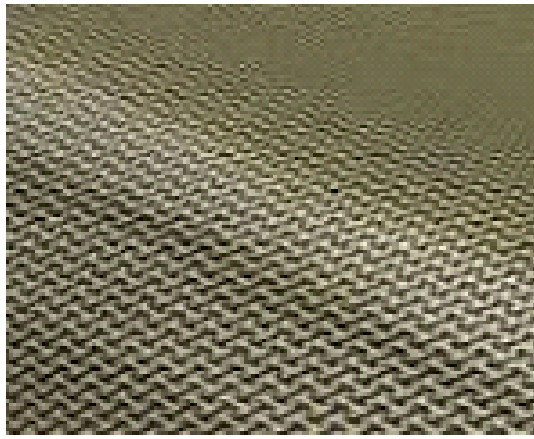
Les principaux types de renforts se distinguent par géométrie (particules, billes, fibres courtes, fibres longues), par leur disposition, notamment pour les 3D (feutres, nappe de mat 2D, nappes unidirectionnelles, tissages 2D, tissages 3D) ou par leur nature (minérale ou organique).

Le renfort peut être seul au sein d'un matrice (composite homogène) ou associé à un renfort de nature différente (composite hybride).

Ils existent plusieurs types de fibre tels que :

#### **II.2.1.1 Fibres de verre :**

La fibre de verre est un filament de verre. Par extension, les matériaux composites renforcés de cette fibre sont aussi appelés fibre de verre. Les fibres de verre, constituent avec Les verres creux, les verres plats et les verres cellulaires, les principales familles de verre<sup>1</sup>.



**Figure II.2** : fibre de verre

### II.2.1.2 : fibre de carbone :

Ensemble de fils très fins agglomérés, la fibre de carbone est une matière résistante, flexible et peu volumineuse. On l'utilise dans les véhicules, avions et hélicoptères, les équipements sportifs, les cannes à pêche...

Fibres est leur coefficient de dilataionthermique négatif ou quasi nul dans le sens de la Fibre, c'est-a-dire que les fibres se raccourcissent quant on les chauffe et s'allongent quand on les refroidit <sup>[Benyoucef2005]</sup>



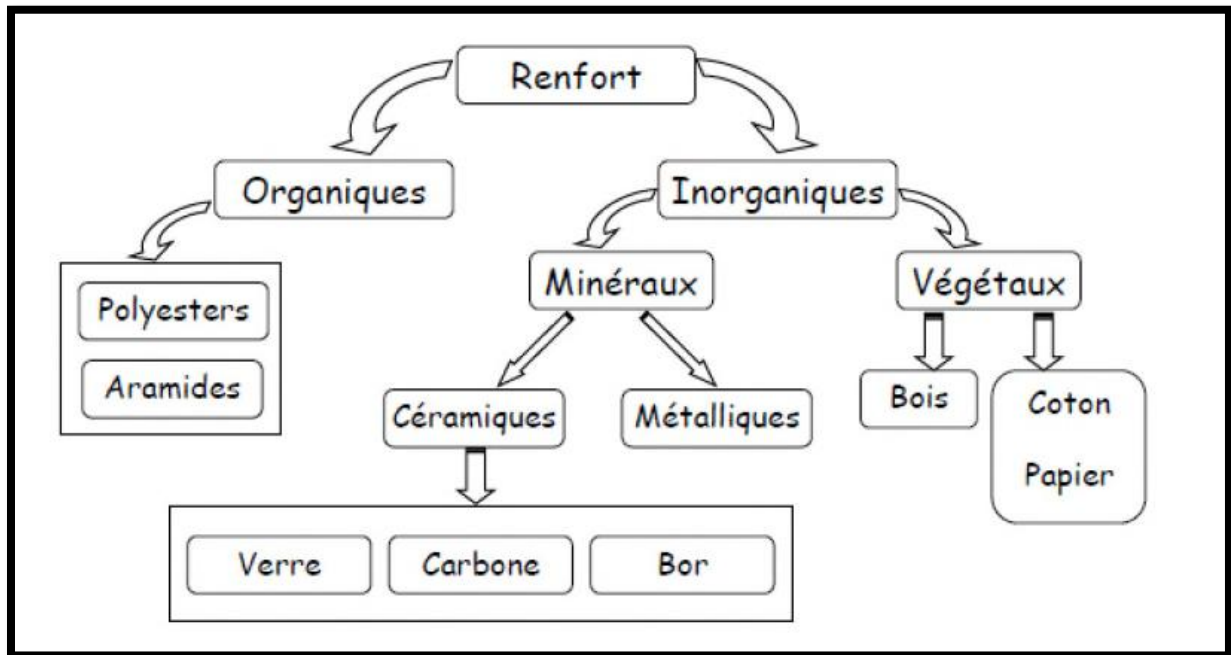
**Figure II.3** : fibre de carbone

### II.2.1.3 : fibre d'aramide :

Se dit de fibres et de fils synthétiques obtenus à partir de polyamides aromatiques ou de polyamide-imide. (Ces fibres conservent d'excellentes propriétés mécaniques à haute température. Elles peuvent se substituer aux fibres de verre et au métal et trouver leurs

applications dans les pneumatiques, les cordages, les gilets pare-balles, et les matériaux spéciaux destinés à l'industrie aérospatiale.

Les principes sont principalement utilisés pour la confection des composites, alors que les autres surtout dans la constitution des cordes, cordages et câbles. <sup>[Nodal 2001]</sup>

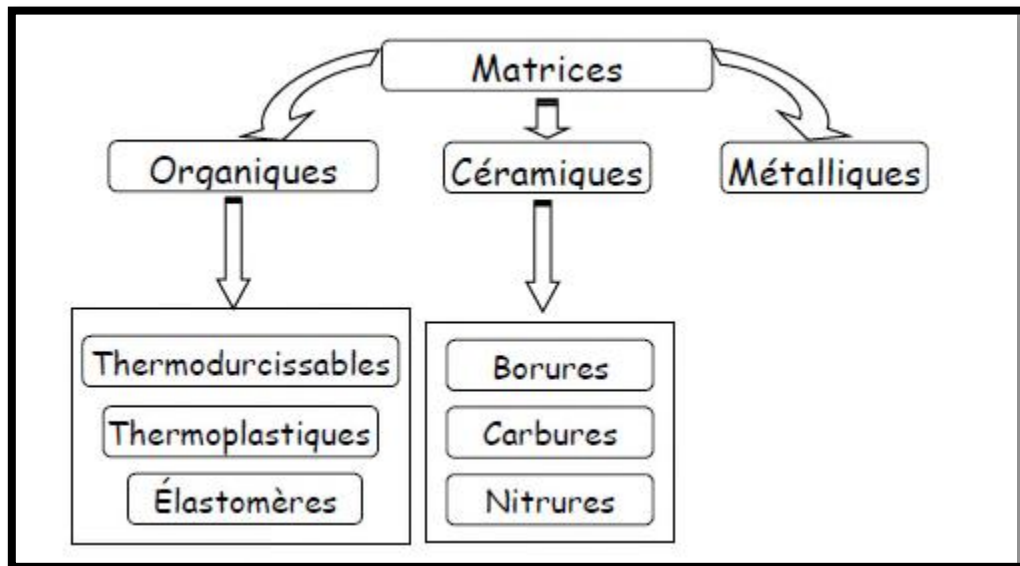


**Figure II.4 :** Principaux matériaux de renfort <sup>[Nodal 2001]</sup>

### II.2.2 : La matrice :

La matrice permet de lier les fibres du renfort fibreux entre elles, ainsi que de répartir les efforts (résistance à la compression ou à la flexion). La matrice est facilement déformable et assure la protection chimique des fibres. Généralement, c'est un polymère ou une résine organique.

On peut retrouver dans l'organigramme ci-dessous, les différentes familles de matrices :



**Figure II.5** : les différentes familles de matrice <sup>[kassimi2010/2011]</sup>

### II.2.2 1 : Les différentes familles de matrice :

Nous pouvons distinguer trois grandes familles de composites :

#### II.2.2 .1.1 Les composites à matrices métalliques(CMM) :

Les polymères métalliques ou les matrice métallique ont été développés à partir des années 1960-1965 en deux vagues successives. Des efforts importants de recherche ont été menés aux États-Unis et en France dans les années 60 autour d'un composite à matrice métallique. Ce composite métal-métal était pénalisé par le coût très élevé de la fibre. À cette date, les applications envisagées étaient exclusivement orientées vers l'aéronautique et l'espace. L'utilisation de matériaux composites à des températures supérieures à (300°C). Les plus employées sont les métaux légers et leurs alliages en particulier l'aluminium, le titane et le nickel. Voici quelques composites à matrices métalliques:

**Tableau. II.1** : les composites à matrice métallique. <sup>[Hassen 2010]</sup>

Symbole	Définition
CMAI	Composite à matrice aluminium
CMM	Composite à matrice métallique
CMMg	Composite à matrice magnésium
CMTi	Composite à matrice titane
PAN	Polyacrylonitrile
PCS	Polycarbosilane
PTCS	Polytitanocarbosilane

### II.2.2 .1.2 : Les composites à matrices organiques (CMO) :

Un matériau composite à matrice organique (CMO) est un matériau composite ; c'est d'ailleurs la famille la plus courante - il existe aussi les matériaux composites à matrice métallique (CMM) et les matériaux composites à matrice céramique (CMC).

### II.2.2 .1.3 : Les composites à matrices céramiques (CMC)

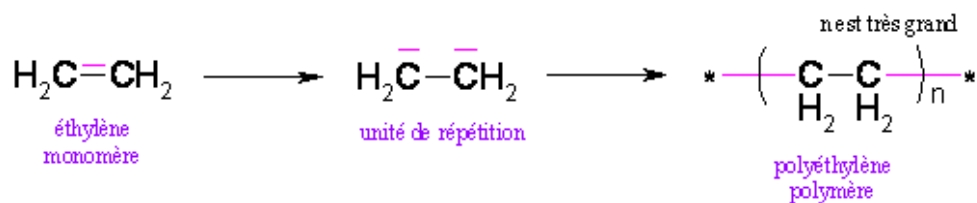
Les composites à matrice céramique ou CMC sont des matériaux composites faisant partie des céramiques techniques. Ils sont caractérisés par un ensemble de fibres céramiques incorporées dans une matrice également céramique. Fibres et matrice peuvent en principe être constituées de toutes les céramiques connues, en y incluant même le carbone.

Cet article décrit les composites actuellement disponibles industriellement, les principaux procédés de fabrication, les propriétés essentielles ainsi que quelques exemples de développements et d'applications fructueuses de ce groupe relativement récent de matériaux.

## II.3 Les polymères :

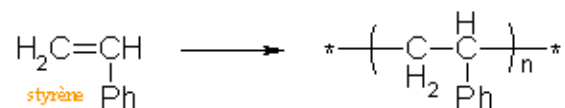
Un polymère est une macromolécule formée de l'enchaînement covalent d'un très grand nombre d'unités de répétition qui dérivent d'un ou de plusieurs monomères (qui sont également appelés motifs) et préparée à partir de molécules appelées monomère.

### Exemple :

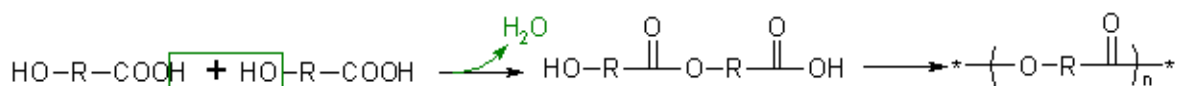


$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  est l'unité du polymère.

Tout monomère comporte au minimum deux sites réactifs. La polymérisation sur la double liaison du monomère correspond à l'ouverture de la double liaison.



Il n'y a pas que des doubles liaisons qui forment des polymères :



### II.3.1 Classification des polymères suivant les propriétés :

Cette classification est la plus utilisée car les propriétés physico-chimique d'un matériau sont en relation directe avec sa structure. Elles sont aussi déterminantes pour le choix d'une application industrielle. Il existe trois grandes familles de polymères : Polymères thermoplastiques, Polymères thermodurcissables et élastomères.

