

République Algérienne Démocratique Et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Ibn Khaldoun De Tiaret.
Faculté Des Sciences Appliquées
Département Génie Civil



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

Spécialité : Travaux publics

Option : Voies et Ouvrage d'Art (VOA)

Présenté par :

Bouamama Assia Affaf

Benhaouari Rachida

Sujet du mémoire :

**IMPACT DU NOMBRE DE COUCHES D'UN NANOTUBE SUR LA
CHARGE CRITIQUE DE FLAMBEMENT.**

Soutenue publiquement Le 17/06/2018 devant le jury composé de :

Mr : DAOUADJI H. T

Président

Mr : BENSATTALAH T

Rapporteur

Mr : ZIDOUR M

Examineur

Mr : SAOULA Aek

Examineur

Mr : RABAHI A

Examineur

Promotion : 2017/2018

Remerciement

Toute notre parfaite gratitude et remerciement à Allah le plus puissant qui nous a donné la force, le courage et la volonté pour élaborer ce travail.

C'est avec une profonde reconnaissance et considération particulier que nous remercions notre encadreur Mr BENSATTALAH Tayeb pour son soutien, ses conseils judicieux et sa bienveillance durant l'élaboration de ce projet.

Aussi nous exprimons notre reconnaissance à tous les membres du jury d'avoir accepté de lire ce manuscrit, examiné et évalué ce travail.

Enfin, à tous ceux qui nous ont aidés de près ou de loin pour la réalisation de ce Project de fin d'étude.

DEDICACE

À nos chers parents qui nous ont guidé durant les moments les plus pénibles de ce long chemin, nos mères qui ont été là à nos coté et nous ont soutenu durant toute notre vie, et nos pères qui ont sacrifié toute leurs vie afin de nous voir devenir ce que nous sommes.

À toutes personnes qui nous ont aidés à poursuivre nos études

À toutes nos familles

À nos amis et toute notre promotion

À tous les membres du jury

Enfin à tous ceux qui nous sont très chers.

Résumé

A la Base de la théorie de l'élasticité non locale, un modèle analytique non local a été développé via les modèles Euler-Bernoulli et Timoshenko afin d'analyser l'instabilité sous une charge axiale de compression et prévoir les valeurs de cette charge, et on a prend en compte la force de van der Waals entre les couches successives de nanotube de carbone.

L'effet de différentes paramètres qui sont influés sur le flambement est analysé et discuté. Le module de Young utilisé dans cette étude pour les trois cas de types zigzag monocouche, double couches et triple couche de nanotubes de carbone (SWCNTs, DWCNTs et TWCNTs) a été calculé à partir de la simulation de dynamique moléculaire (MD) et numérique qu'il prend en compte le nombre des couche de graphène(N').

Les résultats obtenus indiquent clairement la dépendance de la charge critique de flambement avec la chiralité du nanotube et le nombre des couches de nanotube de carbone. L'effet du coefficient à échelle réduite ($\epsilon_0 a$), la force de van der Waals, le rapport (L/d) et le nombre de couches (N') sur la charge sont analysés et discutés.

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

Mot clé: flambement; théorie non local; chiralité, monocouche, double couche, triple couche, Force de van der waals

Abstract

Based at the non-local elasticity theory, a non-local analytical model was developed via the Euler-Bernoulli and Timoshenko models to analyze the instability under an axial compressive load and predict the values of this load, and the van der Waals force is taken into account between successive layers of carbon nanotubes.

The effect of different parameters that are influenced on buckling is analyzed and discussed. The Young's modulus used in this study for the three cases of zigzag type monocuche, double layer and triple layer of carbon nanotubes (SWCNTs, DWCNTs and TWCNTs) was calculated from the molecular dynamics (MD) and numerical dynamics simulation. It takes into account the number of graphene layers (N').

The results obtained clearly indicate the dependence of the critical buckling load with the chirality of the nanotube and the number of carbon nanotube layers. The effect of the reduced scale coefficient (e_0a), the van der Waals force, the ratio (L/d) and the number of layers (N') on the load are analyzed and discussed.

This research will be important for the application and use of carbon nanotubes in amelioration of nanostructures.

Keyword: buckling; non-local theory; chirality, monolayer, double layer, triple layer, van der Waals force

ملخص

اعتمادا على نظرية المرونة غير المحلية، تم تطوير نموذج غير محلي بفضل النماذج أويلر-برنولي وتيموشينكو من أجل تحليل عدم الاستقرار تحت ضغط الحمولة المحورية وتخمين قيم هذه الحمولة، وتم اخذ بعين الاعتبار قوة فوندر ولز بين الطبقات المتتالية للأنايبب النانوية الكربونية.

يتم تحليل ومناقشة تأثير العوامل المختلفة التي تؤثر على الانبعاج. تم حساب معامل يونغ المستخدم في هذه الدراسة للحالات الثلاث من نوع زيقراق طبقة احادية، طبقة مزدوجة وطبقة ثلاثية من الأنايبب النانوية الكربونية (SWCNTs) (DWCNTs ET TWCNTs)، تم حسابها من محاكاة ديناميات الجزيئية (MD) و الرقمية التي تأخذ في الاعتبار عدد طبقات الجرافين (N^z).

وتشير النتائج التي تم الحصول عليها بوضوح إلى اعتماد حمل الانبعاج الحرج مع هيكل الأنبوب النانوي وعدد طبقات الأنايبب النانوية الكربونية. يتم تحليل ومناقشة تأثير معامل غير محلي ($e0a$) ، قوة فوندر ولز ، نسبة (L/d) وعدد الطبقات (N^z) على الحمولة ومناقشتها. سيكون هذا البحث مهماً لتطبيق الأنايبب النانوية الكربونية لتحسين هيكل النانوي.

الكلمات المفتاحية : انبعاج، نظرية غير محلي، هيكل، أحادي الطبقة ، طبقة مزدوجة ، طبقة ثلاثية ، قوة فوندر

ولز

Table des matières

Résumé	iii
Abstract.....	iv
ملخص	v
Table des matières	vi
Liste des abréviations.....	x
Liste des tableaux.....	xiii
Liste des figures	xiv
Introduction	1
Chapitre I Généralités sur les nanotubes de carbone.....	4
I.1 Introduction	4
I.2 Historique	4
I.3 Les formes allotropiques du carbone.....	5
I.3.1 Le graphite.....	6
I.3.2 Le diamant.....	7
I.3.3 Les fullerènes	8
I.4 Structure des nanotubes de carbone.....	10
I.4.1 Les nanotubes monocouches.....	10
I.4.2 Les nanotubes multicouches.....	15
I.4.3 Echantillons « réels » : fagots, défauts et impuretés	15
I.5 Propriétés des nanotubes de carbone	17
I.5.1 Propriétés mécaniques.....	18
I.5.2 Propriétés thermiques.....	18
I.5.3 Propriétés optiques	19
I.5.4 Propriétés de capillarité.....	20
I.5.5 propriétés électroniques.....	21

I.6	Synthèse de nanotubes.....	22
I.6.1	Méthode de l'arc électrique	23
I.6.2	Méthode d'ablation laser	24
I.6.3	Méthode de dépôt chimique en phase vapeur	27
I.6.4	Décomposition catalytique (HiPCO)	31
I.6.5	Purification des nanotubes	33
I.6.6	Les méthodes chimiques	33
I.6.7	Les méthodes physiques.....	33
I.7	Ouverture des nanotubes	36
I.8	Applications des nanotubes de carbone.....	37
I.9	Données sur le marché actuel des nanotubes de carbone	38
I.10	Conclusion	39
Chapitre II Les Nanocomposites (Polymère-Nanotubes De Carbone).....		40
II.1	Introduction	40
II.2	Généralités sur les nanocomposite	41
II.3	Différent type de nanocomposite :.....	44
II.3.1	Classification des nanocomposites suivant la matrice :	45
II.4	Les renforts	47
II.5	Les différents nanorenforts :.....	48
II.5.1	Nanoparticules à trois dimensions nanométriques :.....	48
II.5.2	Nanoparticules à deux dimensions nanométriques : nanofibres	49
II.5.3	Nanoparticules à une dimension nanométrique : feuillets	49
II.6	Propriétés des nano composites (polymère/NTC):.....	50
II.6.1	Propriétés mécaniques des nanocomposites (NTC/polymère).....	50
II.6.2	Propriétés thermiques des nanocomposites (NTC/polymère).....	52
II.6.3	Propriétés électriques des nanocomposites (NTC/polymère)	53
II.6.4	Comportement au feu:.....	56
II.6.5	Autres propriétés physiques des nanotubes de carbone	56
II.7	Application des nanocomposites dans le domaine de Génie civil :.....	58
II.8	Les limites des nanocomposites :	59
II.9	Généralités sur la structure des polymères	59
II.10	Les nanocomposites et le polymère	62

II.10.1	Polymère linéaire.....	63
II.10.2	Polymère ramifiés:.....	64
II.10.3	Polymère réticulés:	64
II.10.4	Polymère amorphes et polymères cristallisés:.....	65
II.11	Classification des nanocomposites à matrice de polymère selon le type du renfort :	65
II.11.1	Nanocomposites à base de nanotubes de carbone :	66
II.11.2	Nanocomposites à base de nanoparticules :	66
II.11.3	Nanocomposites à base d'argile :	66
II.12	Procédés d'élaboration des nanocomposites (NTC/polymère) :	68
II.12.1	Polymérisation in situ :	68
II.12.2	Mélange en solution :	69
II.12.3	Mélange à l'état fondu :	69
II.13	Application des nanocomposites dans le domaine de Génie civil :	70
II.14	Conclusions :	71
Chapitre III Interaction de van der Waals entre nanotubes		73
III.1	Introduction.....	73
III.1.1	Définition et généralités :	74
III.1.2	Origine des interactions de van der Waals :	75
III.1.3	Méthodes simplifiées du calcul de l'interaction de van der Waals entre corps :	76
III.1.4	Interactions de vdW dans les systèmes graphitiques :	79
III.2	Approche analytique pour l'évaluation de l'interaction de van der Waals entre nanotubes :	82
III.2.1	Constante de Hamaker des nanotubes :	84
III.2.2	Interactions entre tubes :	84
III.3	Energie de cohésion et tension de surface	85
III.3.1	Energie de surface d'une monoparoi :	85
III.3.2	Energie de cohésion et tension de surface d'un faisceau de monofeuillets :	87
III.3.3	Conclusion.....	92

Chapitre IV La charge critique de flambement d'un nanotube de carbone monocouche.....	93
IV.1 Introduction.....	93
IV.2 Qu'est-ce que le flambement ?	93
IV.3 Théorie du milieu continu non-local d'un nanotube de carbone :	94
Les équations de base pour un solide élastique nonlocal, linéaire, homogène et isotrope, n'a pas soumis par une force extérieure sont données par:	94
IV.4 Le modèle de calcul Euler-Bernoulli :	95
IV.5 Le modèle de calcul Timoshenko :	99
IV.6 Conclusion	102
Chapitre V Impact de nombre des couches d'un Nanotube sur la charge critique de Flambement.....	103
V.1 Introduction	103
V.1.1 Nanotube mono, double et triple couche :	103
V.1.2 Le modèle de calcul Euler-Bernoulli:	104
V.2 Conclusion :	113
Chapitre VI Résultats et discussions	114
VI.1 Introduction :	114
VI.2 Les caractéristiques et les propriétés utilisées	114
VI.3 Résultats et discussions:.....	115
VI.3.1 1 ^{er} Cas : Nanotube monocouche :	115
VI.3.2 2 ^{ème} cas Double couches d'un nanotube de carbone :	118
VI.3.3 3 ^{ème} cas Triple couche d'un nanotube de carbone:	119
VI.4 Conclusion :	121
Conclusion	122
Bibliographie	124

Liste des abréviations

PLSN:	Polymère Layered Silicate nanocomposite
SWCNT:	SingleWall Carbone NanoTube.
MWCNT:	Multi Wall Carbone NanoTube (nanotube multi paroi).
HiPCo:	High-Pressure CO Conversion (procédé monoxyde de carbone haute-pression).
C-C:	La liaison carbone-carbone.
DWCNT	Dable Wall Carbone NanoTube (nanotube double paroi).
NTC:	Carbone NanoTube.
CVD:	Chemical Vapor Deposition (dépôt chimique en phase vapeur)
C60:	Fullerène C60.
C70:	Fullerène C70.
C80:	Fullerène C80.
HFCVD:	Hot Filament Chemical Vapor Deposition
NEMS:	Nano Electro Mechanical Systems
RAM:	Random Access Memory
CNI:	Carbon Nanotech Inc
PE :	Polyéthylène
PP :	Polypropylène
PS :	Polystyrène
PA :	Polyamide
PC :	Polycarbonate
TP :	Thermoplastique
MMCs :	Composites à matrice métallique
AFM :	Microscopie à force atomique
MWNT :	Nanotube de carbone à simple paroi
vdW :	van der Waals

Symboles

d_{p-p}	Distance entre plans graphitiques
N_A	Nombre d'Avogadro
$M(C)$	Masse molaire de l'atome de carbone
k_B	Constante de Boltzmann
$d_{\text{équilibre}}$	Distance à l'équilibre entre nanotubes
A	Constante d'Hamaker
F_{vdW}	Force de van der Waals
λ	Distance entre contacts dans un empilement de fibres
N	Nombre de contacts par unité de volume dans un empilement de fibres
ϕ	Fraction volumique
E_C	Energie d'interaction de van der Waals par contact
R_{NT-NT}	Résistance ohmique au contact entre nanotubes
A	La surface de la section d'un nanotube.
\vec{a}_1, \vec{a}_2	Les vecteurs de base du graphène.
\vec{ch}	Le vecteur chiral.
C_{ijkl}	Le tenseur de module d'élasticité.
d	Le diamètre du nanotube interne.
E	Le module de Young du nanotube.
e_0	Une constante appropriée à chaque matériel.
e_0a	Le coefficient de petite échelle.
G	Le module de cisaillement.
t	Épaisseur de la couche d'un nanotube de carbone.
N	Le nombre de mode.
l	La longueur de la liaison carbone-carbone.