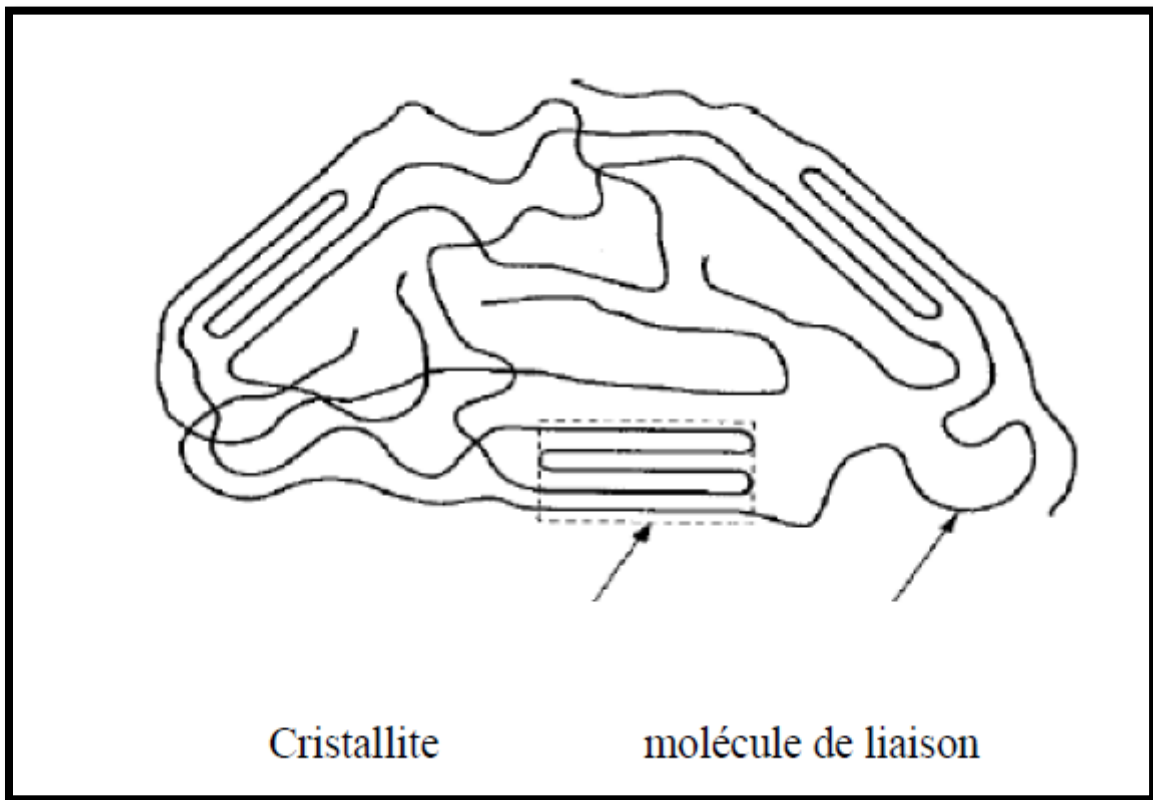
#### II.3.1.1 Polymères thermoplastique (thermo-plastes) :

Les polymères thermodurcissables deviennent solides irréversiblement, le plus souvent après chauffage. La transformation s'effectue avec réaction chimique (polymérisation). Ils présentent des propriétés thermomécaniques très différentes des polymères thermoplastiques ; le réseau tridimensionnel est constitué de nœuds covalents (faisant intervenir des liaisons de haute énergie) dont la rupture est, par nature, irréversible. Contrairement aux matières thermoplastiques, les matières thermodurcissables ne peuvent être mises en forme qu'une seule fois ; les produits finis ne pourront plus être fondus (sans dégradation) par un chauffage éventuel. Les matières thermodurcissables sont donc non recyclables.

-polymères amorphes : chaînes 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.6 :** Schéma de la structure semi-cristalline d'un polymère

On citera quelques exemples de matières thermoplastiques :

- Le polyéthylène (PE)
- Le polypropylène (PP)
- Le polystyrène (PS)
- Le polycarbonate (PC)
- Les polyesters et le polyéthylène téréphtalate (PET)
- Les polyacétals ou polyoxyméthylène (POM)

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

**Tableau. II.2 :** Propriétés physiques et mécaniques des matrices thermoplastiques (TP). [Ait Atman 2011]

Matrices TP	Masse volumique (kg0.m <sup>-3</sup> )	Module d'élasticité longitudinal (Mpa)	Coefficient de Poisson	Contrainte de rupture (traction) Mpa	Allongement à rupture	Coefficient de dilatation thermique °C <sup>-1</sup>
PP	900	1200	0.4	30	20 à400	9*10 <sup>-5</sup>
PPS	1300	4000	/	65	100	5*10 <sup>-5</sup>
PA	1100	2000	0.35	70	200	8*10 <sup>-5</sup>
PES	1350	3000	/	85	60	6*10 <sup>-5</sup>
PEI	1150	3300	/	105	60	6*10 <sup>-5</sup>
PEE	1300	4000	/	90	50	5*10 <sup>-5</sup>

### II.3.1.2 Polymères thermodurcissables :

La transformation d'un matériau thermodurcissable fait intervenir une polymérisation, La quelle est irréversible et conduit à un produit fini solide, généralement rigide. Ce dernier est infusible donc non transformable, ce qui empêche son recyclage. Il est souvent préparé par réticulation, deux ingrédients, dont l'un est typiquement une « résine », réagissent sous l'action de la chaleur en présence de réactifs (catalyseur et accélérateur de polymérisation). La structure tridimensionnelle (réseau) formée, stable, présente une résistance thermomécanique et chimique.

#### \*Les polyesters insaturés :

Ce sont les résines les plus utilisées dans les applications GD. Elles se présentent sous la forme d'une solution polyacide + polyalcool qui se 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 vinyl-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 la 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.3 :** les propriétés des matrices thermodurcissables (TD). [Ait Atman 2011]

Matrice TD	Masse volumique (kg.m <sup>-3</sup> )	Module d'élasticité Longitudinal (MPa)	Module de cisaillement (MPa)	Coefficient de poisson	Contrainte de rupture (traction) MPa	Allongement à rupture %	Coefficient de dilatation thermique °C <sup>-1</sup>
Epoxyde	1200	4500	1600	0.4	130	2	10*10 <sup>-5</sup>
Phénolique	1300	3000	1100	0.4	70	2.5	1*10 <sup>-5</sup>
Polyester	1200	4000	1400	0.4	80	2.5	8*10 <sup>-5</sup>
Polycarbonate	1200	2400	/	0.35	60	/	6*10 <sup>-5</sup>
Vinylester	1150	3300	/	/	75	4	5*10 <sup>-5</sup>
Silicone	1100	2200	/	0.5	35	/	/
Uréthane	1100	700à7000	/	/	30	100	/
Polyimide	1400	4000à19000	1100	0.35	70	/	8*10 <sup>-5</sup>

### II.3.1.3 Elastomères :

Ce qui rend les élastomères spéciaux, c'est qu'ils peuvent être étirés de plusieurs fois leur longueur d'origine, et reprendre leur forme initiale sans déformation permanente. On rencontre les polymères dans les petits objets usuels de la maison, 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, pièces de structures dans les véhicules de transport, les équipements électriques, les circuits électroniques, les matelas-mousses, les colles. Ils s'infiltrent aussi dans l'alimentation, les produits cosmétiques, le ciment, etc.

### 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 revêtement et peintures, dans les emballages, les pneus, les fibres textiles, les produits médicaux, chirurgicaux, prothèses, produits d'hygiène, articles de loisirs, pièces de structures dans les véhicules de transport, les équipements électriques, les circuits électroniques, les colles. Ils s'infiltrent aussi dans l'alimentation, les produits cosmétiques...etc. <sup>[Nodal 2001]</sup>

### II.4 Avantages et inconvénient des matériaux composites :

Les matériaux composites présentent des avantages et inconvénients.

#### II.4.1 Avantages :

- Ils sont beaucoup plus légers, ce qui est un gain énorme au niveau du poids de l'avion qui est nettement réduit. L'avion consomme donc moins de carburant.
- Ils sont bien sûr insensibles aux produits chimiques tels que les huiles, les liquides hydrauliques...
- Il y a l'assurance d'en disposer beaucoup et pendant longtemps, ce qui n'est pas le cas des métaux dont le prix augmente vertigineusement.
- On peut créer des matériaux de toutes les formes, de toutes les épaisseurs, en fonction de la demande. Ils offrent de grandes possibilités de maniement.
- Ils se déforment moins en fonction de la température et de la pression ce qui est un des gros enjeux des matériaux utilisés en aviation commerciale. Ils sont peu sensibles à l'humidité, la chaleur, la corrosion...

#### **II.4.2 Inconvénients :**

- Ils sont beaucoup plus sensibles à tous les impacts. Une petite faille peut engendrer de grosses déformations. .
- La détection de ces problèmes est difficile, ce qui entraîne une rigueur extrême dans leur fabrication et leur assemblage.
- La mise en œuvre des réparations est beaucoup plus complexe.

#### **II.5 Les domaines d'application des composites :**

##### **II.5.1 Les composites dans la construction civile :**

L'utilisation des composites dans la construction civile est un nouveau créneau, qui commence à intéresser nos bâtisseurs. Le nombre de dégâts causés par les séismes à travers le monde a poussé les chercheurs à s'intéresser aux composites. Le handicap majeur de l'utilisation des matériaux composites dans la construction civile, reste leur cout, qui est encore excessif. L'utilisation des composites renforcés de fibres de carbone, en complément des composites à fibre de verre (TD et TP) pourra se développer dans le secteur de la construction civile lorsque leur prix deviendra inférieur à 6€/kg. <sup>[Menail2009]</sup>. Les composites apportent au bâtiment la souplesse des formes, la résistance aux contrainte climatiques, et les composites renforcés de fibres de carbone la résistance aux séismes. L'utilisation des composites dans le bâtiment ne pourra se développer que si les prescriptions techniques actuelles sont mieux adaptées à leur spécificité. <sup>[Ait Atman 2011]</sup>

#### **II.6 Les nouvelles formes de composite (macro et nano composite) :**

Actuellement, il existe des nouvelles formes de composite telle que les F.G.M (Functionallygradedmaterial) ou les nano composite.

##### **II.6.1 Définition de FGM ( Functionallygradedmaterial) :**

Généralement, les F.G.M sont des matériaux constitués de plusieurs couches contenant des composants différents tels que les céramiques et les métaux. Ils sont donc des composites présentant des caractéristiques macroscopiquement inhomogènes. Le changement continu dans la composition et donc dans la microstructure du matériau distingue les F.G.M des matériaux composites conventionnels comme c'est illustré dans. Il en résulte un gradient qui déterminera les propriétés matérielles des FGM.

## II.6.2 Les nano composites :

Un nanomatériau est composé ou constitué de nano objets (dont la taille est comprise entre 1 et 100 nm) qui présente des propriétés spécifiques de l'échelle nanométrique. 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 à une dimension de l'ordre du nano mètre, on parle de nano matériaux ou de nano composites. Cette taille nanométrique apporte des avantages par rapport à une taille micrométrique. Elle permet, par exemple, d'améliorer les propriétés mécaniques sans compromettre la ductilité du matériau car la faible taille des particules ne crée 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 nano composites dans la nature. En effet, beaucoup de matériaux sont constitués de blocs élémentaires de nature différente et de taille nanométrique et entrent donc dans cette classification, comme certaines nanostructure 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 <sup>[José-Yacamán 1996]</sup> sont dues aux inclusions de nanoparticules métalliques et d'oxyde dans un substrat de silicate amorphe. Le lustre de poteries de la renaissance italienne <sup>[Padovani 2003]</sup> est également imputable à la présence de nanoparticules métallique de cuivre et d'argent de 5 à 100 nm obtenues par un processus de réduction. Les NC présentent plusieurs intérêts 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 une 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 à l'intérieur de la matrice.