L	La longueur du nanotube de carbone.
L/d	Le rapport longueur/diamètre.
M	Le moment de flexion.
(n, m)	Un couple de nombres entiers qui définit la structure du nanotube.
P_{cr}	La charge critique de flambement de nanotube de carbone
R	Le rayon du nanotube.
u_i	Le vecteur de déplacement.
V	La force de cisaillement.
Ω	Le déplacement transversal.
W	Amplitude de la deformation
X	L'axe des coordonnées axiales.
Z	Coordonnée mesurée positive à mi-distance dans la direction transversale.
β	Le coefficient correcteur de cisaillement.
ε	La déformation axiale d'un nanotube de carbone.
I	Moment d'inertie
γ	La déformation tangentielle.
ν	Le coefficient de poisson.
$\bar{\theta}$	L'angle chiral.
σ	La contrainte axiale.
σ_{ij} et ε_{ij}	Les tenseurs des contraintes et déformations.
τ	Contrainte tangentielle.
ψ	L'angle de rotation de la section d'une poutre.
K	Constante d'allongement de la liaison.
d_R	Le plus grand diviseur commun.
P_{cr}	La charge critique de flambement

Liste des tableaux

Tableau I-1- Des résultats de la synthèse de nanotubes de carbone réalisées par CVD [Gohier 2007]. 30

Tableau II-2- les matériaux nanocomposites..... 43

Tableau II-3- Structures chimiques de quelques polymères. [Com 2005a]. 61

Tableau III-1- Résultats de la littérature sur les interactions de van der Waals dans les systèmes Graphitiques 83

Tableau VI-1- Liste les valeurs du module de Young du nanotube de carbone mono, double et triple couches pour différentes chiralités 115

Tableau VI-1- liste des valeurs de la charge critique de flambement non local pour différente chiralité, en variant le rapporte ($W=L/d$) des nanotubes de carbone type zigzag 116

Tableau VI-3- Les valeurs de rapport (W) pour type zigzag(14,0) en variant le (e_0a) des nanotubes de carbone ou le nombre de mode ($N=1$). 118

Tableau VI-4- Les valeurs de la charge critique pour les rapports ($W=10$ et 60) et différentes chiralités de la triple couche d'un nanotube de carbone en ($e_0a=2nm$) et nombre de mode ($k=1$). 119

Liste des figures

Figure II-1 : Structure du graphite.....	6
Figure I-2 : Structure du diamant	7
Figure I-3 : la forme allotropique du carbone (le C60)	9
Figure I-4 : Du C60 au C80 : les atomes ajoutés au C60 pour obtenir le C70 et le C80 sont représentés en rouge.....	9
Figure I-5 : Nanotube de carbone monocouche.....	10
Figure I-6 Récapitulation des différentes formes allotropiques du carbone abordées dans ce paragraphe.....	10
Figure I-7 : Repliement d'un feuillet graphène et raccordement de manière à former un nanotube zigzag.	11
Figure I-8 - Repliement d'un feuillet graphène et raccordement de manière à former un nanotube armchair.....	12
Figure I-9 - Repliement d'un feuillet graphène, translation d'un bord parallèlement à l'axe du nanotube, puis raccordement de manière à former un nanotube chiral. Cette chiralité provient de son caractère héliocoïdale.....	12
Figure I-10 -. Représentation du vecteur \vec{ch} définissant l'enroulement du feuillet graphitique autour de l'axe du nanotube de chiralité (n ,m). Par construction, le vecteur $OM=\vec{ch}$ est perpendiculaire à l'axe du tube.	13
Figure I-11 -. Caractéristique structurales d'un nanotube de carbone monocouche en fonction de sa symétrie $\vec{a}_{cc} = 1.42 \text{ \AA}$	14
Figure I-12 . Quelques distances interatomiques dans les feuillets graphitiques des nanotubes.	14
Figure I-13 . . Image MET de fagot de nanotubes monocouches en coupe transversale	15
Figure I-14 . Influence du type de cycle sur la courbure de la surface.....	16
Figure I-15 . Image MET des extrémités de deux nanotubes multicouches.....	16
Figure I-16 . Introduction d'une paire pentagone-heptagone provoquant une variation de diamètre et de chiralité : a- de (11,0) à (12,0) ; b- de (9,0) à (12,0).	17

Figure I-17 . Fe encapsulé dans un MWNT [Grobert 1999] b. C82 encapsulé dans un (SWNT). [Suenaga1 2000].	20
Figure I-18 . Propriétés électroniques des nanotubes de carbone monocouches en fonction de leurs indices de chiralité (n, m).	21
Figure I-19 Schéma d'un réacteur de synthèse de nanotubes de carbone par la méthode de l'arc électrique [Marcoux 2002].	24
Figure I-20 Schéma de l'appareillage d'ablation laser.	25
Figure I-21 Réacteur de synthèse laser continu (CO ₂) de l'ONERA [Castignolles 2004].	26
Figure I-22 Schéma d'un réacteur CVD pour la croissance des (NTC) [Gohier 2007]	28
Figure I-23 Nanotubes synthétisés par CVD : a. (MWNT) désorientés [Emmenegger 2003] b. (SWNT) orientés verticalement par soutien mutuel [Maruyama 2005].	29
Figure I-24 Schéma du dispositif expérimental utilisé pour la croissance des (SWNT) et des nanotubes biparois par (HFCVD) avec un suivi optique in situ. [Buchoux 2011].	30
Figure I-25 à gauche : Schéma du Production de nanotubes par méthode HiPCo [Marcoux 2002]. A droite: Image TEM de nanotubes (HiPCO). [Nikolaev 1999].	33
Figure I-26 Essai de traction sur un nanotube individuel à l'aide d'un AFM.[Yu M.F. et al.2000].	37
Figure II-1: a. matériau composite b. nano composite	45
Figure II-2: Représentation schématique des différents renforts. (a) nanoparticule ;	49
Figure II-3: Concept de dispersion et distribution dans les nanocomposites :	59
Figure II-4: Les liaisons entre les atomes dans les polymères. [Gse 1988]	60
Figure II-5: Modèle de nano-composite en 3D	63
Figure II-6: polymères linéaires	64
Figure II-7: Homopolymère ramifié (a) et copolymère ramifié (b).	64
Figure II-8: polymère réticulé avec ponts di-sulfure reliant deux chaînes.	65
Figure II-9: Représentation schématique d'un polymère semi-cristallisé.	65
Figure II-10: Schéma des différentes morphologies de nanocomposites rencontrées:	67
Figure II-11: Méthodes d'élaborations des nanocomposites polymères : a) mise en œuvre dans le fondu, b) mise en solution et c) polymérisation in situ [Althues et al ,(2007)]	70
Figure III-1 - Trois types d'empilement des couches graphèmes	79
Figure III-2: – Energie de surface d'une monoparoi en fonction de son rayon.	87

Figure III-3: Motif du faisceau de nanotubes (coupe de section)	88
Figure III-4: Vue en coupe de la section hexagonale d'un faisceau de degré 4.....	90
Figure III-5: Les nanotubes de carbone multicouche coaxial	92
Figure IV-1: Une poutre soumis à flambement.....	95
Figure IV-2: Un petit élément de la poutre.....	96
Figure V-1 - mono, double et triple couches des nanotubes de carbone.	104
Figure V-2 - Une poutre constitué par double couche de nanotube soumis à la compression axiale.....	104
Figure V-3 - Un petit élément de la poutre.....	105
Figure V-4 - Une poutre constitué par triple couches de nanotube soumis à la compression axiale.....	110
Figure VI-1: la charge critique de flambement en fonction des différentes valeurs des ($W=L/d$) d'un NTCs type zigzag (14,0), pour différents valeurs (e_0a).....	117
Figure VI-2: la charge critique de flambement pour différent chiralité de nanotube de carbone monocouche type zigzag en fonction du rapport (W) avec $e_0a=2$ et mode ($k=1$).....	117
Figure VI-3: La charge critique de flambement en fonction de rapport (W) de double couche d'un nanotube de type zigzag (14,0)@(23,0) pour les différentes valeurs de (e_0a) et avec mode ($k=1$).....	119
Figure VI-4: la charge critique de flambement triple couche d'un nanotube de carbone (14,0)@(23,0)@(32,0) en fonction de rapport (W) pour les différentes valeurs de (e_0a) et avec mode ($k=1$).	120
Figure VI-5: Comparaison la charge critique de flambement entre mono, double et triple couche d'un nanotube de carbone en fonction de rapport (W) pour les différentes valeurs de (e_0a) et avec mode ($k=1$).....	121

Introduction générale

Depuis quelques années, l'intérêt que suscitent les nanotechnologies et les nanosciences prend de plus en plus d'ampleur. Comme leurs noms l'indiquent, ces deux appellations regroupent l'ensemble des techniques visant à produire, manipuler et utiliser des objets et matériaux à l'échelle du nanomètre. En 2006, l'investissement dans ces domaines a été de 10.5 milliards de dollars au niveau mondial et la croissance des investissements est estimée à 40% par an.

Aujourd'hui nanotubes c'est la première structure de carbone ont certainement été observées pour la première fois en 1952. L'utilisation quotidienne des matériaux polymères dans des secteurs d'activité divers comme l'automobile ou l'emballage nécessite des progrès et innovations permettant d'améliorer les propriétés de ces matériaux et d'augmenter la diversification de leurs champs d'applications. L'incorporation d'agents renforçant dans les polymères conduit à des matériaux dits composites et permet de répondre efficacement aux attentes économiques et pratiques. Le noir de carbone, les fibres de verres ainsi que de nombreuses charges minérales sont devenues aujourd'hui classiques.

Au début des années 90 est apparue une nouvelle classe de composites faisant intervenir des particules d'argiles lamellaires nanométriques en tant que charges. On est ainsi passé d'une taille micrométrique avec les charges dites traditionnelles à nanométrique avec les argiles, parlant dès lors de « Nanocomposites », ou « Polymer Layered Silicate nanocomposite » (PLSN). Les premiers travaux de recherches effectués sur les nanocomposites ont mis en évidence le large potentiel d'applications industrielles que pouvaient offrir ces matériaux et ce pour de très faibles pourcentages de charges contrairement à ce qui était connu jusqu'alors. L'amélioration des propriétés tient notamment à l'augmentation des modules, à la tenue au feu ou à l'imperméabilité de ces matériaux.

Rapidement, les auteurs ont souligné qu'il fallait pour cela optimiser et contrôler la dispersion des particules, afin d'utiliser au mieux leurs aspects structuraux tels que leur grande surface spécifique permettant de très nombreuses interactions polymère/particule ainsi que leur facteur de forme élevée.

Les propriétés des nanocomposites dépendent de la concentration et de l'état de dispersion des nanocharges dans la matrice. La mesure de l'état de dispersion des nanotubes de carbone dans la matrice polymère est un autre enjeu majeur pour l'avenir des nanocomposites.