### II.6.2.1 Nano composites (Nanotube de carbone/matrice Polymère) :

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

matrice/renfort. L'utilisation de matrice de type polymère thermoplastique fait également l'objet de travaux de recherches. Cependant, ces études demeurent limitées par rapport aux thermodurcissables, notamment du fait de leurs champs d'applications moins vastes. La particularité des nano composites polymère-CNT réside dans la finalité multifonctionnelle du matériau obtenu, du fait des propriétés intrinsèques des CNTs. En effet, l'ajout de CNTs dans une matrice polymère lui confère en plus de la rigidité mécanique, des augmentations significatives de conductivités électrique et thermique. [Michael Bozlar 2009]

### **II.6.2.2. Procédé de fabrication des nano composites à base de NTCs :**

La mise en forme de matériaux composites à matrice polymère thermodurcissable, nécessite la mise en place de procédés très précis afin 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 des renforts au sein de la matrice. La dispersion des renforts est certainement l'étape fondamentale du procédé de fabrication de composites.

#### **II.6.2.1 Techniques de la mise 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

##### **\*Mélange en solution :**

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

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

Un des principaux inconvénients de cette méthode est l'utilisation et l'élimination du solvant. Un autre inconvénient provient de l'utilisation des ultrasons, qui bien que très efficaces pour disperser les NTC, peuvent également détruire les chaînes macromoléculaires.

Une solution consiste à disperser les NTC en solution grâce aux ultrasons avant l'introduction du polymère.

##### **\* Mélange à l'état fondu :**

Aujourd'hui, pour les raisons mentionnées ci-dessus, la plupart des procédés de mise en forme des matériaux thermoplastiques n'utilisent pas de solvants. Parmi ces procédés, on peut

citer les deux plus connus qui sont l'extrusion et l'injection. Ces procédés permettent grâce à des températures et des cisaillements élevés de fondre/plastifier le polymère.

L'extrusion permet la fabrication de matériaux composites bien que les hautes viscosités du milieu rendent difficile la dispersion des charges dans la matrice. De ce fait, l'état de dispersion (structuration) que ce type de procédé permet d'obtenir est de l'ordre du micromètre. Hu et al ont montré que l'énergie dispersive créée par le cisaillement dans une extrudeuse n'est pas assez importante pour casser les agrégats à des échelles nanoscopiques.

Une solution permettant d'obtenir des matériaux composites nanostructures est la comptabilisation des nano charges. En effet, en greffant à la surface de ces dernières une fonction ayant des affinités avec la matrice polymère, on peut améliorer leur état de dispersion dans le NTC. En outre, si la fonction greffée à la surface des nano charges réagit avec le polymère, on obtient alors un matériau présentant de meilleures propriétés mécanique. Ce procédé est appelé « grafting to ».

#### \* Polymérisation in situ :

La fabrication de (NC) par un procédé de polymérisation in situ est divisé en plusieurs étapes. Dans un premier temps, les charges sont ajoutées au monomère liquide. Etant donné la faible viscosité de ce dernier, la dispersion des charges peut s'effectuer grâce à l'utilisation d'ultrasons ou encore via agitation mécanique en régimes turbulents. Une fois les charges bien dispersées dans la matrice, on débute la polymérisation.

Lorsque la polymérisation est achevée, il ne reste plus qu'à extraire le monomère résiduel (ex : par dégazage sous vide).

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

#### II.6.2.2 Dispersion des renforts :

##### \* Utilisation des ultrasons :

L'usage des ultrasons, est une technique très connue et utilisée en abondance dans le Domaine [Xiong 2006], [Sluzarenko 2006]. Ce procédé consiste à utiliser les vibrations de la Solution Dans un bain US pour casser les enchevêtrements de (CNTs) en deux étapes:

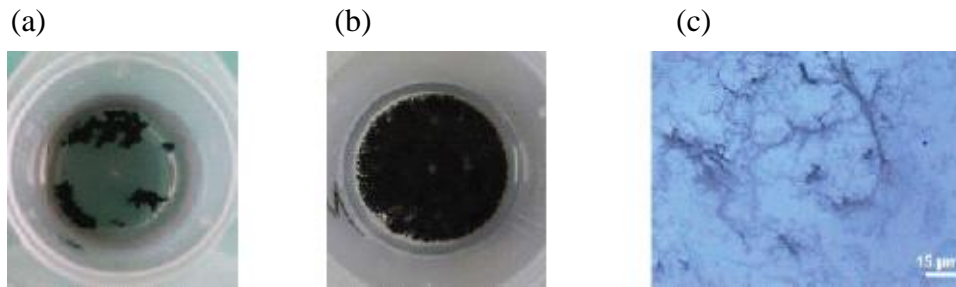
Dans un premier temps, la masse appropriée de (CNTs) est introduite dans un volume d'éthanol et placée aux ultrasons pendant (~ 1 heure), jusqu'à l'évaporation du solvant.

Ensuite la poudre de (CNTs) est ajoutée à la base et à nouveau soumis aux ultrasons durant (1 heure).



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

Les images ci-dessous montrent que l'usage des ultrasons peut fournir des résultats assez satisfaisants. En effet, un tel procédé permet de briser les gros agrégats de (CNTs). Cependant, des observations au microscope optique sur une gouttelette de la solution Constituée de base+ (CNTs) (après 2 heures de passages aux ultrasons) montrent que des agglomérats de tailles micrométriques persistent (fig. II.8).



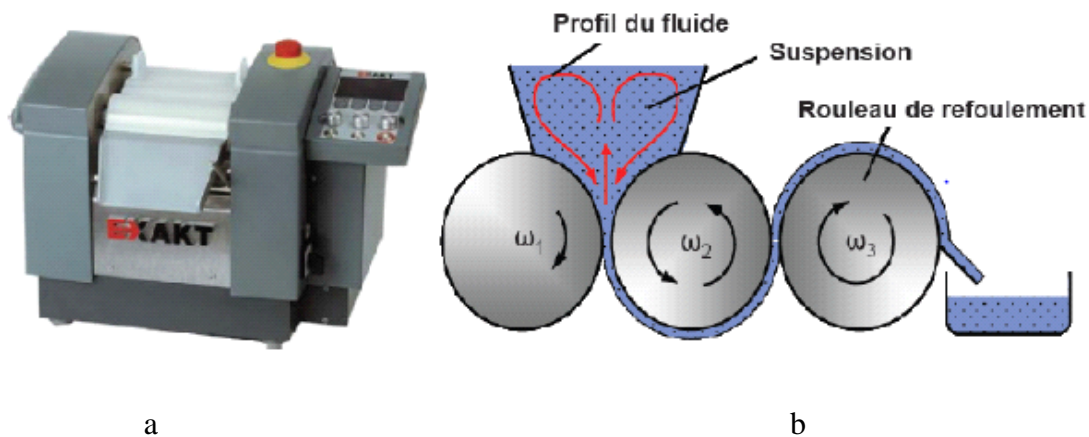
**Figure II.7:** L'influence de la dispersion des (CNTs) par ultrasons. (a) (CNTs) dans l'éthanol avant passage aux ultrasons. (b) Après 1 heure aux ultrasons. (c) Image microscope optique d'une gouttelette de base + (CNTs) après 2 heures de dispersion. Des agrégats sont encore présents. <sup>[bozlar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

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 <sup>[Lu 1996], [Gu 2008]</sup> 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 <sup>[Liao 2004]</sup> montre l'importance de l'utilisation des ultrasons pour améliorer la dispersion des (NTC).

**\*Dispersion mécanique par tricylindre :**

A l'origine, cet appareil a été conçu pour broyer des produits dans l'industrie pharmaceutique ou alimentaire (fig. II.8 a). Son utilisation pour disperser les (CNTs) est récente. Thostenson et al [Thostenson 2006], ont montré que le tricylindre est un outil assez performant pour disperser de manière homogène les (CNTs) dans une résine epoxy. Ils ont pu ainsi obtenir des niveaux de conductivités électriques et thermiques supérieurs à d'autres travaux (utilisant notamment les ultrasons).



**Figure II.8 :** a) Tricylindre Exakt 80E (Source : Exakt Vertriebs GmbH, Allemagne). b) Schéma du circuit d'un fluide dispersé par tricylindre (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 disperser est introduite au niveau des rouleaux 1 et 2. (fig. II.8b) 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  $\omega_3$  (tr/min), qui peut varier entre (30 et 600 tr/min). Ensuite, les deux autres cylindres tournent à des vitesses de rotation différentes avec un rapport de démultiplication tel que: [Bozlar 2009]

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

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  $\mu\text{m}$ ). La combinaison de ces deux paramètres

permettant aussi bien de régler la vitesse de rotation des rouleaux (forces de ) 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 <sup>[Goj 2004]</sup> et celle de Thostenson à Virginia Tech. (USA) <sup>[Tho 2005]</sup> pour disperser des (NTC) dans des polymères époxyde.

## **II.7 Conclusion :**

L'objectif des producteurs des matériaux composites est de concurrencer et de surpasser les métaux qui, de leur côté, ne cessent d'optimiser leurs propres caractéristiques. La diversité des matériaux composites et leur souplesse, qui permet de fabriquer ou de composer des caractéristiques à la carte, rendent cet objectif légitime. Pour atteindre ces objectifs, ce secteur doit se développer par l'innovation.

Les composites trouvent leurs principales applications dans le transport, le bâtiment, l'aérospatiale, etc. Ces applications nécessitent une connaissance des propriétés thermo physiques et des méthodes de mesures de ces matériaux.

### III .1 Introduction

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

D'un point de vue historique, Rayleigh fut l'un des premiers en 1877, (Strutt (Lord Rayleigh) <sup>[Strutt 1945]</sup>) a formulé la théorie des vibrations telle qu'on la connaît aujourd'hui. Il a introduit le concept fondamental d'oscillations d'un système linéaire autour d'une position équilibre, et la notion de fréquences et de modes propres, montrant leur existence pour des systèmes discrets ou continus. Ensuite, au cours des années 20, les besoins de structures légères aéronautiques ont permis de développer l'étude des problèmes de vibration et de dynamique. Il s'agissait entre autres de prédire le comportement aéroélectrique des avions.

Ainsi pendant une quarantaine d'années, on développa des méthodes plutôt analytiques avec des structures définies par un petit nombre de degrés de liberté. Puis, la naissance et le développement de l'informatique au cours des années soixante a entraîné l'apparition des méthodes matricielles puis le développement de codes éléments finis, s'adaptant à l'augmentation constante de la taille des systèmes traités. Ainsi on est aujourd'hui capable d'élaborer des modèles numériques performants pour prédire le comportement de structures en dynamiques. De même, l'informatique a beaucoup apporté au traitement de résultats expérimentaux, avec entre autre le développement de techniques d'analyse modale (depuis 1960) et celui de logiciels dédiés à l'analyse vibratoire expérimentale de structures.

De nombreux ouvrages traitent du thème de la dynamique et des vibrations linéaires, entre autres celui de Geradin et al, avec en introduction une bibliographie importante sur le sujet. On peut également citer Fertis <sup>[Fertis1995]</sup> on encore Timoshenko <sup>[Timoshenko1939]</sup>, Den Hartog <sup>[Den Hartog1960]</sup>, Meirovitch <sup>[Meirovitch1967]</sup>.

Dans ce chapitre l'étude porte sur la vibration libre d'un nanotube de carbone monocouche type Zigzag par l'utilisation du modèle Euler-Bernoulli et Timoshenko. Le

paramètre ( $e_0a$ ), le nombre de mode ( $N$ ), le rapport ( $L/d$ ), sont traitées pour étudier le rapport de la fréquence ( $\chi$ ).

### III.2 Le modèle continu non local dans un nanotube de carbone

Dans la théorie d'élasticité non local <sup>[Eringen 1972]</sup>, la contrainte au niveau d'un point de référence ( $x$ ) est considérée comme une fonction du champ de déformation estimée à 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 ( $x$ ) est négligé, la théorie non local d'élasticité se conforme à la théorie (locale) classique d'élasticité ceci en mettant ( $e_0a=0$ ). Par conséquent, la théorie non locale fournit une description plus précise du comportement matériel comparée à la théorie (locale) classique d'élasticité.

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

$$\begin{aligned} \sigma_{ij,j} &= 0 \\ \sigma_{ij}(x) &= \int \alpha(|x-x'|, \tau) C_{ijkl} \varepsilon_{kl}(x') dV(x') \quad \forall x \in V \\ \varepsilon_{ij} &= \frac{1}{2} (u_{i,j} + u_{j,i}) \end{aligned} \quad (3.1)$$

Où ( $C_{ijkl}$ ) est le tenseur de module d'élasticité de l'élasticité isotrope classique, ( $x'$ ,  $\sigma_{ij}$  et  $\varepsilon_{ij}$ ) sont les tenseurs des contraintes et déformations respectivement, et ( $u_i$ ) et le vecteur de déplacement.