Il n'existe aujourd'hui aucune méthode directe permettant de déterminer l'état de dispersion des nanotubes dans la matrice. Certes, les microscopes électroniques actuels permettent d'avoir des vues très précises des nanocomposites, mais ces dernières montrent seulement une partie infime du matériau. D'autres méthodes, indirectes, telles que les mesures électriques ou rhéologiques permettent, cependant, d'estimer l'état de dispersion dans l'ensemble de la matrice polymère.

Bien souvent, ces méthodes de mesure font apparaître un phénomène de percolation.

Les comportements mécaniques d'un nanotube de carbone à une seule couche (SWNT) ou multi couche (MWNT) ont été l'objet de nombreuses recherches récentes.

Ce travail est composé de cinq chapitres: Dans le premier chapitre, nous décrirons les différents types de nanotubes de carbone en détaillant leurs propriétés et les différentes techniques de synthèse tel que la méthode d'ablation laser, l'arc électrique, dépôt chimique en phase vapeur et la méthode dite (HiPCo), de nombreuses applications seront ensuite présentées. Enfin, nous donnerons les défauts des nanotubes de carbone et nous nous intéressons à leurs applications. Le deuxième chapitre introduira les techniques expérimentales utilisées dans cette mémoire, ainsi que le système. Dans ce chapitre sera détaillé le nouveau mode de préparation utilisé pour l'élaboration des nanocomposites. Celui-ci a été conçu, à partir de l'expérience et des connaissances acquises dans le laboratoire sur le comportement en phase aqueuse de la Lapointe. Il consistera principalement en l'utilisation et l'optimisation d'un concept dit de « comptabilisation organophile » des particules. Et fera l'objet du troisième chapitre. Il s'agit de dériver quelques expressions simples de l'énergie d'interaction entre tubes. Ces expressions sont utilisées pour évaluer l'effet des forces de van der Waals dans un enchevêtrement de tubes. La fabrication et la caractérisation de composites à base de nanotubes permettent de lever en partie la difficulté de la manipulation, d'aborder des sujets tels que la dispersion des nanotubes, le renforcement mécanique, les propriétés électriques et

de mesurer quelques propriétés avec l'espoir de remonter aux propriétés des tubes, notamment par la méthode inverse. Dans quatrième chapitre nous présenterons le développement mathématique du modèle élastique non local de la théorie de l'Euler-Bernoulli et Timoshenko du modèle zigzag, le nombre de mode, le coefficient non local (e_0a) et le rapport (L/d), et Module de Yong, sur la charge critique de flambement d'un nanotube de carbone de monocouche à (SWNT) dans milieu sans élastique, Ainsi, l'interprétation van der Waals des résultats obtenus. et dans dernière chapitre Dans ce chapitre l'étude porte sur le flambement libre d'un nanotube de carbone de double et triple couche entourer par une matrice polymère par l'utilisation du modèle Euler-Bernoulli. Des développements des équations avec module de Yong (E), le paramètre (e_0a), le rapport W (L/d), sont traités pour étudier les rapports de fréquences (N) de (DWNT) et (TWNT).

Chapitre I

Généralités sur les nanotubes de carbone

I.1 Introduction

Un mode nouveau est en train de naître, un mode qui nous promet des produits plus petits, plus léger, moins onéreux s'appelle le nano-monde, c'est-à-dire le monde des nanosciences et des nanotechnologies. Le nano-monde porteur de promesses scientifiques et technologiques permettant à chacun de vivre dans un cadre agréable, dans un environnement plus propre, ayant accès à des traitements médicaux plus efficaces, disposant des moyens de communication plus performante. Ce monde fascinant vise à élaborer de nouveaux matériaux et des composants toujours plus petits, à construire «atome par atome» de nouvelles molécules puis à les assembler pour réaliser de nouvelles fonctions, et à exploiter des phénomènes nouveaux qui n'apparaissent, qu'à l'échelle du nanomètre. L'un de ces matériaux est les nanotubes de carbone. Ce premier chapitre, est consacré à une présentation générale des nanotubes de carbone.

Nous commencerons par décrire Les formes traditionnelles du carbone tel que le graphite, le diamant et les Carbones "mal organisés" ainsi que Les nouvelles formes du carbone comme le fullerène, les nanotubes multifeuillets et monofeuillets. En second lieu nous nous focalisons sur les procédés de synthèse les plus répandus tel que la méthode d'ablation laser, l'arc électrique, dépôt chimique en phase vapeur et la méthode dite (*HiPCo*), en nous attachant à exposer les avantages et les inconvénients de chacun d'entre eux. Après avoir présenté leurs propriétés mécaniques, thermiques, optiques et électroniques, nous donnerons les Défauts des nanotubes de carbone. Enfin, nous nous intéressons à leurs applications et leurs risques.

I.2 Historique

Les nanotubes de carbone sont l'un des quatre états allotropiques connus du carbone. Ce sont des tubes jusqu'à mille fois plus longs que larges, d'un diamètre de l'ordre du

nanomètre. Ils ont de quelques microns à quelques dizaines de microns de longueur. Ces matériaux sont les premiers produits industriels issus de la nanotechnologie et ils sont souvent présentés comme le matériau miracle du XXI^{ème} siècle.

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

Jusqu'en 1985, les seules formes cristallines connues du carbone étaient le graphite et le diamant. En 1985, R.E.Smalley et al [Liu 1986] ont découvert une nouvelle forme de carbone, la molécule de fullerène C₆₀ qui leur valut le prix Nobel de chimie en 1996. L'histoire des nanotubes de carbone est réellement amorcée par la découverte du fullerène C₆₀. En 1991, Iijima [Iijima 1991] met en évidence l'existence d'un nouvel état solide carboné en relation avec le fullerène, en observant des structures tubulaires par microscopie électronique dans des fibres de carbone qu'il nomme nanotubes de carbone, produits secondaires de la formation de fullerènes par la méthode à arc électrique.

Iijima était la première personne à identifier les nanotubes de carbone comme une nouvelle forme allotropique du carbone. Deux ans plus tard, les équipes d'Iijima [Iijima 1993] et de Bethune [Bethune 1993] publient successivement la découverte de l'existence des nanotubes de carbone mono-parois SWCNTs. Depuis, un intense effort de recherche a été entreprise pour améliorer notre connaissance des NTCs.

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

I.3 Les formes allotropiques du carbone

Le carbone est le quatrième élément le plus abondant dans le système solaire et le sixième plus abondant dans l'univers, bien qu'il ne soit que dixième au niveau de l'abondance

terrestre. Il existe dans la croûte terrestre à la teneur moyenne de 180 ppm [Greenwood E 1997], la plupart du temps sous forme de composés, et dans l'atmosphère, sous forme de CO₂, CO et de méthane. [Brady J. E 1998], Il y a trois isotopes : ¹²C (98,89 %), ¹³C (1,11 %) et des traces de ¹⁴C, lequel est formé à partir de ¹⁴N dans la haute atmosphère, du fait du bombardement de neutrons [Cotton F. A 1998], On peut distinguer trois formes allotropiques pour le carbone élémentaire : le graphite, le diamant et les fullerènes.

I.3.1 Le graphite

Le graphite est un solide noir de structure hexagonale comme représenté sur la Figure 1. 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. 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.

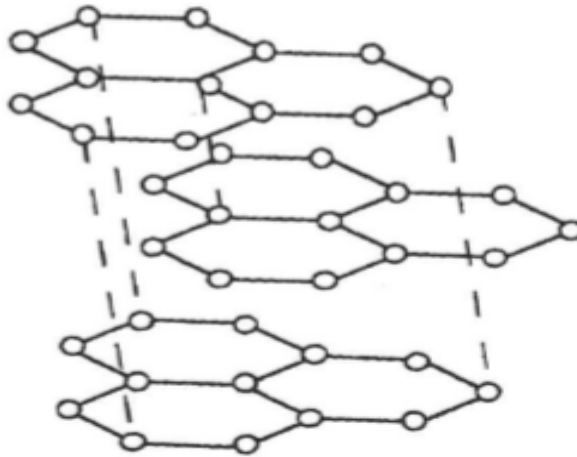


Figure II-1 : Structure du graphite

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 π 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) [Pierson H. O 1993], le graphite ne conduit pas aussi bien que les métaux à cause de sa faible densité de porteurs de charges [Yakobson B. I. 1997]. 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.3.2 Le diamant

Le diamant est la forme allotropique ne comportant que des carbones sp^3 . Il consiste en des atomes liés comme indiqués sur la Figure 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⁻¹), 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.

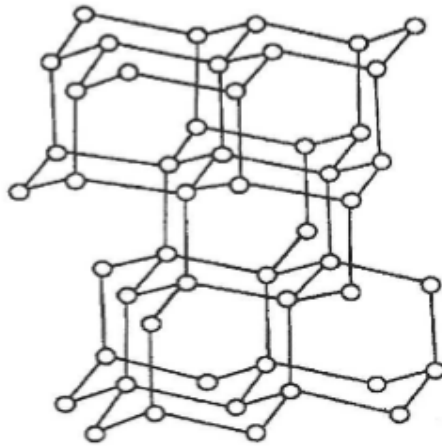


Figure I-2 : Structure du diamant

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 (3,51 contre 2,22). 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.

I.3.3 Les fullerènes

Considérons le graphite, phase thermodynamiquement stable du carbone : chacun de ses plans graphène possède un très grand nombre, disons une infinité, d'atomes de carbone. Si l'on réduit beaucoup ce nombre d'atomes, le nombre de liaisons pendantes sur les bords d'un plan graphène devient élevé : la structure doit alors « se refermer » sur elle-même. Si le nombre de carbones est inférieur à quelques centaines, les structures stables sont fermées : il s'agit des fullerènes, de formule brute C_{2n} . En conséquence directe du théorème d'Euler, on peut calculer que 12 pentagones sont nécessaires pour donner la courbure permettant à la structure de se refermer sur elle-même. [Ajayan P. M. 1999] Avec 12 pentagones et 20 hexagones on forme le fameux C60, ou buckminster fullerène, du nom de Buckminster Fuller (architecte ayant conçu les dômes géodésiques, des structures spatiales offrant un grand volume, pour une résistance et une légèreté inégalées). Ce fullerène est représenté sur la Figure 3 avec ses deux types de liaisons C-C : celles qui sont communes à deux hexagones sont appelées liaisons 6-6, celles qui sont communes à un hexagone et un pentagone sont nommées liaisons 5-6. Du fait de la délocalisation électronique des électrons π , les carbones sont tous chimiquement équivalents : un spectre RMN ^{13}C du C60 en solution ne comporte qu'un seul pic.

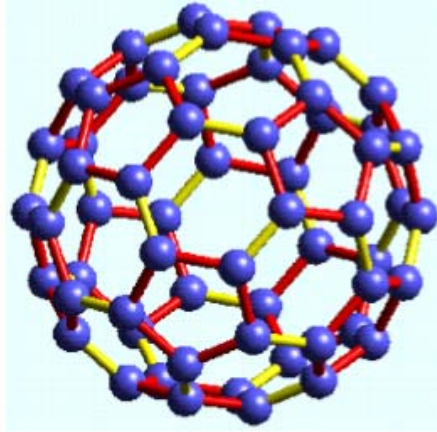


Figure I-3 : la forme allotropique du carbone (le C60)

C'est une structure du C60. Les liaisons C-C communes à un hexagone sont représentées en rouge, les liaisons communes à deux hexagones sont représentées en jaune.

En coupant en deux parties égales le C60 et en ajoutant des atomes de carbone avant de refermer la structure (cf. Figure 4), on peut construire le C70 (25 hexagones, 12 pentagones) et le C80 (30 hexagones, 12 pentagones).

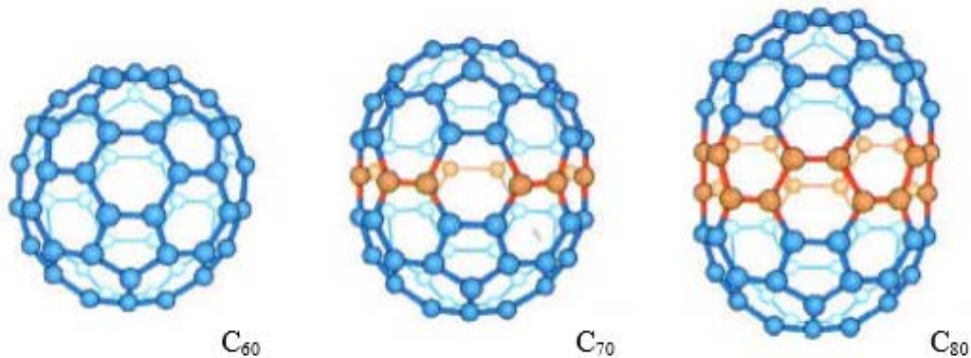


Figure I-4 : Du C60 au C80 : les atomes ajoutés au C60 pour obtenir le C70 et le C80 sont représentés en rouge.

En ajoutant encore des carbones, on arrive à un fullerène allongé avec plusieurs centaines à plusieurs millions d'hexagones et 12 pentagones : on obtient un nanotube de carbone monocouche (cf. Figure 4). La Figure 6 récapitule les différentes formes allotropiques du carbone abordées dans ce paragraphe.

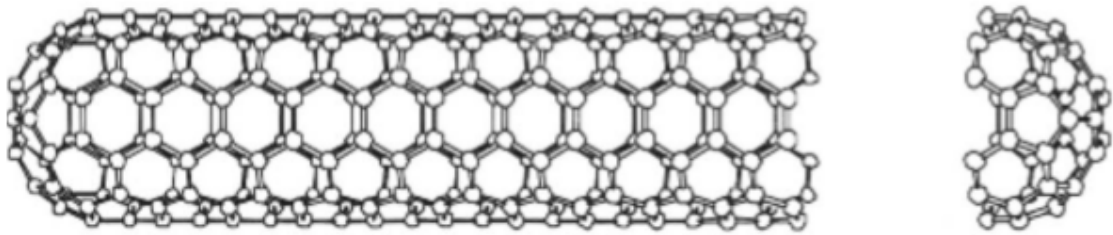


Figure I-5 : Nanotube de carbone monocouche.

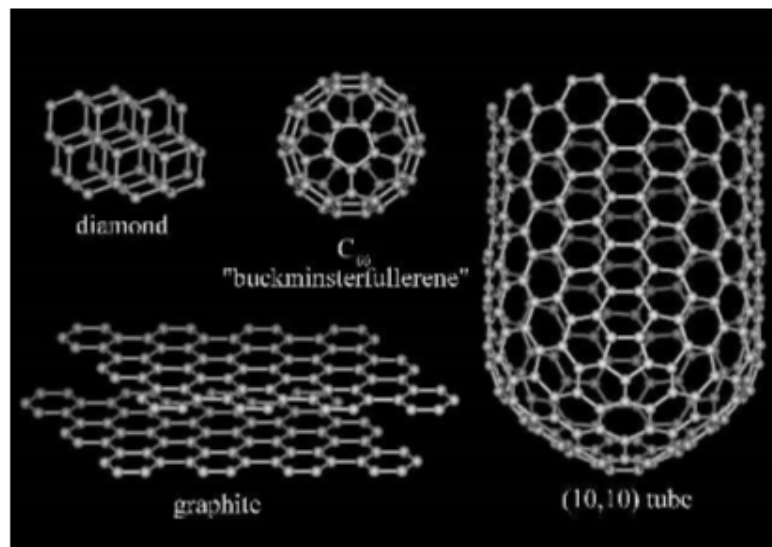


Figure I-6 Récapitulation des différentes formes allotropiques du carbone abordées dans ce paragraphe.

I.4 Structure des nanotubes de carbone

I.4.1 Les nanotubes monocouches

Comme son nom l'indique, un nanotube monocouche est constitué d'un seul feuillet graphène. L'acronyme SWNT (Single-Walled carbon NanoTube) est couramment employé pour les désigner. Les valeurs de diamètres de SWNTs se situent typiquement autour de 1 nm. Les longueurs quant à elles peuvent aller jusqu'à quelques μm . Reprenons le « principe de construction » des fullerènes abordé dans le paragraphe I.3.3 : on prend un feuillet graphène fini et on le replie de manière à former un tube, comme schématisé sur la Figure -7. Le feuillet graphène possède deux types de bord, nommés armchair et zigzag du fait de leur apparence. Traçons une ligne parallèlement au bord zigzag (cf. Figure-7), replions le feuillet

graphène en un rouleau et raccordons ses deux bords armchair de manière à former un tube : on obtient un nanotube zigzag. Les hexagones décrivent des cercles perpendiculaires à l'axe du tube. On peut également prendre un feuillet graphène où le bord long est le bord zigzag (cf. Figure -8, on conserve notre ligne repère tracée parallèlement au bord zigzag). On replie le feuillet et on raccorde ses deux bords zigzag : on obtient alors un deuxième type de tube, un nanotube armchair. Les hexagones s'alignent parallèlement à l'axe du tube.

On peut enfin effectuer une translation d'un bord du feuillet graphène par rapport à l'autre, parallèlement à l'axe du tube (cf. Figure-9), avant de raccorder les bords pour former le tube. Un nanotube chiral est alors obtenu. La chiralité de cet objet vient du fait que l'on a introduit une hélicité en combinant deux opérations de symétrie : une translation le long de l'axe du tube (le glissement d'un bord du feuillet par rapport à l'autre) combinée à une rotation autour de ce même axe (le raccordement des deux bords). Les hexagones s'enroulent donc autour de l'axe du nanotube de manière hélicoïdale.

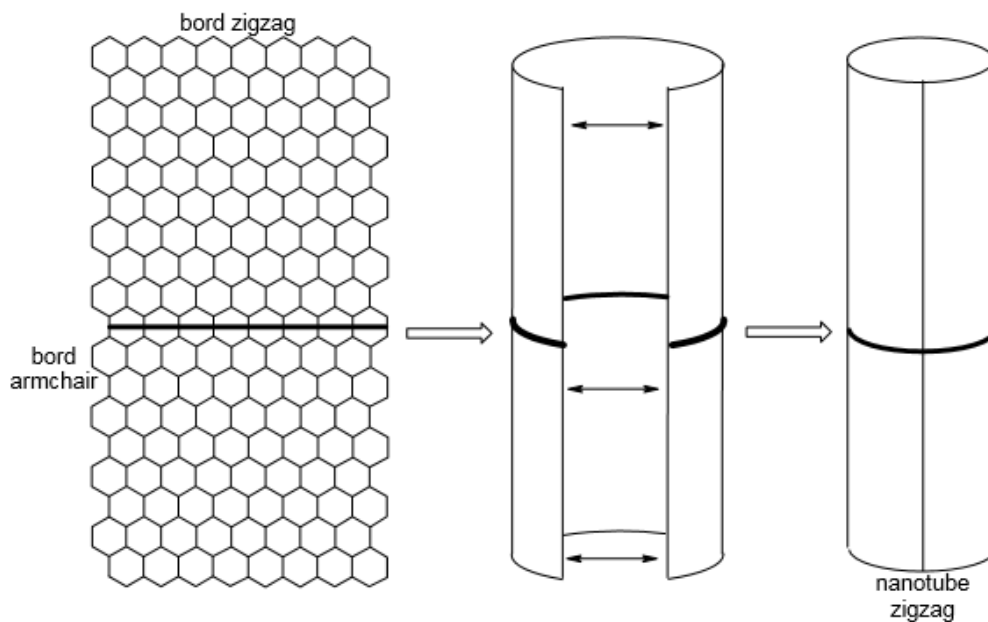


Figure I-7 : Repliement d'un feuillet graphène et raccordement de manière à former un nanotube zigzag.

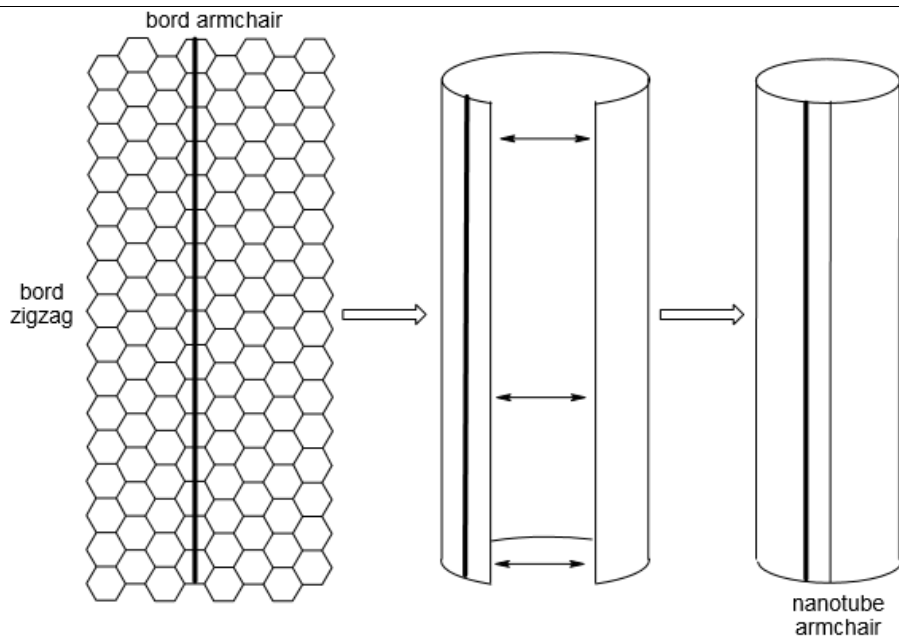


Figure I-8 - Repliement d'un feuillet graphène et raccordement de manière à former un nanotube armchair.

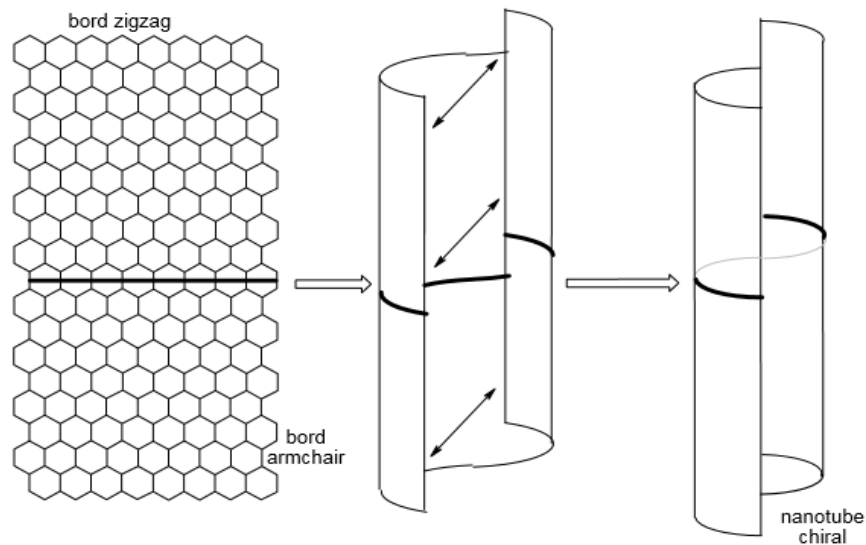


Figure I-9 - Repliement d'un feuillet graphène, translation d'un bord parallèlement à l'axe du nanotube, puis raccordement de manière à former un nanotube chiral. Cette chiralité provient de son caractère hélicoïdale.

Ces différents type de symétrie (armchair, zigzag, chiral) sont caractérisés par l'emploi de deux indices (n,m) , dits indices de chiralité. Pour cela, on définit une base (\vec{a}_1, \vec{a}_2) dans le plan graphène. Prenons un point quelconque O sur la surface du nanotube et faisons le tour

du tube dans un plan perpendiculaire à son axe de manière à revenir à notre point de départ (trajet O→M, cf. Figure 10). Pour définir la symétrie de l'enroulement du feuillet graphène autour de l'axe, il suffit alors de décomposer le vecteur $OM = \vec{C}_h$ dans la base précédemment définie :

$$\vec{C}_h = n \vec{a}_1 + m \vec{a}_2$$

où n et m sont des entiers. Il s'agit des indices de chiralité.

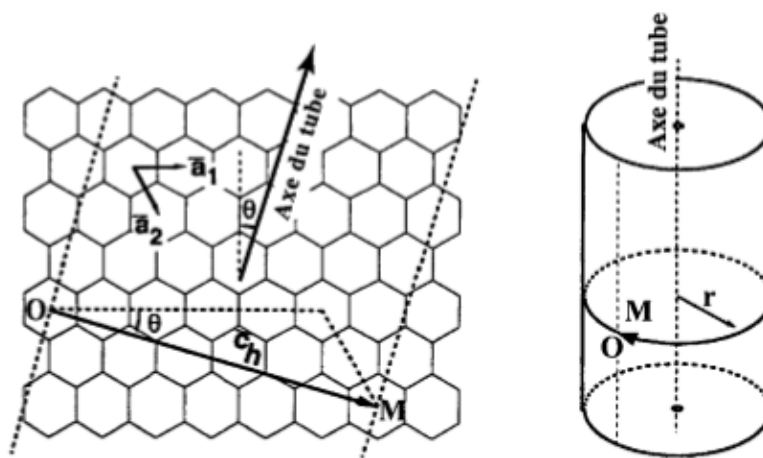


Figure I-10 -.Représentation du vecteur \vec{C}_h définissant l'enroulement du feuillet graphitique autour de l'axe du nanotube de chiralité (n ,m).Par construction, le vecteur $OM = \vec{C}_h$ est perpendiculaire à l'axe du tube.