( $\alpha(|x-x'|, \tau)$ ) Est le module nono local ou la fonction d'atténuation incorporant aux équations constitutives qui caractérisent l'effet non local au point de référence ( $x$ ) produit par la déformation locale de la source. ( $x'$  ( $|x-x'|$ )) Est la distance entre le point de référence ( $x$ ) et le point ( $x'$ ), et ( $\tau = e_0a/l$ ) <sup>[Eringen1983]</sup>, Ou ( $e_0$ ) est une constante appropriée à chaque matériel, ( $a$ ) est la longueur interne qui caractérise le matériel (par exemple longueur de lien (C-C), de distance granulaire), et ( $L$ ) est une longueur externe qui caractérise le matériel (par exemple longueur, longueur d'onde).

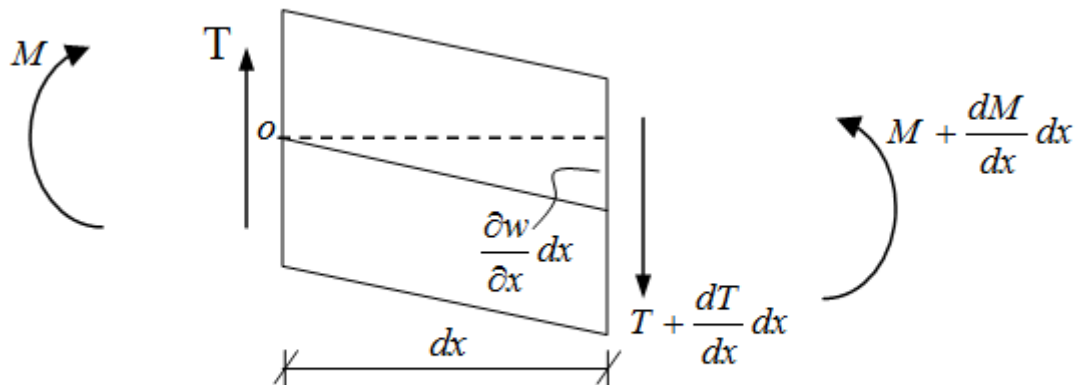
### III.3 Le modèle de calcul (Euler-Bernoulli):

Considérons une poutre homogène d'une section constante ( $A$ ). Cette poutre est simplement appuyée.



*Figure III.1: Le modèle d'une nano poutre.*

Dans le cas du modèle de poutre d'Euler-Bernoulli, le mouvement de vibration transverse est décrit comme suit:



*Figure III.2: Un petit élément de la poutre.*

On calculant la somme du moment fléchissant par rapport au point ( $O$ ).

$$\sum M_{/o} = 0$$

$$\Rightarrow M + \frac{\partial M}{\partial x} dx - M - \left( T + \frac{\partial T}{\partial x} dx \right) dx = 0$$

$$\Rightarrow \frac{\partial M}{\partial x} \left( T + \frac{\partial T}{\partial x} dx \right) = 0 \quad (3.2)$$

Une bonne approximation de cette équation est encore maintenue même si la deuxième et de troisième ordre limites sont négligées.

De l'équation (3.1) on a :

$$\Rightarrow \frac{\partial M}{\partial x} - T - \frac{\partial T}{\partial x} dx = 0$$

$$\Rightarrow T + \frac{\partial M}{\partial x} \quad (3.3)$$

L'équation fondamentale de la dynamique est comme suit :

$$\sum F_{/y} = \rho A dx \frac{\partial^2 w}{\partial t^2} \quad (3.4)$$

La somme des forces par rapport l'axe ( $y$ )

$$\sum F_{/y} = T + \frac{\partial T}{\partial x} dx - T \quad (3.5)$$

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

$$\frac{\partial T}{\partial x} dx = \rho A dx \frac{\partial^2 w}{\partial t^2} \quad (3.6)$$

Substituant l'équation (3.3) dans (3.6) :

$$\frac{\partial \left( \frac{\partial M}{\partial x} \right)}{\partial x} dx = \rho A dx \frac{\partial w}{\partial t^2}$$

$$\Rightarrow \frac{\partial T}{\partial x} = \rho A \frac{\partial^2 w}{\partial t^2} \quad (3.7)$$

$$\text{Où} \left( \frac{\partial^2 M}{\partial x^2} = \frac{\partial T}{\partial x} \right)$$

Cette équation est l'équation de mouvement de vibration transverse<sup>[Doyle 1997][Timoshenko 1921]</sup>, ( $w$ ) est le déplacement transversal, ( $\rho$ ) est la masse volumique, ( $A$ ) est la section transversale du nanotube, ( $T$ ) la résultante de la force de cisaillement sur la section transversale du nanotube est donnée par la formule suivante:

$$T = \int_A \tau_{xy} dA \quad (3.8)$$

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

$$M = \int_A z \sigma_x dA \quad (3.9)$$

A partir de la théorie de poutre nan local d'Euler-Bernoulli, loi de Hook est déterminée sous la forme :<sup>[Zhang 2005] [Heireche 2008]</sup>

$$\left(1 - e0a^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2}\right) \sigma_x = E \varepsilon_x \quad (3.10)$$

La déformation ( $\varepsilon$ ) pour le modèle de poutre d'Euler-Bernoulli est donnée par <sup>[Timoshenko1921]</sup>

$$\varepsilon_x = z \frac{\partial \psi}{\partial x} \quad (3.11)$$

A partir des relations (3.8), (3.9) et (3.10), le moment de flexion ( $M$ ) pour le modèle non local peut être exprimé par:

$$\left(1 - e0a^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2}\right) M = EI \frac{d\psi}{dx} \quad (3.12)$$

Où le moment d'inertie de la section du nano tube est donné comme suit:

$$I = \int_A z^2 dA \quad (3.13)$$

Substituons l'équation. (3.7) dans (3.12), on aura:

$$M = EI \frac{\partial \psi}{\partial x} + e0a^2 \left[ \rho A \frac{\partial^2 w}{\partial t^2} \right] \quad (3.14)$$

La dérivation de l'équation (3.14) est comme suit:

$$T = -EI \frac{\partial^3 \psi}{\partial x^3} + (e0a)^2 \left[ \rho A \frac{\partial^3 w}{\partial x \partial t^2} \right] \quad (3.15)$$

On substituant l'équation (3.15) dans l'équation (3.7) pour obtenir l'équation différentielle générale de la vibration transversale d'un nanotube de carbone monocouche basse sur la théorie d'Euler-Bernoulli:



$$EI \frac{\partial^4 \psi}{\partial x^4} + \left(1 - e0a^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2}\right) \left(\rho A \frac{\partial^2 w}{\partial t^2}\right) = 0 \quad (3.16)$$

Considérons un nanotube de carbone monocouche simplement appuyé de la longueur ( $L$ ), ainsi le mode vibratoire du nanotube est de la forme <sup>[Heireche 2008]</sup> :

$$w(x, t) = \bar{W} e^{i\omega t} \sin(\lambda x), \quad \lambda = \frac{N\pi}{L} \quad (N= 1, 2 \dots) \quad (3.17)$$

Où  $W$  est l'amplitude de déflexion du nanotube

Substituant l'équation (3.17) dans l'équation (3.16) nous donne:

$$\omega_{NE} = \sqrt{\frac{EI\lambda^4}{(1 + e0a^2\lambda^2)\rho A}} \quad (3.18)$$

### III.4 Le modèle de calcul (Timoshenko):

Dans le cas du modèle de poutre Timoshenko, le mouvement de vibration transverse est décrit par les équations suivantes <sup>[Mallick 1997] [Moreles 2005]</sup>

$$\frac{\partial T}{\partial x} - \rho A \frac{\partial^2 w}{\partial t^2} = 0 \quad (3.19)$$

$$\frac{\partial M}{\partial x} - T = \rho I \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} \quad (3.20)$$

Où ( $\psi$ ) est l'angle de rotation de la section. La force de cisaillement résultante sur la section ( $T$ ) et le moment de flexion résultant ( $M$ ) sont donné par ces formules <sup>[Benzair 2008]</sup>

$$M = \int_A z \sigma_x dA \quad T = \int_A \tau_{xy} dA \quad (3.21)$$

Où ( $\sigma$ ,  $\tau$ ) sont les contraintes normales et tangentielles respectivement

La dérivation des équations (3.19), (3.20) nous donne:

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - \rho A \frac{\partial^2 w}{\partial x \partial t^2} = 0 \quad (3.22)$$

$$\frac{\partial^2 M}{\partial x^2} - \frac{\partial T}{\partial x} = \rho I \frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial t^2} \quad (3.23)$$

A partir de la théorie de poutre non local Timoshenko, la loi de Hook est déterminée sous la forme <sup>[Heireche 2008] [Lu 2007]</sup>

$$\left(1 - e0a^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2}\right) \sigma = E \varepsilon \quad (3.24)$$

$$\left(1 - e0a^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2}\right) \tau = G \gamma \quad (3.25)$$

Où ( $E$  et  $G$ ) sont le module de Young et le module de cisaillement respectivement. La déformation axiale ( $\varepsilon$ ) et tangentielle ( $\gamma$ ) pour le modèle de poutre Timoshenko est donnée par <sup>[Benzair 2008]</sup>

$$\varepsilon_x = z \frac{\partial \psi}{\partial x}, \quad \gamma_{xz} = \frac{\partial w}{\partial x} + \psi \quad (3.26)$$

A partir des équations (3.21), (3.24), (3.25) et (3.26), le moment de flexion ( $M$ ) et l'effort tranchant ( $T$ ) pour le modèle non local peut être exprimé par:

$$\left(1 - e0a^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2}\right) M = EI \frac{d\psi}{dx} \quad (3.27)$$

$$\left(1 - e0a^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2}\right) T = \beta GA \left( \frac{dw}{dx} + \psi \right) \quad (3.28)$$

On substituant l'équation (3.23) dans l'équation (3.27).

$$M = EI \frac{\partial \psi}{\partial x} + e0a^2 \left[ \frac{\partial \Gamma}{\partial x} - \rho I \frac{\partial^3 \psi}{\partial x \partial t^2} \right] \quad (3.29)$$

On substituant l'équation (3.19) dans l'équation (3.29).

$$M = EI \frac{\partial \psi}{\partial x} + e0a^2 \left[ \rho A \frac{\partial^2 w}{\partial t^2} - \rho I \frac{\partial^3 \psi}{\partial x \partial t^2} \right] \quad (3.30)$$

On substituant l'équation (3.22) dans l'équation (3.28).

$$T = \beta AG \left( \frac{\partial w}{\partial x} + \psi \right) + e0a^2 \left[ \rho A \frac{\partial^3 w}{\partial x \partial t^2} \right] \quad (3.31)$$

La dérivation de cette équation

$$T = \beta AG \left( \frac{\partial^2 w}{\partial^2 x} + \frac{\partial \psi}{\partial x} \right) + e0a^2 \left[ \rho A \frac{\partial^4 w}{\partial x^2 \partial t^2} \right] \quad (3.32)$$

On substituant l'équation (3.3) dans l'équation (3.19).

$$\beta AG \left( \frac{\partial^2 w}{\partial^2 x} + \frac{\partial \psi}{\partial x} \right) - \left(1 - e0a^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2}\right) \left[ \rho A \frac{\partial^2 w}{\partial t^2} \right] = 0 \quad (3.33)$$

On substituant la dérivation de l'équation (3.30) et l'équation (3.31) dans l'équation (3.20).

$$EI \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} - \beta AG \left( \frac{\partial w}{\partial x} + \psi \right) - \left( 1 - e0a^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right) \left[ \rho I \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} \right] = 0 \quad (3.34)$$

Considérons un nanotube mono couche simplement appuyer de la longueur ( $L$ ), ainsi les modes vibratoires de ce nanotube est de la forme: [Zhao 2003]

$$w(x, t) = \bar{W} e^{i\omega t} \sin(\lambda x), \quad \psi(x, t) = \bar{\psi} e^{i\omega t} \cos(\lambda x), \quad \lambda = \frac{N\pi}{L}$$