On nomme θ l'angle entre les vecteurs \vec{C}_h et \vec{a}_1 , \vec{a}_2 (appelé angle de chiralité). La symétrie d'un nanotube (n,m) peut également être caractérisée par la valeur de cet angle, comprise entre 0 et 30° : $\theta = 0^\circ$: n = 0 ou m = 0 \Rightarrow nanotube de configuration zigzag • $\theta = 30^\circ$: n = m \Rightarrow nanotube de configuration armchair • $0 < \theta < 30^\circ$: nanotube chiral •

Récapitulons ces données concernant les différents types de symétrie de nanotubes monocouches (est la longueur de la liaison C-C dans ces composés, 32 soit 1,42 Å) :

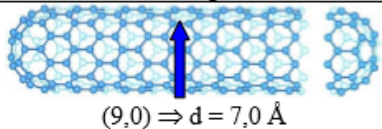
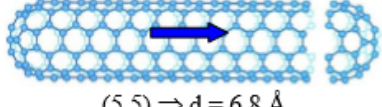
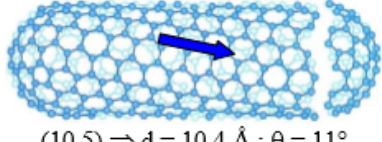
Symétrie	Indices	Angle de chiralité	Diamètre	Exemple
zigzag	$(n,0)$ $n = 0$ ou $m = 0$	$\theta = 0^\circ$	$d = a_{cc} \frac{\sqrt{3} m}{\pi}$	 $(9,0) \Rightarrow d = 7,0 \text{ \AA}$
armchair	(n,n) $n = m$	$\theta = 30^\circ$	$d = a_{cc} \frac{3n}{\pi}$	 $(5,5) \Rightarrow d = 6,8 \text{ \AA}$
chirale	(n,m) $n \neq m$	$0 < \theta < 30^\circ$ $\theta = \text{Arctan}\left(\frac{m\sqrt{3}}{2n+m}\right)$	$d = a_{cc} \frac{\sqrt{3(n^2 + nm + m^2)}}{\pi}$	 $(10,5) \Rightarrow d = 10,4 \text{ \AA} ; \theta = 11^\circ$

Figure I-11 -. Caractéristique structurales d'un nanotube de carbone monocouche en fonction de sa symétrie $\vec{a}_{cc} = 1,42 \text{ \AA}$ [Wildöer.J.W.G. 1998].

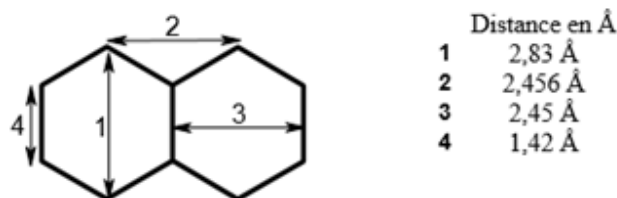


Figure I-12 . Quelques distances interatomiques dans les feuillets graphitiques des nanotubes.

En ce qui concerne les extrémités, la fermeture des tubes est permise par l'introduction de pentagones. En effet, ceux-ci ont pour effet de courber la surface du tube vers l'intérieur (courbure sphérique positive). Comme mentionné dans le paragraphe I.3.3 Les fullerènes, il faut six pentagones à chaque extrémité pour fermer complètement le nanotube. Les nanotubes peuvent être fermés par des extrémités coniques, polygonales ou même sphérique. Dans ce dernier cas, à titre d'exemple citons le nanotube (5, 5) qui peut être clos par un demi-C60, ou encore le (9, 0) qui peut être fermé par un demi-C70.

I.4.2 Les nanotubes multicouches

Les nanotubes multicouches (ou MWNT, Multi Walled carbon NanoTube) sont constitués de plusieurs tubes concentriques n'ayant pas la même chiralité, créant ainsi une structure turbostratique. En effet, on appelle graphite turbostratique un empilement désordonné de plans graphènes. La distance entre les couches dans les MWNTs est de l'ordre de $3,4 \text{ \AA}$, ce qui est proche de la distance inter-plans dans le graphite. Les nanotubes multicouches ont un diamètre variant bien entendu avec le nombre de feuillets : entre 2 et 25 nm, pour une longueur allant de 20 à 80 μm .

I.4.3 Echantillons « réels » : fagots, défauts et impuretés

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. Le nombre de tubes dans un fagot est généralement d'une vingtaine à une centaine de tubes. La distance, centre à centre, entre deux tubes est égale à deux fois le rayon, plus l'espace inter-tubes. Les fagots sont constitués de nanotubes de même diamètre, comme représenté sur la Figure 16. On observe par contre généralement une distribution de diamètres d'un fagot à un autre. Dans un échantillon synthétisé par ablation laser, une valeur de $\approx 17 \text{ \AA}$ a été déterminée pour le paramètre de maille, ce qui correspond à des nanotubes de diamètres $13,6 \text{ \AA}$ et $14,1 \text{ \AA}$, et à un espace inter-tubes de $3,2 \text{ \AA}$.

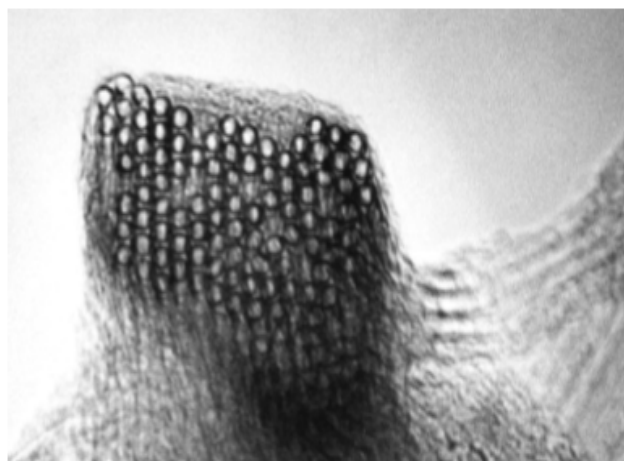


Figure I-13 . . Image MET de fagot de nanotubes monocouches en coupe transversale

Du fait de la présence de cycles non hexagonaux, il existe des défauts dans le réseau graphène constitutif d'une paroi, qu'il s'agisse d'un MWNT ou d'un SWNT. Un pentagone introduit une courbure positive tandis qu'un heptagone conduira à une courbure négative :

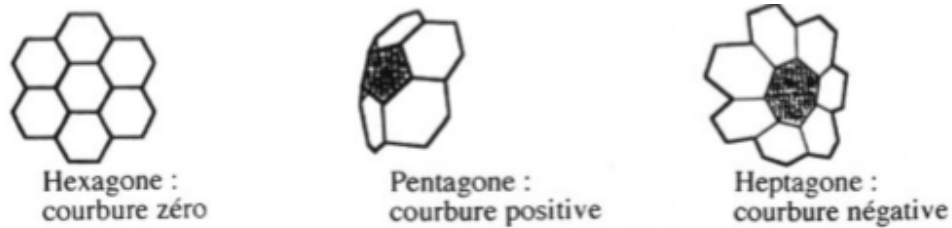


Figure I-14 . Influence du type de cycle sur la courbure de la surface.

Sur la Figure 15 on peut voir l'influence des cycles non hexagonaux sur les feuillets de 2 nanotubes multicouches

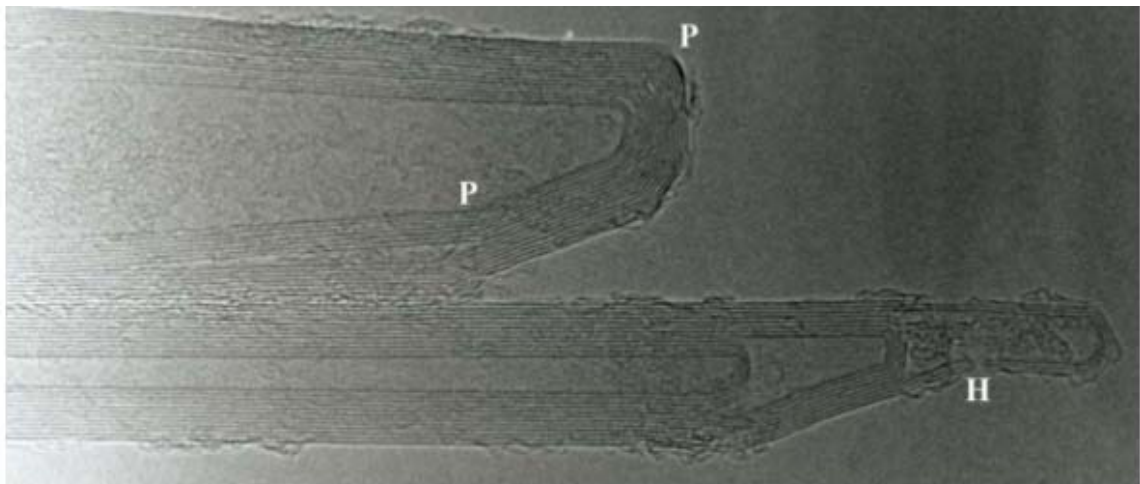


Figure I-15 . Image MET des extrémités de deux nanotubes multicouches.

On a indiqué avec des flèches quelques-uns des cycles non hexagonaux : P indique un pentagone et H un heptagone. Image : [Annick Loiseau, Jean-Michel Benoît].

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 27) peut provoquer une variation de diamètre et de chiralité le long du tube (cf. Figure 16)

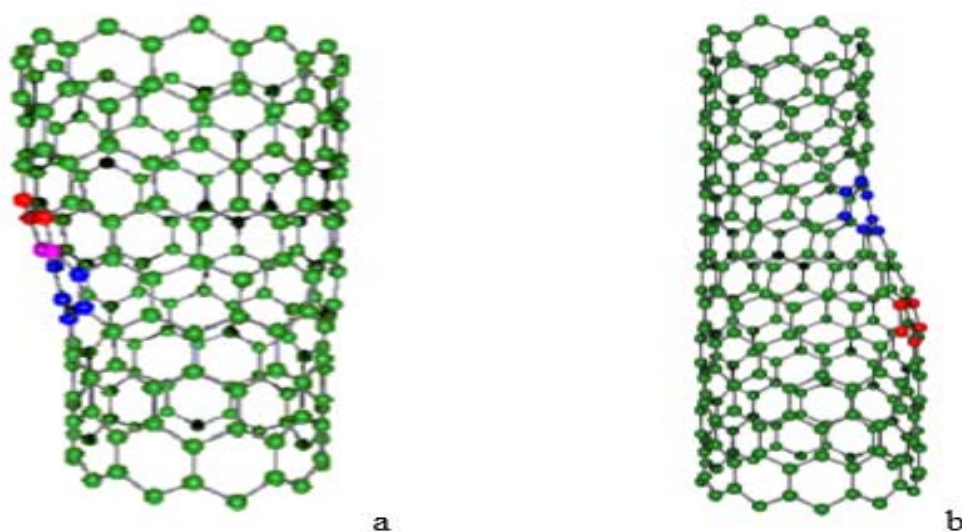


Figure I-16 . Introduction d'une paire pentagone-heptagone provoquant une variation de diamètre et de chiralité : a- de (11,0) à (12,0) ; b- de (9,0) à (12,0).

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

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.

I.5 Propriétés des nanotubes de carbone

Les nanotubes de carbone possèdent des propriétés physiques exceptionnelles.

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

- Conductivité électrique : même niveau que le cuivre.

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

I.5.1 Propriétés mécaniques

La force de la liaison C-C du graphite est une liaison chimique forte. C'est la raison pour laquelle les nanotubes ont des propriétés mécaniques uniques [Heath 1985].

Depuis leur découverte, de nombreux travaux théoriques ont prévu un module d'Young très élevé pour les nanotubes. Lu, en utilisant un modèle empirique, prévoit un module de Young de (1.06 TPa) pour les nanotubes monoparois. Il montre aussi que le module de Young, ainsi que d'autres modules élastiques (cisaillement) sont dépendants des caractéristiques géométriques des tubes (chiralité, diamètre...), [Wu 2006]

I.5.2 Propriétés thermiques

De même que pour les propriétés électroniques, l'unidimensionnalité des nanotubes laisse espérer des propriétés thermiques originales. Le diamant présente la conductivité thermique la plus élevée de tous les matériaux connus à ce jour environ (103 à 300 Wm⁻¹K⁻¹). Le plan de graphène possède une conductivité comparable, mais le graphite présente des propriétés moindres dues à l'anisotropie. La structure particulière des nanotubes permet de penser que leur conductivité doit également être grande le long de l'axe du nanotube. [Lassagne 2006]

La mesure des propriétés thermiques d'un nano-objet comme les nanotubes est délicate. Cependant, quelques études expérimentales ont permis de mesurer la conductivité thermique de nanotubes multifeuillets. Leur conductivité est grande, mais significativement plus faible que celle du graphite. Ces résultats sont a priori décevants, mais ils peuvent s'expliquer en considérant le fait que tous les feuillets ont participé à la conduction thermique alors que seul le feuillet externe a été utilisé pour les mesures. Ces considérations permettent d'estimer la magnitude de la conduction d'un tube monofeuillet au même ordre de grandeur que celle du graphite. [Izard 2004]

L'étude des propriétés thermiques des nanotubes est un domaine assez peu exploré, en partie à cause des difficultés expérimentales. Des études sont encore nécessaires pour mieux

comprendre les phénomènes, en particulier dans le domaine des hautes températures, où les données expérimentales sont quasiment inexistantes. [Izard 2004]

Les matériaux carbonés sont utilisés industriellement pour améliorer la conductivité thermique. C'est pourquoi la découverte des nanotubes en 1991 a rapidement conduit à prédire [Ruoff 1995] pour cette nouvelle forme allotropique unidimensionnelle de carbone une conductivité thermique égale ou supérieure à celle du diamant ou du graphite. Les propriétés thermiques de nanotubes, qu'ils soient multicouches ou monocouches, ont encore été relativement peu explorées.

Des mesures aboutirent à des valeurs de conductivité thermique longitudinale allant de (1800 à 6000 W.m-1.K-1) pour un fagot isolé et à température ambiante. [Hone 1999] Des valeurs aussi élevées sont imputées à un libre parcours moyen particulièrement élevé pour les phonons (de l'ordre de 100 nm). Une valeur de (6600 W.m-1.K-1) fut obtenue pour un nanotube (10,10) isolé et à température ambiante, [Berber 2000] ce qui est comparable à la conductivité thermique d'un hypothétique feuillet de graphène isolé. [Marcoux 2002]

I.5.3 Propriétés optiques

Les nanotubes possèdent des propriétés de limitation optique dans une large gamme de longueurs d'onde, depuis le visible jusqu'au proche infrarouge. Des seuils faibles de non linéarité et de grandes densités optiques ont été obtenues lors de l'étude de dispersions aqueuses de nanotubes monocouches. [Vivien 1999] Ces performances égalent ou surpassent celles d'autres bons limiteurs optiques, comme le (C60) ou le noir de carbone, que ce soit dans le visible ou le proche infrarouge.

Les dispersions liquides de nanotubes monocouches apparaissent donc comme des systèmes prometteurs pour une limitation optique à bande large. D'autres solvants ont été essayés, comme l'éthylène glycol [Mishra 2000] ou le chloroforme. [Vivien 1999] Plusieurs phénomènes optiques non linéaires peuvent être à l'origine d'une limitation optique : réfraction, absorption, diffusion.

L'origine de la limitation dans le cas des nanotubes est essentiellement une forte diffusion non linéaire engendrée par la formation de bulles de solvant à la surface des nanotubes et par une sublimation des tubes à plus forte fluence. [Mishra 2000] Il est noté que des (MWNTs)

dispersés dans un film de polymère, en l'occurrence du (PMMA), ont montré également des propriétés de limitation optique large bande. [Sun 1998]

Le développement des sources laser intenses a entraîné la nécessité de concevoir des systèmes de protection pour l'oeil et les détecteurs optiques. Les systèmes de protection actifs sont appelés limiteurs optiques. Idéalement, ils transmettent la lumière pour de faibles flux lumineux tandis que pour de forts flux ils limitent la transmission, de manière à maintenir l'intensité en dessous du seuil de dommage du détecteur. [Marcoux 2002]

Des études commencent à porter également sur l'utilisation de nanotubes comme détecteur infrarouge. [Xu 2001]

I.5.4 Propriétés de capillarité

Le nanotube peut être considéré comme un « nanofil » creux qu'il est possible de combler par capillarité. On peut ainsi encapsuler à l'intérieur du nanotube des métaux [Ajayan 1993 (1)], [Grobert 1999] (fig I.18a) ou bien des macromolécules comme des fullerènes [Suenaga1 2000] (fig I.18b). Ces structures à base de fullerène appelées « peapods » ont été observées la première fois par Smith et al. [Smith 1998]

Des métalofullerènes (un fullerène qui possède un ou quelques atomes métalliques emprisonnés dans sa structure cage carbonnée) peuvent être aussi encapsulés dans les (SWNT) (fig I.18b). De nombreux métaux (le plus souvent des terres rares) peuvent être ainsi isolés à l'état atomique et arrangés sous la forme d'une chaîne [Suenaga1 2001]. Il s'agit là d'une des très rares structures où des atomes peuvent être observés et analysés de manière isolée. [Gohier 2007]

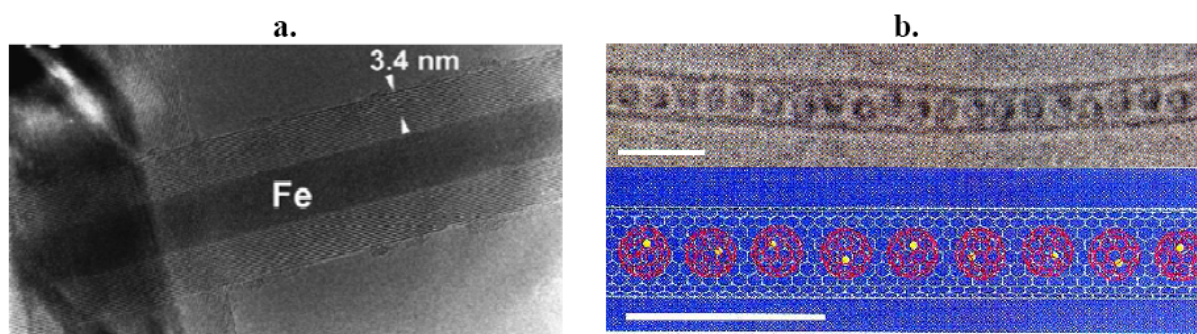


Figure I-17 . Fe encapsulé dans un MWNT [Grobert 1999] b. C82 encapsulé dans un (SWNT). [Suenaga1 2000].

I.5.5 propriétés électroniques

Du fait de leur unidimensionnalité, la structure électronique des nanotubes monofeuillets présente plusieurs particularités. La structure de bandes d'un tube monofeuillet, dans le modèle des liaisons fortes de la structure de bandes du graphène [Saito 1998], [Ducastelle 2003], [Charlier 2003]. Les propriétés électroniques du nanotube sont calculées à partir de celles d'un feuillet de graphène bidimensionnel, mais en rajoutant des conditions périodiques selon leur vecteur de chiralité. [Izard 2004]

En ce qui concerne les nanotubes monocouches, les propriétés électroniques sont principalement liées aux deux nombres entiers n et m qui définissent l'hélicité du tube ainsi que son diamètre (fig I.18). Les calculs théoriques sur des tubes infinis permettent de recenser les trois cas suivants: [Mintmire 1993]

- Les nanotubes de configuration armchair (n, n) sont métalliques.
- Les tubes (n, m) avec $(n-m)$ multiple de 3 non nul sont des semi-conducteurs de faible gap.
- Les autres nanotubes sont des semi-conducteurs à gap large ou des isolants.

Plus généralement, on considère que les nanotubes de configuration (n, m) sont métalliques si $n-m$ est un multiple de 3. Dans le cas contraire, ils sont semi-conducteurs. La (fig I.18) résume ces résultats.

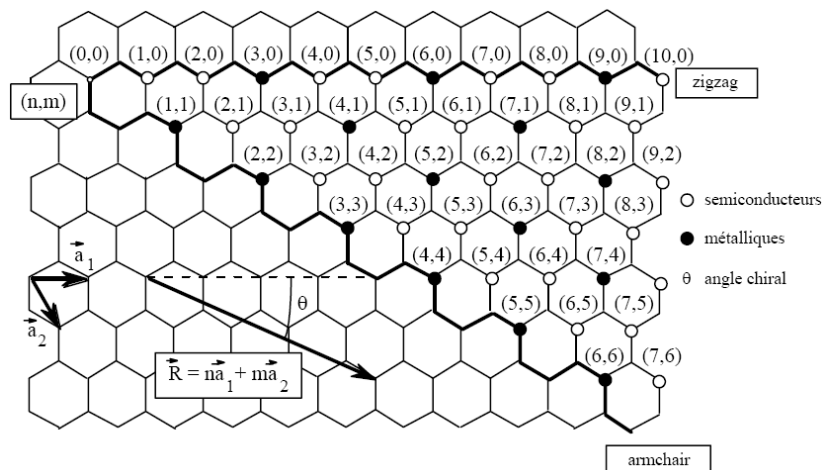


Figure I-18 . Propriétés électroniques des nanotubes de carbone monocouches en fonction de leurs indices de chiralité (n, m).

Des mesures expérimentales récentes [Tans 1997] concernant des tubes monofeuillets. Elles montrent qu'ils se comportent comme des fils quantiques, dans lesquels la conduction semble se produire par sauts d'énergie quantifiés, en bon accord avec les prédictions théoriques [Wildöer.J.W.G. 1998]. En ce qui concerne les (MWNT), Charlier et Michenaud [Charlier 1993] ont démontré qu'un nanotube placé à l'intérieur d'un autre effectue une rotation sur lui-même afin de trouver l'interaction inter-couche la plus énergétiquement favorable. Ils ont également prouvé que des tubes métalliques coaxiaux pouvaient devenir semi-conducteurs en raison des interactions inter-couches [Lambin 1994]. Démontrant ainsi que dans un nanotube multifeuillet, les propriétés électroniques de chaque nanotube interne varient en fonction de leurs positions relatives.

Les nanotubes de carbone peuvent supporter une forte densité de courant de (100 MA.cm⁻²) [Wei 2001] et ont une résistivité de l'ordre de (10⁻⁴ Ω.cm) dans le cas des (MWNTs), en comparaison celle du cuivre est de (10⁻⁶ Ω.cm). Ainsi, une des applications les plus prometteuses pour les nanotubes de carbone est l'apport de la conduction électrique dans les polymères en utilisant une très faible quantité de nanotubes tout en conservant les propriétés de la matrice polymère. [Saint-aubin 2010]

I.6 Synthèse de nanotubes

Depuis la découverte des nanotubes de carbone, de nombreux efforts ont été déployés pour améliorer leur synthèse. Les premiers nanotubes de carbone ont été produits par une décharge électrique en utilisant des électrodes en graphite dans un environnement contenant un gaz inerte.

Les nanotubes de carbone peuvent également être synthétisés par une technique d'ablation laser produisant des nanotubes de haute qualité mais avec un rendement moins important. Une méthode simple de synthèse des nanotubes de carbone est réalisée par un dépôt chimique en phase vapeur (CVD: Chemical Vapor Deposition) à une forte température.

La différence majeure entre la production de nanotubes multiparois et de nanotubes monoparois est la nécessité d'utiliser un catalyseur, allié à un gaz carboné, le tout à une température adaptée afin d'obtenir la forme monoparoi des nanotubes de carbone.

Nous présenterons ici les procédés de synthèse les plus répandus en exposant les avantages et les inconvénients de chacun d'eux.