(3.35) La substitution de l'équation (3.35) dans les équations (3.33) et (3.34) nous donne:

$$\begin{cases} [-\beta GA \lambda^2 + e0a^2 (\rho A \lambda^2 w^2) + \rho A w^2] \bar{W} + [-\beta GA \lambda] \bar{\psi} = 0 \\ [-\beta AG \lambda] \bar{W} + [-\beta AG - EI \lambda^2 + e0a^2 \rho I w^2 \lambda^2 + \rho I w^2] \bar{\psi} = 0 \end{cases}$$

(3.36)

$$\Rightarrow \rho^2 AI (1 + e0a^2 \lambda^2)^2 w^2 - \rho (1 + e0a^2 \lambda^2) [\beta A^2 G + EIA \lambda^2 + \beta GAI \lambda^2] w^2 + \beta GA EI \lambda^4 = 0 \quad (3.37)$$

La solution de l'équation (3.37) nous donne:

$$\omega_{NT} = \frac{1}{2} \left( \alpha \pm \sqrt{\alpha^2 - 4\beta} \right) \quad (3.38)$$

Où

$$\alpha_n = \frac{\beta IG \lambda^2 + \beta AG + EI \lambda^2}{\rho I (1 + e0a^2 \lambda^2)} \quad (3.39)$$

$$\beta_n = \frac{E \beta G \lambda^4}{\rho^2 (1 + e0a^2 \lambda^2)^2} + \frac{(\beta GA + EI \lambda^2)}{\rho^2 AI (1 + e0a^2 \lambda^2)} \quad (3.40)$$

### III.5 Résultats et discussions

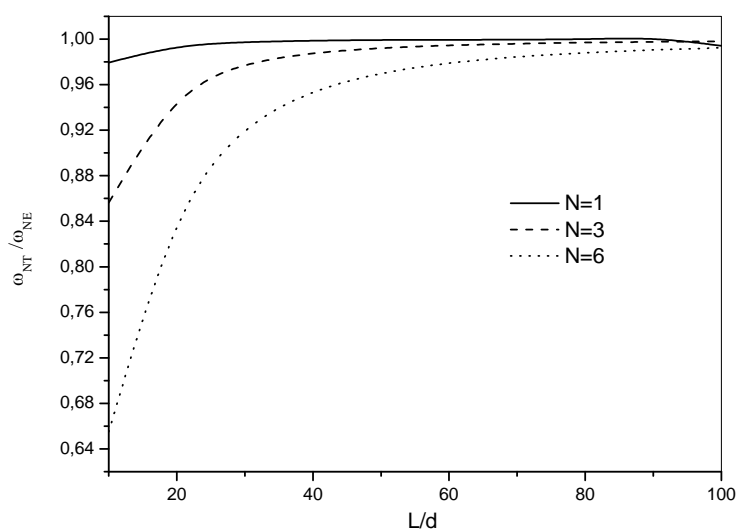
Pour étudier l'effet de paramètre d'échelle sur les vibrations libres d'un nanotube de carbone monocouche (SWCNT), les résultats, incluses les paramètres local et non local sont comparés.

Le rapport de la fréquence avec le paramètre non local sur ce lui qui est dans le cas local est donné par :

$$\chi_N = \frac{\omega_{NT}}{\omega_{LT}}$$

Où  $(\omega_{NT}, \omega_{LT})$  sont les fréquences basées sur le modèle non local et local de Timoshenko respectivement.

Les paramètres utilisés dans ce travail pour le nanotube de carbone monocouche type zigzag (SWCNT) sont donnés comme suit: l'épaisseur effective du nanotube ( $t = 0.34\text{nm}$ ) [Wu<sup>2006</sup>], la masse volumique ( $\rho = 2.3\text{g/cm}^3$ ), le module de Young ( $E=1000\text{ GPa}$ ) et le coefficient de poisson ( $\nu=0.19$ ). ( $\beta$ ) est le coefficient correcteur de cisaillement, sa valeur est  $(9/10)$ .



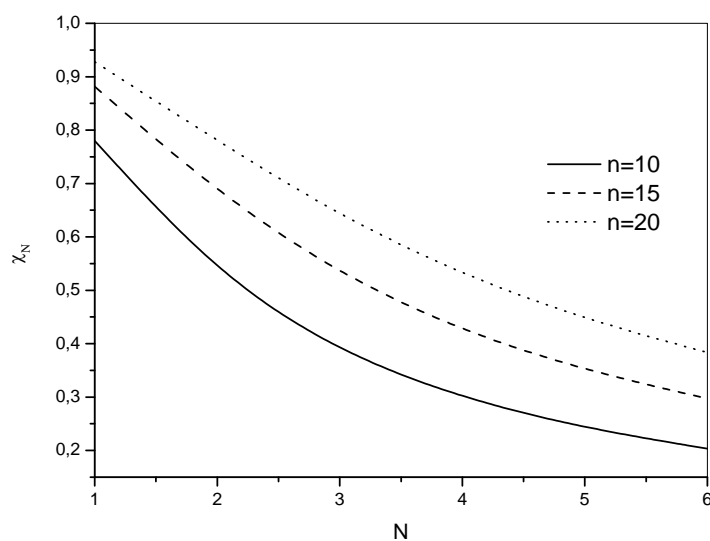
**Figure III.3 :** Le rapport du modèle Timoshenko sur Euler Bernoulli en fonction de  $(L/d)$  du type zigzag, pour différent nombre de mode (N).

Le rapport de fréquence  $\frac{\omega_{NT}}{\omega_{NE}}$  (modèle Timoshenko sur Euler Bernoulli) pour les types zigzag, sont inférieures à l'unité. Cela signifie que les fréquences obtenues par modèle non local de Timoshenko sont plus petites que celles donnés par le modèle non local d'Euler, Par conséquent, l'exclusion des effets de la déformation transversale de cisaillement mène à une augmentation des fréquences de vibration.

Il est vu clairement sur les figures (III.3) que la différence entre les deux modèles Euler et Timoshenko augmente avec l'augmentation du nombre de mode et cette augmentation devient moins importante avec l'augmentation du rapport ( $L/d$ ). Cette dépendance met en évidence l'utilisation du modèle Euler pour étudier les poutres longues et le modèle de Timoshenko pour les poutres courtes.

Ainsi quand le rapport de longueur-à-diamètre est petit, le modèle de poutre de Timoshenko devrait être utilisé pour une meilleure prévision des fréquences au lieu du modèle de poutre d'Euler-Bernoulli qui néglige les effets de la déformation transversale de cisaillement.

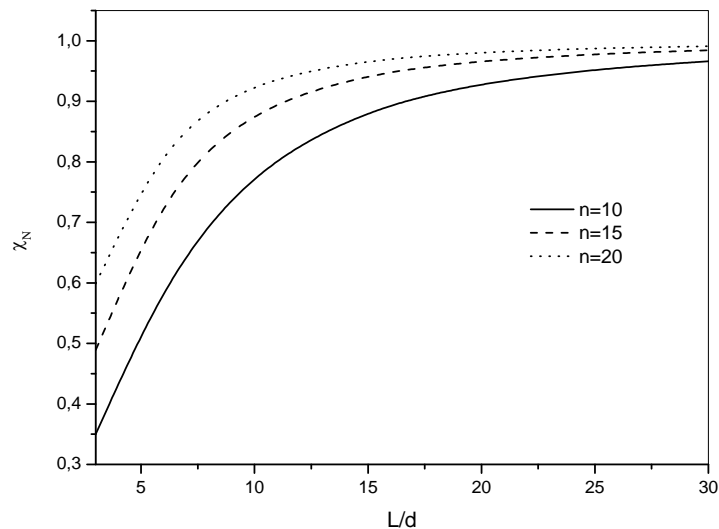
Dans les figures (III.4, III.5 et III.6) Le rapport de fréquence ( $\chi_N$ ) sert d'indice pour évaluer quantitativement l'effet d'échelle sur les solutions des vibrations de nanotube de carbone type zigzag.



**Figure III.4:** La relation entre le rapport des fréquences ( $\chi_N$ ), le nombre de mode ( $N$ ) et la chiralité ( $n$ ) pour le type zigzag.

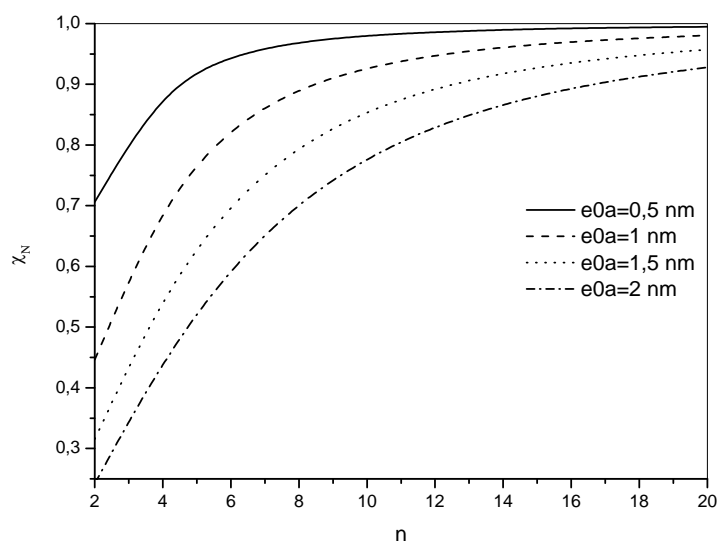
Dans la (fig. III.4), on présente la variation du rapport des fréquences d'un nanotube type zigzag en fonction du nombre de mode ( $N$ ) pour différentes chiralités ( $n$ ). Cette figure montre que le rapport des fréquences diminue si le nombre de mailles ( $n$ ) augmente. Cette diminution représente l'effet de petite échelle qui augmente avec l'augmentation du nombre

de mode. La raison de cette variation du rapport des fréquences est que les nanotubes de carbone de petits diamètres ont une large courbure qui résulte une importante distorsion de la liaison (C-C), et lorsque le diamètre augmente qui a une relation directe avec le nombre de maille, l'effet nonlocal diminue.



**Figure III.5:** La relation entre le rapport des fréquences ( $\chi_N$ ) et le rapport ( $L/d$ ) pour différente chiralité et  $e_0a=2$  nm.

Il peut être vu à partir de la (fig III.5) que l'effet d'échelle devient moins important avec l'augmentation du rapport ( $L/d$ ). Par conséquent, il est clair que l'effet est important pour les nanotubes courts. Ce phénomène signifie que pour un nanotube long on a une grande courbure, ce qui entraîne une déformation plus importante de liaisons (C-C) du nanotube



**Figure III.6:** La relation entre le rapport des fréquences ( $\chi_N$ ) et la chiralité ( $n$ ) pour différents coefficients ( $e_0a$ ).

Dans la (fig. III.6), on présente la variation du rapport des fréquences d'un nanotube type zigzag en fonction de la chiralité et le coefficient ( $e_0a$ ).

Il est clair que l'effet d'échelle augmente avec l'augmentation du paramètre  $e_0a$  et cette augmentation devient moins importante si la chiralité augmente.

**Tableau III.1 :** Présente le rapporte fréquences ( $\chi_N$ ) pour différentes valeurs de ( $L/d$ ) en variant le nombre de mode ( $N$ ) et le rapport à petit échelle ( $e_0a$ )

n	$W_{NT}$		$W_{NE}$	
	$L/d = 10$	$L/d = 30$	$L/d = 10$	$L/d = 30$
(2,2)	0.07697	0.02308	0.08495	0.02338
(4,4)	0.04644	0.00997	0.04838	0.01002
(6,6)	0.03517	0.00612	0.03621	0.00614
(8,8)	0.02879	0.00439	0.02951	0.00440
(10,10)	0.02442	0.00343	0.02498	0.00344
(12,12)	0.02118	0.00282	0.02165	0.00282
(14,14)	0.01867	0.00239	0.01907	0.00239
(16,16)	0.01666	0.00209	0.01701	0.00209
(18,18)	0.01503	0.00184	0.01534	0.00185
(20,20)	0.01368	0.00165	0.01396	0.00166

On remarque dans le tableau III.1 que les fréquences pour les deux modèles diminuent si le nombre de maille augmente. Cette diminution est due à l'augmentation du diamètre qui a une

relation directe avec le nombre de maille. De plus il est vu que les fréquences diminuent si la longueur du nanotube augmente. Cette diminution est attribuée à la longueur d'onde.