I.6.1 Méthode de l'arc électrique

La technique de l'arc électrique est un procédé de synthèse haute température. Cette technique a permis de synthétiser les fullerènes en grande quantité, et de produire les premiers nanotubes multifeuillets identifiés par S. Iijima [Iijima 1993]. Cette méthode crée des nanotubes par vaporisation électrique de deux tiges de carbone, la cathode et l'anode. Ces tiges sont séparées approximativement de 1mm et enfermées dans un gaz inerte (hélium, argon) à basse pression entre (50 et 700 mbar). Des recherches ont prouvé qu'il est également possible de créer des nanotubes avec cette méthode dans un liquide (N₂) [Jung 2003]. Un courant continu de (50 à 100A) avec une tension de (20V) créent une décharge à haute température entre les deux électrodes. [Marcoux 2002] La décharge vaporise l'anode et forme un petit dépôt sur la cathode. La production de nanotube de carbone à haut rendement dépend de l'uniformité de l'arc du plasma et de la température de dépôt formé sur l'électrode de carbone [Ebbesen 1992]. Des mesures montrent que la variation du diamètre dépend du mélange d'hélium et d'argon. Ces mélanges ont différents coefficients de diffusions et de conductivités thermiques. Ces propriétés affectent la vitesse avec laquelle les molécules de carbone et de catalyseur se répandent et se refroidissent. La température, la densité de carbone et du catalyseur agissent également sur la variation du diamètre des nanotubes. [Sébastien 2008]

La synthèse de nanotubes de carbone monofeuillets nécessite l'emploi d'une anode en graphite contenant également des catalyseurs métalliques. Ces catalyseurs vont être sublimés avec le graphite lors de la création du plasma, et vont permettre aux fagots de nanotubes de croître. Les catalyseurs les plus employés sont (Ni, Fe, Co, Pt, Pd, Rh, Y, La, Lu...) À l'issue de la synthèse, la proportion la plus importante de nanotubes monofeuillets se retrouve dans une zone appelée collerette, autour de la cathode, qui présente un aspect spongieux. [Izard 2004]

En 1997, C. Journet et al [Journet 1997] ont amélioré la technique de l'arc électrique en employant un mélange de catalyseur a permis d'obtenir des rendements de synthèse élevés, ce qui a ouvert la voie à la production de masse des nanotubes monofeuillets. [Izard 2004]

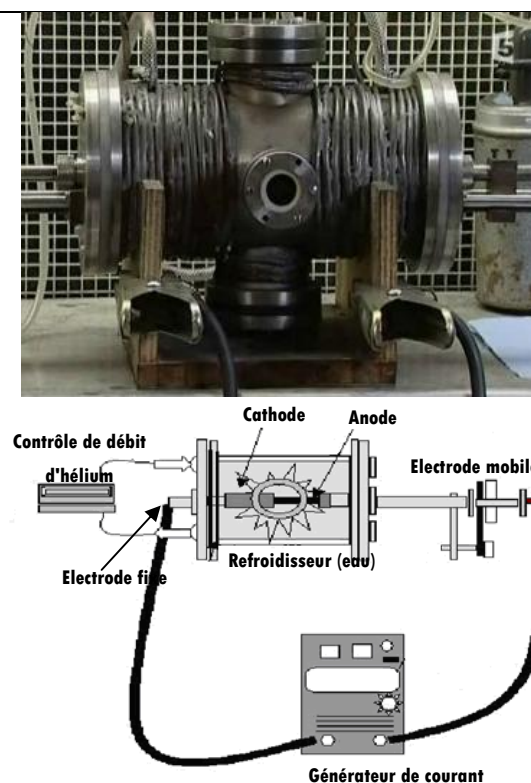


Figure I-19 Schéma d'un réacteur de synthèse de nanotubes de carbone par la méthode de l'arc électrique [Marcoux 2002].

L'un des inconvénients de cette méthode est le produit brut qui contient du carbone amorphe, des fullerènes (en faible quantité), et des restes de catalyseur. Il est donc nécessaire, de purifier le produit brut avant de pouvoir disposer d'un échantillon ne contenant que des nanotubes, avec les conséquences néfastes que cela entraîne sur la qualité des nanotubes.

I.6.2 Méthode d'ablation laser

La technique de synthèse par ablation laser est la méthode qui a permis à Kroto et Smalley de découvrir les fullerènes en 1985 [Kroto 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. [Izard 2004]



Figure I-20 Schéma de l'appareillage d'ablation laser.

Cette technique est complexe dans sa mise en oeuvre, car elle repose sur l'utilisation de deux impulsions lasers successives de fréquences différentes. Une autre méthode plus simple de synthèse par ablation laser utilise un faisceau laser qui est focalisé sur une cible obtenue en compactant de la poudre de graphite. Cette technique peut être couplée à des mesures in situ permettant ainsi l'étude et la modélisation des conditions de synthèse. ONERA (Laboratoire d'Etudes des Microstructures, Châtillon) dispose de ce type de montage (fig I.21) où la forte puissance du laser continu (CO₂) permet de fournir une énergie de (1500 W) suffisante pour vaporiser une quantité importante de matière par unité de temps. [Castignolles 2004].

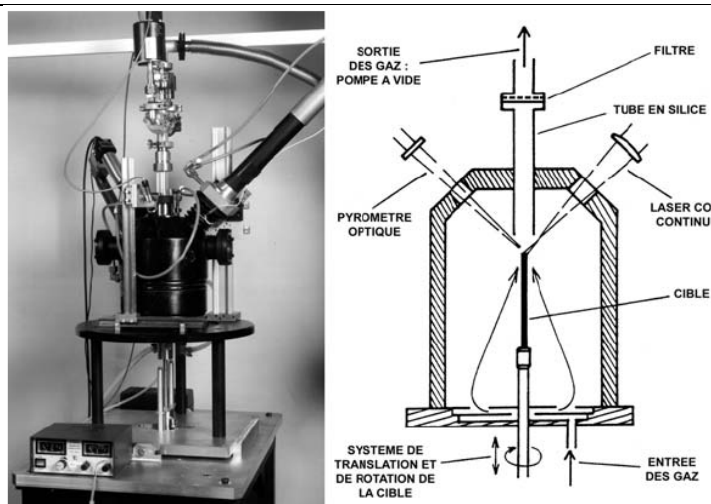


Figure I-21 Réacteur de synthèse laser continu (CO₂) de l'ONERA [Castignolles 2004].

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 2" de longueur et 1" 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 μm). [Marcoux 2002]

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.6.3 Méthode de dépôt chimique en phase vapeur

La synthèse de nanotubes de carbone par la méthode de dépôt chimique en phase vapeur CVD (Chemical Vapor Deposition) a été effectuée pour la première fois par Endo et al [Endo 1995]. Comme l'arc électrique ou l'ablation laser, la CVD est une méthode catalytique qui nécessite la présence de métaux de transitions, typiquement (Ni, Fe, Co...), pour la croissance de (NTC). Le principe de la synthèse repose, en effet, sur la décomposition d'un gaz carboné à la surface d'une particule catalytique de taille nanométrique. La croissance du nanotube ayant lieu au niveau de la particule catalytique, il est par conséquent possible, en contrôlant le positionnement du catalyseur, de contrôler la localisation des nanotubes. Ces nanotubes peuvent donc être utilisés sans passer par des phases de purification. Cela constitue un avantage majeur vis-à-vis des méthodes « haute température » présenté précédemment.

(fig I.22) présente un schéma d'un réacteur CVD simple. L'échantillon est placée dans un four alimenté par un flux de gaz carboné (CH₄, C₂H₂, C₂H₄, CO) généralement dilué dans un gaz porteur le plus souvent réactif (NH₃, H₂). Le catalyseur peut être supporté par un substrat où peut se présenter soit sous forme de poudre dans un creuset. Le temps de croissance varie de la minute à quelques heures. Le gaz est décomposé soit par chauffage du four, soit par l'intermédiaire d'un filament chaud porté à une température comprise entre

(1500-2000°C) (on parle alors de Hot Filament-CVD) et situé à 1 cm au-dessus du substrat ou bien directement par chauffage du porte substrat ($T < 1200^\circ\text{C}$). [Gohier 2007]

L'un des avantages de cette méthode est que les nanotubes se forment de façon continue (contrairement à la méthode d'ablation laser par exemple). Un autre avantage de cette méthode est que l'on peut faire croître les nanotubes à des endroits prédéterminés en utilisant des catalyseurs calibrés [Dai 1996 (1)]. Cela peut s'avérer très intéressant pour toutes les applications en nanoélectronique. Par exemple, pour fabriquer des matrices de transistors à base de nanotubes de carbone. [zhou 1994]

Il existe également une technique de synthèse de forêts de (SWNT) par CVD assistée avec de l'eau qui supprime le carbone amorphe et permet ainsi une croissance non limitée. Les (SWNT) ainsi créés peuvent atteindre une hauteur de plus de (2cm). De plus, il est possible d'aligner les nanotubes entre eux, perpendiculairement à la surface (fig I.15b). Nous obtenons alors des (pelouses) de nanotubes [Thess 1996]. Cette propriété est très intéressante pour toutes les utilisations des propriétés d'émission de champ des nanotubes. L'un des inconvénients de cette méthode est qu'elle ne permet pas, pour le moment, de fabriquer de grandes quantités de nanotubes monoparois. Enfin, le fait de faire croître les nanotubes à un endroit donné peut aussi s'avérer être un inconvénient puisque de ce fait, on ne peut pas les manipuler facilement (on ne peut pas les recueillir, les déplacer). [Bernard 2007]

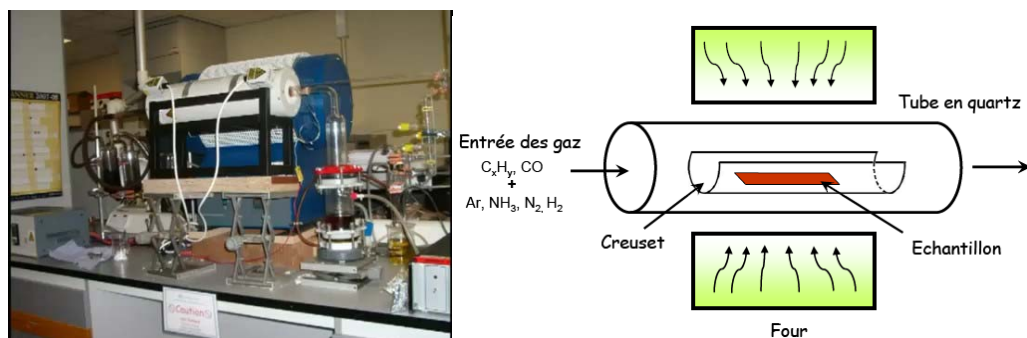


Figure I-22 Schéma d'un réacteur CVD pour la croissance des (NTC) [Gohier 2007]

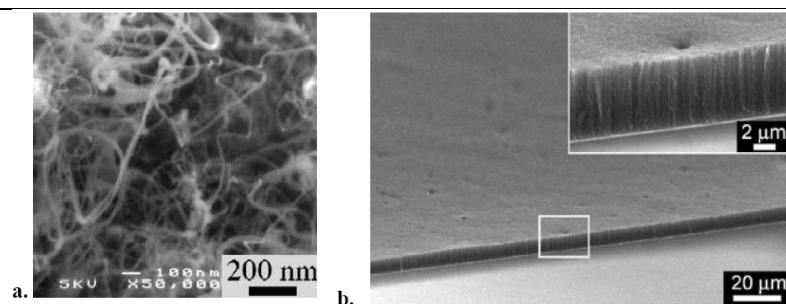


Figure I-23 Nanotubes synthétisés par CVD : a. (MWNT) désorientés [Emmenegger 2003] b. (SWNT) orientés verticalement par soutien mutuel [Maruyama 2005].

Une autre technique de synthèse CVD assisté par filament chaud (HFCVD: Hot Filament Chemical Vapor Deposition) [Marty 2006], mise au point par l'équipe d'Anne-Marie Bonnot à l'Institut Néel (Grenoble). Le groupe a mis à profit son procédé de synthèse de diamant en modifiant les paramètres de pression et de température ainsi qu'en ajoutant un catalyseur pour favoriser la croissance des nanotubes.

La méthode de synthèse CVD par un filament chaud conduit également à la croissance de (SWNT), et permet de localiser et d'auto-assembler des (SWNT) isolés et suspendus [Marty 2003]. L'appareil qui permet de faire la (HFCVD) a d'abord été construit pour la croissance de minces films de diamant [Bonnot 1993]. Pour la synthèse des (SWNT), les substrats sont recouverts d'une couche de catalyseur de (0.5 à 8 nm) d'épaisseur déposée par des techniques standard d'évaporation. Les paramètres de synthèse sont alors ajustés par rapport à ceux utilisés dans le cas des films de diamant. La vapeur est composée d'environ (10%) de méthane et (90%) d'hydrogène. Les paramètres typiques de déposition sont une température de substrat allant de (750 à 850°C) et une pression totale à l'intérieur de la chambre de (30 à 100 mbar).

Le filament de tungstène, placé (1 cm) au-dessus du substrat, voit sa température monter entre (1900 et 2100°C). La particularité de cette technique de (HFCVD) est de tirer profit de ce filament chaud de tungstène pour décomposer la vapeur en espèces actives. Ce filament permet également de contrôler la formation des particules de catalyseur pendant la montée en température.