### **III.6 : Conclusion**

La théorie d'élasticité non local présentée par Eringen dans les années 70 a été employée dans le présent travail pour étudier la vibration des nanotubes de carbone type Zigzag. Cette théorie suppose que la contrainte au niveau d'un point de référence ( $x$ ) est considérée comme une fonction du champ de déformation estimée à chaque point dans le corps.

Ce travail étudie l'effet de différents paramètres sur la fréquence de vibration libre des nanotubes de carbone monocouche type zigzag (SWCNT) basées sur la théorie non local d'Euler-Bernoulli et Timoshenko. Des formulations théoriques comprennent l'effet de petite échelle, le Changement du nombre de mode, le rapport ( $L/d$ ) en été développé.

Les résultats ont montré la dépendance des fréquences de vibration sur les différents paramètres telle que l'effet de petite échelle ( $e_0a$ ), le nombre de mode ( $N$ ) et le rapport ( $L/d$ ). On constate que l'application du model non local est important pour les nanotubes courts et lorsque les nombres de mode est important.



### IV.1 Introduction :

Aujourd'hui, les nanotubes de carbone font une partie des nano composites. Généralement, ils sont utilisés dans les polymères pour améliorer certaines propriétés comme: la rigidité, la tenue à la température, la résistance à la 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 approches telles que Winkler, Pasternak ou Vlasov. La modélisation 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 [Posadov 1973]. Le modèle Winkler représente Cette fondation est modelée 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 [Al-Hosa 1999] [HetVenyi 1961]. En outre, il donne la chance d'obtenir un comportement non linéaire simple par rapport aux autres méthodes. [Gazetas 1998] [Shih 1993]

Dans ce chapitre l'étude porte sur la vibration libre d'un nanotube de carbone monocouche entourer par une matrice polymère (fondation élastique Winkler) par l'utilisation du modèle Euler-Bernoulli. La variation du coefficient élastique Winkler, le paramètre ( $e0a$ ), le nombre de mode (N), le rapport ( $L/d$ ), sont traitées pour étudier le rapport de ( $\chi$ ).

### IV.2 : Vibration transversale d'un nanotube de carbone monocouche situé dans un milieu élastique :

La propagation transversale d'onde dans les nanotubes de carbone monocouche situé dans un milieu élastique soumis est étudiée en se basant sur le modèle de la poutre d'Euler Bernoulli, en utilisant la théorie d'élasticité non local.



**Figure IV.1:** Vibration transversale d'une poutre située dans un milieu élastique.

La loi de Hooke pour un état uni-axial de contrainte a été déterminée par cette équation:

[Zhang 2005] [Heireche 2008]

$$\sigma(x) - (e_0 a)^2 \frac{\partial^2 \sigma(x)}{\partial x^2} = E \varepsilon(x) \quad (4.1)$$

Où ( $E$ ) est le module de Young du matériau. Ainsi, le coefficient ( $e_0 a$ ) représente l'effet de petite taille.

### IV.3 Les fondations élastiques :

Il existe de nombreuses études sur la modélisation de fondation élastique Winkler dans la littérature. Zhou [Zhou 1993] et Eisenberger [Eisenberger 1994] ont étudié une solution générale aux vibrations des poutres sur différent fondation élastique Winkler. Eisenberger et Clastornik [Eisenberger 1987] ont étudié la vibration et le flambement d'une poutre sur différent fondation élastique Winkler. Une réponse dynamique d'une poutre de Timoshenko avec une masse en mouvement concentré a été résolu par Lee [Lee 1998]. En outre, certains chercheurs [Ma 2009][Civalek 2007] ont étudié l'analyse des fondations élastiques avec les modèles Winkler-Pasternak. En plus de différence méthode de transformation des structures sur fondation élastique, comme la méthode différentielle quadratique (DQM) sont aussi utilisés largement.

Le modèle le plus simple concernant la base élastique est le modèle de Winkler, qui considère la base comme une série de ressorts séparés sans effets d'accouplement. Ceci a été amélioré plus tard par Pasternak qui a tenu compte des interactions entre les ressorts séparés (fig. IV.2). 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.

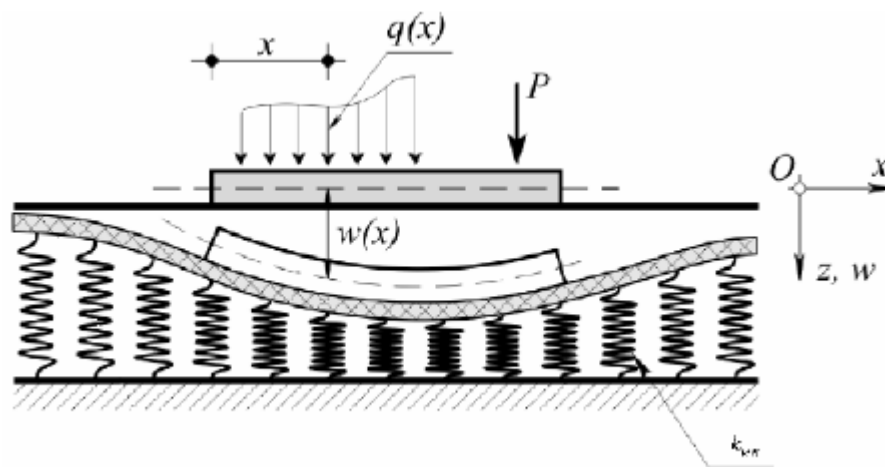


Figure IV.2: Une poutre repose sur une fondation élastique (Winkler-Paster)

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

$$f = -k_{win} w \quad (4.2)$$

Où le signe négatif indique que la pression (f) est opposée à la déflexion du nanotube externe.

Le ( $k_{win}$ ) ici est proportionnel avec le module de Young de la matrice polymère.

#### IV.4 Effet du milieu élastique:

Le milieu élastique exerce une pression par unité de longueur suivant l'axe x, agissant sur le tube, cette pression est dû à l'entourage du milieu élastique, et sera décrite par le modèle Winkler.

Le modèle Winkler, consiste à modéliser le milieu d'entourage comme une suite de ressorts indépendants tous identiques et de module de réaction  $K_{win}$

#### IV.5 Modèle Timoshenko

Les équations du mouvement pour la poutre de Timoshenko transversalement vibrante peuvent être obtenues selon les relations suivantes

$$\frac{\partial T}{\partial x} - \rho A \frac{\partial^2 w}{\partial t^2} + f(x) = 0 \quad (4.3)$$

$$\frac{\partial M}{\partial x} = T + \rho I \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} \quad (4.4)$$

( $\rho$ ) est la force transversale distribuée le long de l'axe (x), dans la direction de l'axe (x, y) est la coordonnée mesurée à mi-distance dans la direction en coupe de la poutre, A est une section transversale de la poutre,

$I = \int_A z^2 dA$  est le moment d'inertie, ( $w$ ) est le déplacement transversal, ( $\psi$ ) est l'angle de rotation en coupe du poutre, (T) est la force de cisaillement résultante sur la coupe, et (M) est le moment de flexion résultant.

Selon la théorie d'élasticité non local d'Eringen, l'effort à un point de référence x est considéré comme une fonction du champ de contrainte à chaque point en continu.

En cette approche, la loi de Hooke pour les contraintes est donnée par:

$$\sigma_x = e0a^2 \frac{d\sigma^2}{dx^2} - E\varepsilon_x \quad (4.5)$$

$$\tau_{xz} = e0a^2 \frac{d\tau^2}{dx^2} + G\gamma_{xz} \quad (4.6)$$

Les déformations (  $\varepsilon$  ) et(  $\gamma$  ) pour le modèle de poutre Timoshenko sont données par:

$$\varepsilon_x = z \frac{\partial \psi}{\partial x} \quad (4.7)$$

$$\gamma_{xz} = \frac{\partial w}{\partial x} + \psi \quad (4.8)$$

$$M = \int_A z \sigma_x dA \quad (4.9)$$

$$T = \int_A \tau_{xy} dA \quad (4.10)$$

Des relations (4.5),(4.6),(4.7),(4.8),(4.9) et (4.10) le moment de flexion (M) et la force de cisaillement (T) pour le modèle non local peuvent être exprimé par:

$$M = e0a^2 \frac{dM^2}{dx^2} + EI \frac{d\psi}{dx} \quad (4.11)$$

$$T = e0a^2 \frac{dT^2}{dx^2} + \beta AG \left( \frac{dw}{dx} + \psi \right) \quad (4.12)$$

Par conséquent, les expressions explicites du moment de flexion non local (M) et de la force de cisaillement non local (T) peuvent être obtenues par substitution d'éq: (4.11)

$$M = e0a^2 \left[ \frac{dT}{dx} + \rho I \frac{d\psi^2}{dt^2 dx} \right] + EI \frac{d\psi}{dx} \quad (4.13)$$

L'utilisation l'équation (4.3) et (4.13)

$$M = e0a^2 \left[ \rho A \frac{dw^2}{dt^2} - f(x) + \rho I \frac{d^3 \psi}{dt^2 dx} \right] + EI \frac{d\psi}{dx} \quad (4.14)$$

L'utilisation l'équation (4.12)

$$T = \beta AG \left( \frac{dw}{dx} + \psi \right) + e0a^2 \left[ \rho A \frac{dw^2}{dt^2} - \frac{df(x)}{dx} \right] \quad (4.15)$$

On utilise les équations du mouvement (4.14) et (4.15) pour le modèle Timoshenko non local peuvent être obtenue en suivant la démarche suivante:

$$\frac{dT}{dx} = \beta AG \left( \frac{dw^2}{dx^2} + \frac{d\psi}{dx} \right) + e0a^2 \left[ \rho A \frac{dw^2}{dxdt^2} - \frac{d^2 f(x)}{dx^2} \right] \quad (4.16)$$

$$\beta AG \left( \frac{dw^2}{dx^2} + \frac{d\psi}{dx} \right) + e0a^2 \left[ \rho A \frac{dw^2}{dxdt^2} - \frac{d^2 f(x)}{dx^2} \right] - \rho A \frac{d^2 w}{dt^2} + f(x) = 0 \quad (4.17)$$

On dérive l'éq. (4.14) par rapport à x et on utilise l'éq (4.4)

$$\begin{aligned} \frac{dM}{dx} &= e0a^2 \left[ \rho A \frac{d^3 w}{dxdt^2} - \frac{df(x)}{dx} + \rho I \frac{d^4 \psi}{dx^2 dt^2} \right] + \frac{d^2 \psi}{dx^2} + f(x) = 0 \\ \Rightarrow e0a^2 \left( \rho I \frac{d^4 \psi}{dx^2 dt^2} \right) + EI \frac{d^2 \psi}{dx^2} - \beta AG \left( \frac{dw}{dx} + \psi \right) - \rho I \frac{d^2 \psi}{dt^2} &= 0 \end{aligned} \quad (4.18)$$

$$w(x,t) = \bar{W} e^{i\omega t} \sin(\lambda x), \quad \psi(x,t) = \bar{\psi} e^{i\omega t} \cos(\lambda x), \quad \lambda = \frac{N\pi}{L} \quad (N=1,2,\dots) \quad (4.19)$$

Par substitution l'équation (4.21) dans l'équation (4.19) et l'équation (4.20) :

$$\begin{aligned} &\left\{ \begin{aligned} &[-\beta GA \lambda^2 + (1 + e0a^2 \lambda^2)(\rho A w^2 - K_{win})] \bar{W} + [-\beta GA \lambda] \bar{\psi} = 0 \\ &[-\beta GA \lambda] \bar{W} + [-\beta AG - EI \lambda^2 + (1 + e0a^2 \lambda^2) \rho I w^2] \bar{\psi} = 0 \end{aligned} \right. \\ \Rightarrow &\left[ (1 + e0a^2 \lambda^2)^2 \rho^2 AI \right] w^4 - \left[ \rho (1 + e0a^2 \lambda^2) (\beta AG^2 + EIA \lambda^2 + (1 + e0a^2 \lambda^2) K_{win} I) \right] w^2 + \\ &\left[ (1 + e0a^2 \lambda^2) (\beta GA + EI \lambda^2) K_{win} + \beta GA EI \lambda^4 \right] = 0 \end{aligned} \quad (4.20)$$

La relation d'onde de fréquence du non local pour le modèle de poutre Timoshenko est donnée en écriture simplifiée par l'expression suivante

$$\begin{aligned} \Rightarrow \omega_{NT} &= \sqrt{\frac{1}{2} \left( \alpha_n \pm \sqrt{(\alpha_n)^2 - 4\beta_n} \right)} \\ \left\{ \begin{aligned} \alpha &= \frac{\beta IG \lambda^2 + \beta AG + EI \lambda^2}{(1 + e0a^2 \lambda^2) \rho I} + \frac{K_{win}}{\rho A} \\ \beta &= \frac{(\beta AG + EI \lambda^2) K_{win}}{(1 + e0a^2 \lambda^2) \rho^2 AI} + \frac{\beta GE \lambda^4}{(1 + e0a^2 \lambda^2)^2 \rho^2} \end{aligned} \right. \end{aligned} \quad (4.21)$$

#### IV.6 Modèle Euler- Bernoulli

Dans le cas du modèle de poutre d'Euler-Bernoulli, le mouvement de vibration transverse est décrit par l'équation suivante

$$\Rightarrow \omega = \sqrt{\frac{EI\lambda^4 + (1 + e0a^2\lambda^2)K_{win}}{(1 + e0a^2\lambda^2)\rho A}} \quad (4.22)$$

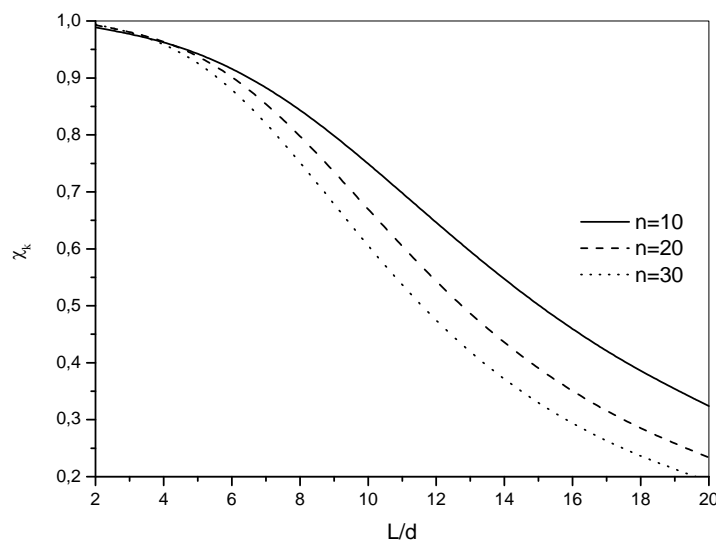
#### IV.7 Résultats et discussions

Pour étudier l'effet de paramètre d'échelle sur les vibrations d'un nanotube de carbone monocouche type zigzag (SWCNT) on utilise le rapport ( $\chi_k$ ). En outre, les caractéristiques de vibration de différent nanotube type zigzag (SWCNTs) sont comparées pour bute d'explorer l'effet de la chiralité et le milieu élastique.

$$\chi_k = \frac{\omega_{NT}(K_{win} = 0)}{\omega_{NT}(K_{win} \neq 0)} \quad (4.23)$$

Où ( $\omega_{NT}$ ) est la fréquence basée sur le modèle non local de Timoshenko

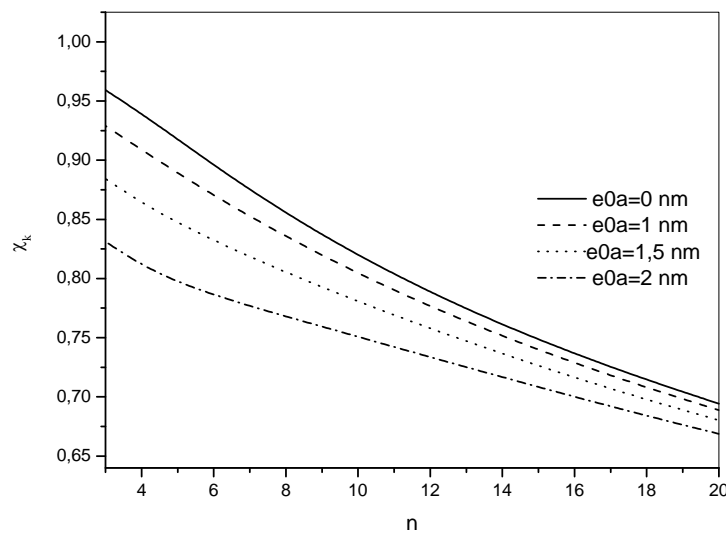
Le rapport de fréquence ( $\chi_k$ ) sert d'indice pour évaluer quantitativement l'effet d'échelle sur les solutions des vibrations de nanotube de carbone type, zigzag



**Figure IV.4 :** La relation entre le rapport des fréquences ( $\chi_k$ ), la chiralité ( $n$ ) et le rapport ( $L/d$ ) pour le type zigzag ou le nombre de mode  $N=1$ .

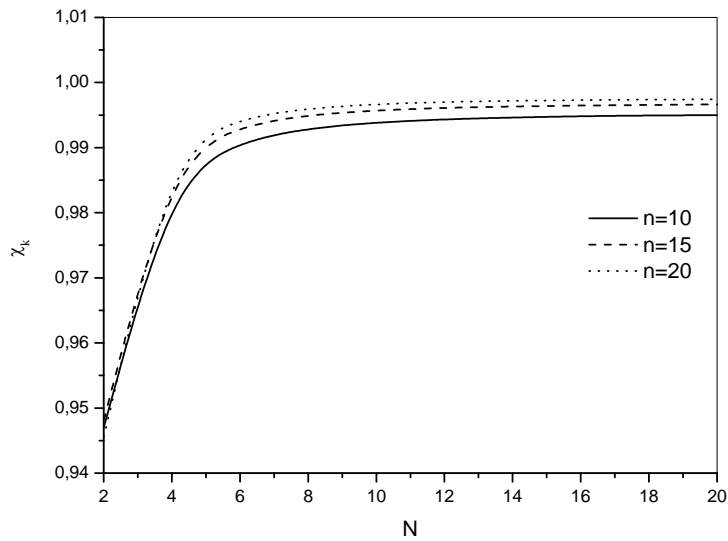
Dans la figure IV.4 Le rapport ( $L/d$ ) ont été prises de (3 à 20). Le nombre de mode ( $N$ ) est 1, le paramètre non local ( $e_0a$ ) est 1nm.

D'après cette figure, on observe qu'il y a une influence significative de l'effet du milieu élastique sur la fréquence du nanotube pour différente chiralité et longueur de nanotube. Avec l'augmentation du rapport  $L/d$  ou la longueur du nanotube l'effet du milieu élastique sur la fréquence augmente. Il peut être vu à partir la même figure que l'effet du milieu élastique sur la fréquence augmente avec l'augmentation de l'indice de chiralité ( $n$ ) et devient plus importante pour les nanotubes courte.



**Figure IV.5:** La relation entre le rapport des fréquences ( $\chi_k$ ), la chiralité ( $n$ ) et le coefficient de petit échelle pour le type zigzag.

L'effet du milieu élastique sur la fréquence du nanotube type zigzag pour différents chiralité et nombre de maille sur la base du modèle nonlocal Timoshenko est présenté dans la figure IV.5. Avec une augmentation du nombre de maille ( $n$ ), l'effet du milieu élastique augmente et cette augmentation est attribuée à l'augmentation du diamètre. En outre, avec l'augmentation du coefficient nonlocal  $e_0a$ , l'effet du milieu élastique sur la fréquence du nanotube augmente et cette variation diminue si le nombre de maille augmente.



**Figure IV.4 :** La relation entre le rapport des fréquences ( $\chi_k$ ), la chiralité ( $n$ ) et le nombre de mode ( $N$ ) pour le type zigzag.

Il peut être vu à partir la figure IV.4 que l'effet du milieu élastique sur la fréquences du nanotube diminue avec l'augmentation de l'indice de chiralité ( $n$ ) et le nombre de mode ( $N$ ).

Sur la base du modèle non local Timoshenko (STB), Les valeurs du rapport de fréquences ( $\chi_k$ ), d'un nanotube de carbone type Zigzag sont présenté dans le tableau IV.1

**Tableau IV.1:** Les valeurs du rapport des fréquences ( $\chi_k$ ) en fonction du rapport  $L/d$  et la chiralité du nanotubes de carbone monocouche type zigzag et ( $e_0a = 2\text{nm}$ ).

n	$K_{win}=0.9$		$K_{win}=1.8$	
	$L/d = 10$	$L/d = 30$	$L/d = 10$	$L/d = 30$
(2,2)	0.85285	0.43203	0.75602	0.32083
(4,4)	0.80854	0.28019	0.69684	0.20214
(6,6)	0.78573	0.21413	0.66821	0.15318
(8,8)	0.76798	0.17884	0.64672	0.12748
(10,10)	0.75084	0.15674	0.62652	0.11152
(12,12)	0.73369	0.14136	0.60684	0.10046
(14,14)	0.71669	0.12988	0.58786	0.09223
(16,16)	0.70011	0.12088	0.56978	0.08579
(18,18)	0.68411	0.11356	0.55271	0.08056
(20,20)	0.66878	0.10747	0.53670	0.07621



On remarque dans le tableau que l'effet du milieu élastique est important lorsque le rapport ( $L/d$ ) ou la longueur du nanotube augmente et lorsque l'indice de chiralité ( $n$ ) ou le diamètre du nanotube augmente.

De plus il est vu que l'effet du milieu élastique augmente si la valeur de ( $k_{win}$ ) augmente, cette variation est attribuée à la rigidité du milieu.

#### **IV.8 : Conclusion :**

Dans ce chapitre on a étudié la vibration libre des nanotubes de carbone monocouche (SWCNT) type Zigzag entourés par une matrice polymère (un milieu élastique) basée sur la théorie l'élasticité non locale et la théorie des poutres de Timoshenko. Les résultats obtenus indiquent la dépendance de l'effet du milieu élastique avec le nombre de mode ( $N$ ), le rapport ( $L/d$ ), le paramètre non-local ( $e_0a$ ) et la variation de ( $k_{win}$ ).

### Conclusion générale :

Nous avons, dans le cadre de ce travail, le développement d'une étude analytique pour déterminer les différents paramètres qui pouvant influencer de la distribution de la vibration libre d'un nanotube de carbone monocouche par l'utilisation du modèle élastique nonlocale de la poutre Euler-Bernoulli et Timoshenko.

Ce modèle permet de déterminer la distribution des rapports des fréquences ( $\chi_N, \chi_k$ ) qui sert d'indice pour évaluer quantitativement l'effet d'échelle sur les solutions des vibrations de nanotube de carbone type zigzag entouré par un milieu élastique. Le paramètre ( $e_0a$ ), le nombre de mode ( $N$ ), le rapport ( $L/d$ ), Le coefficient élastique ( $K_{win}$ ) ont été changés à chaque fois.

En se basant sur la théorie de l'élasticité non locale, et selon l'étude on a conclu que le rapport de fréquences dépend de la chiralité du (SWCNT), le nombre de mode ( $N$ ), le rapport ( $L/d$ ), le paramètre non local ( $e_0a$ ) et le paramètre ( $K_{win}$ ). En d'autres termes l'effet nonlocale augmente avec l'augmentation du nombre de mode ( $N$ ) et diminue avec l'augmentation de la longueur ou le diamètre du nanotube

De plus, on remarque que l'effet du milieu élastique est important lorsque le rapport  $L/d$  ou la longueur du nanotube augmente et lorsque l'indice de chiralité ou le diamètre du nanotube augmente. Cette variation est attribuée à la rigidité du milieu élastique.

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 domaine d'utilisation des nano composites à base de nanotube de carbone pour les applications dans les domaines civils.

### *Références bibliographiques*

#### A

- [**Ait Atmane 2011**]: Ait Atmane Hassen, Vibration des structures composites en tenant compte de L'effe du cisaillement, UNIVERSITE DJILLALI LIABES DE SIDI BEL ABBES, 07 février 2011.
- [**Ajayan 1993 (2)**]: P.M. Ajayan, T.W. Ebbesen, T. Ichihashi, S. Iijima, K. Tanigaki, H. Hiura, Nature, 362 522 (1993).
- [**Al-Hosani 1999**]: K. Al-Hosani, S. Fadhil, A. El-Zafrany, Fundamental solution and boundary element analysis of thick plates on Winkler foundation. Computers and Structures 70 (1999), 325-336.
- [**Aurélien 2007**]: Aurélien Gohier-Cinétique de Croissance de nanotubes de carbone mono-parois et multi-parois orientes par procédé plasma, Thèse de Doctorat de l'Université de Nantes (2007).

#### B

- [**Benzair 2008**]: A. Benzair, A. Tounsi, A. Besseghier, H. Heireche, N. Moulay, L. Boumia, The thermal effect on vibration of single-walled carbon nanotubes using nonlocal Timoshenko beam theory, J. Phys. D: Appl. Phys. 41 (2008) 225404 (10pp)
- [**Besteman-2003**]: K. Besteman, J.-O. Lee, F.G.M. Wiertz, H.A. Heering, C. Dekker. Nano Letters 3, 727(2003).
- [**Béthune 1993**]: D. S. Béthune, C. H. Kiang, M. S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez, R. Beyers, Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer wall, Nature, 363, 605 (1993).
- [**Bozlar 2009**]: M. Bozlar, Modification de surface des nanotubes de carbone par un polymère conducteur électrogénéré pour la réalisation de nanocomposites multifonctionnels, École Normale Supérieure de Cachan- Paris, 2009.

#### C

- [**Chen 2005**]: Z.H. Chen, J. Appenzeller, J. Knoch, Y.M. Lin, P. Avouris, Nano Lett. 5, 1497(2005).
- [**Choi 1999**]: W.B. Choi, D.S. Chung, J.H. Kang, H.Y. Kim, Y.W. Jin, I.T. Han, Y.H. Lee, J.E. Jung, N.S. Lee, G.S. Park, J.M. Kim. Applied Physics Letters 753129 (1999).

[**Chung 2002**]: D.-S. Chung, S.H. Park, H.W. Lee, J.H. Choi, S.N. Cha, J.W. Kim, J.E. Jang, K.W. Min, S.H. Cho, M.J. Yoon, J.S. Lee, C.K. Lee, J.H. Yoo, J.-M. Kim. Applied Physics Letters 80, 4045(2002).

[**Civalek 2007**]: O. Civalek, Nonlinear analysis of thin rectangular plates on Winkler-Pasternak elastic foundations by DSC-HDQ methods. Applied Mathematical Modeling 31 (2007), 606-624.

### D

[**Den Hartog 1960**]: J.P. Den Hartog. Vibrations mécaniques. Dunod, 1960.

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

[**Doyle 1997**]: J.F. Doyle, Wave Propagation in Structures, 2nd ed. (Springer, New York, 1997).

### E

[**Eisenberger 1987**]: M. Eisenberger, J. Clastornik, Vibrations and buckling of a beam on a variable Winkler elastic foundation. Journal of Sound and Vibration 115 (1987), 233-241.

[**Eisenberger 1994**]: M. Eisenberger, Vibration frequencies for beams on variable one- and two-parameter elastic foundations. Journal of Sound and Vibrations 176(5) (1994), 577-584.

[**Eringen 1972**]: Eringen A C 1972 Int. J. Eng. Sci. 10 1

[**Eringen 1983**]: Eringen A C, J ApplPhys, 54 (1983) 4703.

### F

[**Fertis 1995**]: D.G. Fertis. Mechanical and structural vibrations. Wiley interscience, 1995.

[**Fiawoo '04**]: M. F. Fiawoo "Connections nanotubes-catalyseur-substrat: Etude par microscopie électronique en transmission Mémoire de stage de DEA Nanostructures et microsystèmes pour l'électronique et les communications." 2004.

[**Fuhrer-2000**]: M. Fuhrer, J. Nygård, L. Shih, M. Forero, Y.-G. Yoon, M. Mazzoni, H. Choi, J. Ihm, S. Louie, A. Zettl et P. McEuen : Science, 288, 494–497(2000).

### G

- [**Gazetas 1998**]: G. Gazetas, G. Mylonakis, Seismic soil–structure interaction: new evidence and emerging Issues. Geotechnical Special Publication 75 (1998), 1119–1174.
- [**Goj 2004**]: F. H. Gojny, M. H. G. Wichmann, U. Köpke, B. Fiedler and K. Schulte, Composites Science and Technology, vol. 64, Issue 15, pp.2363-2371, 2004.
- [**Grady 2002**]:B.P.Grady, F.Pompeo, R.L.Shambaugh, D.E.Resasco, Journal of physical chemistry B, 2002, 106, 5852-5858.
- [**Gu 2008**]: H. Gu and T. M. Swager, Adv. Mater, vol. 20, pp. 4433–4437, 2008.

### H

- [**Hassen 2010**] : AIT ATMANE Hassen, Vibration des structures composites en tenant compte de l'effet du cisaillement, Université Djillali Liabes de Sidi bel Abbes, 2011.
- [**Heireche 2008**]: H. Heireche, A. Tounsi, A. Benzair, Nanotechnology 19 (2008) 185703.
- [**Hernandez-1998**]: E. Hernandez et al. Physical Review Letters, 80 :4502(1998).
- [**HetVenyi 1961**]: M. HetVenyi, Beams on elastic foundations. University of Michigan Press, Ann Arbor, 1961.
- [**Hirsch-2002**]: Hirsch A. Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, No. 11

### I

- [**Iijima 1991**]: Iijima S, nature 35456(1991).
- [**Iijima S.1993**]: Ichihashi T., « Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter », Nature, 363,603; 1993
- [**Iijima-1996**]: S. Iijima et al. The Journal of Chemical Physics, 104(5) :2089, 1996.
- [**Izard 2004**]: N. Izard, nanotubes de carbone : Systèmes pour la limitation optique, thèse de doctorat, l'Université Montpellier II, (2004). Bibliographie

### J

- [**Javey-2003**] : A. Javey, J. Guo, Q. Wang, M. Lundstrom, H. Dai, Nature 424 (2003) 6949.
- [**Jost 1999**] : O. Jost et al. Appl. Phys. Lett., 75 :2217, (1999).
- [**Jose-Yacaman M.1996**] : Rendon L., Arenas J., Puche M.C.S. “Maya Blue Paint: An Ancient Nanostructured Material.” Science 273, no. 5272 (1996) 223-225.

### K

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

**[Kinaret-2003]**: J. M. Kinaret, T. Nord, S. Viefers. Applied Physics Letters 82 (2003) 1287.

**[Krishnan 1998]**: A. Krishnan, E. Dujardin, T.W. Ebbesen, et al. Young's modulus of single-walled nanotubes. Phys Rev B 1998;58(20):14013–9.

**[Kroto 1985]**: Kroto H.W., Heath J.R., O'Brien S.C., Curl R.F. et Smalley R.E. Nature, 318:162 (1985).

### L

**[Lee-2004]**: S.W. Lee, D.S. Lee, R.E. Morjan, S.H. Jhang, M. Sveningsson, O.A. Nerushev, Y.W. Park, E.E.B. Campbell. Nano Letters 4 2027(2004).

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

**[Liu 2008]**: J. Liu, A. Rasheed, M. L. Minus, S. Kumar, Journal of Applied Polymer Science, vol. 112, pp. 142–156, 2009.

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

**[Lu 1997]**: J. Lu, Elastic properties of carbon nanotubes and nanoropes. Phys Rev Lett 1997;79:1297–300.

### M

**[Ma 2009]**: X. Ma, J.W. Butterworth, G.C. Clifton, Static analysis of an infinite beam resting on a tensionless Pasternak foundation. European Journal of Mechanics A/Solids 28 (2009), 697-703.

**[Mallick 1997]**: P.K. Mallick, Composites Engineering Handbook, Marcel Dekker, USA, 1997.

**[Marcoux 2002]** : Pierre MARCOUX, Réactivité et manipulation de nanotubes de carbone monocouches fonctionnalisation de surface par greffage covalent et mise en oeuvre comme agent structurant, Ecole doctorale d'angers, 25 juin 2002.

**[Martel-1998]**: R. Martel et al., Appl. Phys. Lett. 73 (1998), p. 2447.

## Références bibliographiques

---

**[Meirovitch 1967]:** L. Meirovitch. Analytical Methods in Vibrations. The Macmillan Company, 1967.

**[Menail 2009]:** Analyse de l'effet du vieillissement à l'air, dans l'eau douce et dans l'eau sale, sur le tenue en fatigue de composites à matrice organique, renforcée par des fibres de verre, thèse de doctorat UBMA naba Menail Younès 2009

**[Monthioux 2006] :** Monthioux M, Kuznetsov V.L, □ Who should be given the credit for the discovery of carbon nanotubes ? □ Carbon 44, no. 9 (2006) 1621-1623

**[Moreles 2005]:** Moreles M A, Botello S and Salinas R 2005 J. Sound Vib.284 1119

### N

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

**[Nodal 2001] :** L'industrie française des matériaux composites Etude stratégique réalisée par NODAL CONSULTANTS Rapport final 17 décembre 2001.

### R

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

### P

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

**[PrithuSharma-2007]:** Prithu Sharma, Prerit Ahuja Materials Research Bulletin 43 (2008) 25172526 [Monthioux 2006] : Monthioux M. Kuznetsov V .L. □ . Who should be given the credit for the discovery of carbon nanotubes ? □ Carbon 44,no.9 (2006) 1621-1623.

**[Posadov 1973]:** G. Posadov, M.I., Malikova, T.A., The design of structures on an elastic foundation, Stroiizdat, Moscow, 1973.

### Q

**[Qi 2003]:** P. Qi, O. Vermesh, M. Grecu, A. Javey, Q. Wang, H. Dai. Nano Letters 3 (2003) 347.

### S

[**Shih 1993**]: Y. S. Shih, B. T. Blotter, Non-linear vibration analysis of arbitrarily laminated thin rectangular plates on elastic foundations. *Journal of Sound and Vibration* 167(1993), 433-459.

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

[**Smalley 1997**] : R. E. Smalley, D. T. Colbert, T. Guo, A. G. Rinzler, P. Nikolaev, A. Thess, International Patent, 13 March (1997), international publication number WO 97/09272.

[**So 2005**]: H.-M. So, K. Won, Y.H. Kim, B.-K. Kim, B.H. Ryu, P.S. Na, H. Kim, J.-O. Lee. *Journal of the American Chemical Society* 127 (2005) 11906.

[**Star 2003**]: A. Star, J.-C.P. Gabriel, K. Bradley, G. Gruner. *Nano Letters* 3 459 (2003).

[**Strutt 1945**]: J.S. Strutt (Lord Rayleigh). *Theory of sound*. Dover publications, 1945.

[**Stones 1986**] : A. J. Stones, D. J. Wales, *Chem. Phys. Lett.*, (1986), 128, 501.

### T

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

[**Tho 2005**] : E. T. Thostenson, C. Li, T-W. Chou, *Composites Science and Technology*, vol. 65, pp.491–516, 2005.

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

[**Timoshenko 1921**]: S.P. Timoshenko, *Philos. Mag.* 41, 744 (1921).

[**Timoshenko 1939**]: S. Timoshenko. *Théorie des vibrations*. Librairie polytechnique Ch. Béranger, 1939.

[**Treacy 1996**]: M.M. Treacy, T.W. Ebbesen, J.M. Gibson. *Nature* 381 (1996) 678.

[**Trans 1998**] : S.J. Tans et al., *Nature* 386 (1998), p. 474.



### X

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

### Y

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

[Yu-2000] : M.-F. Yu et al. Physical Review Letters, 84(24) :5552, 2000.

### Z

[Zhang 2005] : Zhang Y Q, Liu G R, Xie X Y, Phys Rev, 71 (2005) 195404-1-195404-7.

[Zhou 1993]: D. Zhou, A General solution to vibrations of beams on variable Winkler elastic foundation. Computers & Structures 47 (1993), 83-90.

[Zu-2008]: Zu-Po Yang, Lijie Ci, James A. Bur, Shawn-Yu Lin, and Pulickel M. Ajayan; Nano Lett., Vol. 8, No. 2, 2008.