Le carbone commence à réagir avec le catalyseur lorsque le substrat atteint une température de (450 à 500°C). Les nanotubes créés à cette température présentent de

nombreux défauts, mais ces derniers disparaissent progressivement en augmentant la température du substrat, et permettent ainsi d'obtenir des tubes sans défaut. L'épaisseur de la couche de catalyseur est un paramètre essentiel. Une couche de catalyseur d'épaisseur supérieure à (9 nm) conduit à une croissance de tubes trop nombreux, alors que pour une épaisseur trop faible ($<0.5\text{nm}$), le rendement de croissance des (SWNT) devient négligeable [Marty 2006]. Avec une épaisseur optimale de catalyseur de l'ordre de (0.5 à 4 nm), le rendement de production d'un nanotube unique est d'environ (46%). La longueur des nanotubes est également liée à la quantité de catalyseur, pour une couche de catalyseur de 1nm d'épaisseur les nanotubes obtenus font en moyenne (300nm) de long. [Buchoux 2011]

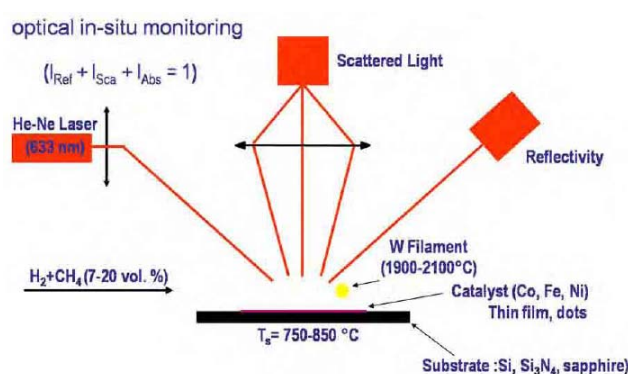
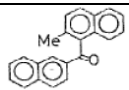


Figure I-24 Schéma du dispositif expérimental utilisé pour la croissance des (SWNT) et des nanotubes biparois par (HFCVD) avec un suivi optique in situ. [Buchoux 2011].

Les résultats les plus marquants dans la synthèse de nanotubes de carbone réalisés par CVD sont résumés dans le tableau suivant:

Tableau I-1- Des résultats de la synthèse de nanotubes de carbone réalisées par CVD [Gohier 2007].

<i>Référence</i>	<i>Catalyseur/Support</i>	<i>Température</i>	<i>Gaz</i>	<i>Produit</i>
[Yudasaka 1995]	Ni (1-100 nm)	700°C		MWNT

[Dai 1996 (1)]	Mo	1200°C	CO	SWNT
[Fan 1999]	Fe (5 nm)/Si	700°C	C ₂ H ₄	MWNT
[Cassell 1999]	Fe-Mo/Al ₂ O ₃ - SiO ₂	900°C	CH ₄	SWNT
[Nikolaev 1999]	Fe(CO) ₅	800- 1200°C	CO	SWNT
[Jung 2001]	Ni (2-7 nm)	800°C	C ₂ H ₂ /NH ₃	Nano- fibres « bamboo»
[Hongo 2003]	Fe (2 nm)/Al ₂ O ₃	650°C	CH ₄	SWNT
[Flahaut 2003]	Mg _x Co _y Mo _z O	1000°C	CH ₄ /H ₂	DWNT
[Hu 2004]	Co-Mo	800°C	C ₂ H ₅ OH/Ar/H ₂	SWNT
[Hata 2004]	Fe (1 nm)/Al ₂ O ₃	750°C	C ₂ H ₄ + ~100ppm (H ₂ O)	SWNT
[Zhang 2004]	Co-Mo	750°C	CO	SWNT
[Maruyama 2005]	Co-Mo	800°C	C ₂ H ₅ OH	SWNT
[Kim 2006]	MgO:Fe:Mo	850°C	CH ₄ /NH ₃ /Ar	DWNT
[Cantoro 2006]	Al/Fe (0,3 nm)/Al (0,2 nm)	350°C	C ₂ H ₂	SWNT

I.6.4 Décomposition catalytique (HiPCO)

Le procédé (HiPCO) (High Pressure dismutation 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 pentacarbonyle de fer (Fe(CO)₅) et de monoxyde de carbone (CO) est introduit sous une pression de (10 atm) dans une enceinte chauffée à

(1200°C). L'originalité du procédé tient au fait que le catalyseur, nécessaire à la croissance des tubes monofeuillets, est formé in situ par la décomposition du gaz précurseur. De surcroît, le monoxyde de carbone utilisé comme source de carbone pour la croissance des tubes ne se pyrolyse pas à (1200°C), ce qui permet d'obtenir des nanotubes de carbone monofeuillets. [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.25). 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 [Nikolaev 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 (Carbon Nanotech) propose des nanotubes synthétisés par cette technique. [Izard 2004]

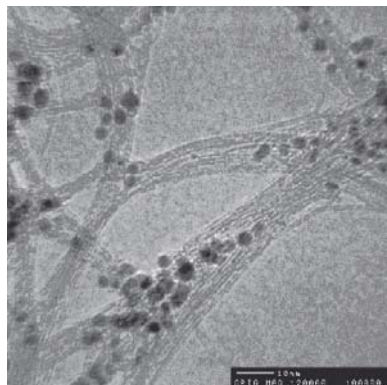
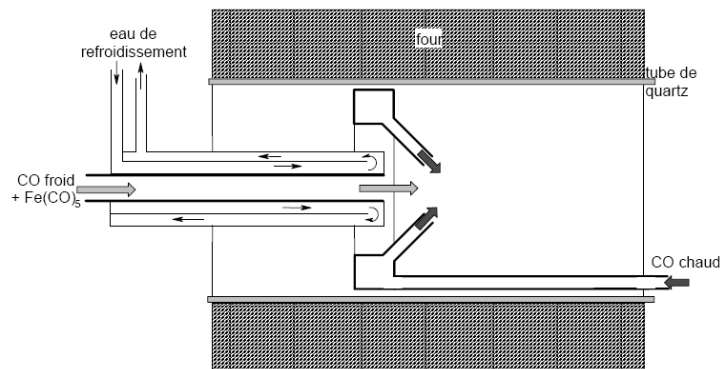


Figure I-25 à gauche : Schéma du Production de nanotubes par méthode HiPCo [Marcoux 2002]. A droite: Image TEM de nanotubes (HiPCO). [Nikolaev 1999]

I.6.5 Purification des nanotubes

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

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

- Les impuretés insolubles : du carbone amorphe, des particules de graphite, des oignons de carbone, des particules métalliques de catalyseur (recouvertes de feuillets graphitiques).

Il est très facile de se séparer des impuretés solubles, un lavage au (CS₂) [Bandow 1997] ou au toluène permet d'y parvenir. La question des impuretés insolubles est naturellement plus délicate et une grande variété de méthodes de purification ont été décrites, qu'on peut classer comme suit.

I.6.6 Les méthodes chimiques

Elles reposent sur la différence de réactivité entre les nanotubes et les impuretés, le carbone amorphe et les espèces mal graphitisées étant plus réactives. Les réactions mises en jeu sont des réactions d'oxydation, avec un oxydant liquide [Vaccarini 1999] (la plupart du temps) ou gazeux. [Zimmerman 2000], [Mizoguti 2000] Elles doivent dégrader les impuretés en produits solubles ou gazeux. Elles permettent de se séparer du carbone amorphe et des particules métalliques, bien que les feuillets graphitiques entourant le métal constituent souvent un obstacle à son oxydation.

I.6.7 Les méthodes physiques

Elles reposent sur la différence de forme entre les nanotubes, très longs et très anisotropes, et les nanoparticules d'impuretés, bien souvent de forme approximativement sphérique. Les techniques utilisées sont principalement la microfiltration, tangentielle [Rinzler 1998] ou directe, [Shelimov 1998] ou la chromatographie, d'exclusion stérique

[Duesberg 1999], [Duesberg 1998]. Des séparations reposant sur la différence de densité existent également, il s'agit alors de purification par centrifugation. [Bonard 1997] Ces méthodes physiques permettent de se séparer des nanoparticules (catalyseur, graphite, oignons), le carbone amorphe étant trop divisé pour pouvoir être éliminé par ces méthodes. [Marcoux 2002].

Quasiment tous les protocoles de purification sont une combinaison de plusieurs types de méthodes. Par exemple, la purification des nanotubes commerciaux Tubes@Rice [Rinzler 1998] consiste en un traitement à l'acide pour oxyder le carbone amorphe (méthode chimique), suivi d'une microfiltration tangentielle pour séparer les nanoparticules des (SWNTs) (méthode physique). Un autre exemple de purification de (SWNTs) [Shi 1999] décrit l'oxydation du carbone amorphe sous flux d'air (350°C), suivie de l'oxydation du catalyseur dans une solution de (HCl) concentrée. Deux microfiltrations directes (une à 1 μm , l'autre à 0,2 μm), en phase aqueuse avec tensioactif, permettent enfin d'éliminer les nanoparticules [Marcoux 2002].

Aucune de ces méthodes n'est sélective à (100%) et la purification reste aujourd'hui un problème tout aussi crucial que la synthèse. Les réactions d'oxydation n'attaquent pas entièrement le catalyseur et le carbone amorphe, alors même qu'elles oxydent partiellement les parois des nanotubes. Les processus de filtration sont souvent rendus difficiles par le colmatage des membranes et enfin l'efficacité des centrifugations est diminuée par l'agrégation entre les nanoparticules et les nanotubes. Nous allons dans la suite de ce paragraphe décrire brièvement quelques méthodes de purification de nanotubes monocouches [Marcoux 2002].

La littérature permet de classer les méthodes de purification en deux grandes catégories: filtration et traitements acides. Ces méthodes peuvent être associées entre elles. D'un point de vue pratique, les (MWNT) produits catalytiquement sont plus faciles à purifier car ils ne contiennent comme impureté que le catalyseur et son support, alors que les (SWNT) produits par arc électrique ou ablation laser contiennent énormément de carbones amorphes de petites tailles. Les (SWNT) sont souvent purifiés à l'aide de techniques de filtration car la technique d'attaque acide peut entraîner leur destruction [Dujardin 1998]. On distingue deux types de filtration.

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

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

Li et al. [Li 2000] ont mis au point une procédure de purification des (SWNT) associant une ultrasonification et une filtration, avec un rendement de (40%) et une pureté de (95%). Toujours en associant ultrasons et filtration, Bonard et al. [Bonard 1997] ont employé un surfactant pour agréger les particules et obtenu un rendement de purification de (90%). Bandow et al. [Bandow 1997] ont utilisé plusieurs filtrations avec des solvants différents, permettant d'éliminer successivement les carbones de type fullerènes et les nanoparticules catalytiques. Shelimov et al. [Shelimov 1998], avec une méthode assez proche (la filtration a lieu dans ce cas en présence d'ultrasons) ont obtenu le même rendement de (90%) mais cette variante permet de purifier une plus grande quantité de nanotubes en une seule fois. L'équipe de Bernier [Vacarini 1999] purifie des (SWNT) produits par arc électrique par reflux dans (HNO_3), le résidu étant ensuite dispersé dans une solution contenant un surfactant puis filtré à partir d'un système de filtration tangentielle. Après lavage, les (SWNT) sont recuits à (1600°C) pour éliminer les traces de surfactant et de catalyseurs résiduels. Plus récemment, Zhou et al [Zhou 2000] ont purifié des (SWNT) par une méthode en deux étapes, comprenant un reflux dans une solution (H_2O_2 20%) suivie de plusieurs filtrations avec des solvants différents.

La purification des (MWNT) produits par voie catalytique est souvent effectuée à partir d'un traitement à l'acide fluorhydrique [Leroux 1999], destiné à éliminer le support, suivi d'un traitement à reflux avec (HNO_3) [Rinzler 1998] afin d'éliminer le catalyseur. Une étape supplémentaire de retraitement thermique à haute température ($> 2000^\circ\text{C}$) peut être ajoutée afin d'évaporer les particules résiduelles de catalyseur et d'éliminer les éventuels défauts [Hamwi 1997]. Dillon et al. [Dillon 1997] ont décrit un processus conduisant à (98%) de (MWNT) purs. Ce dernier combine un reflux avec (HNO_3) à un traitement sous air à (550°C). Chiang [Chiang 2001] utilise un processus proche de celui de Dillon, les nanotubes étant traités avec (HCl) après oxydation sous air.

I.7 Ouverture des nanotubes

Dans la plupart des cas, les nanotubes sont fermés par des hémisphères de type (C60) ou, dans le cas de la synthèse par voie catalytique, par une particule de catalyseur. On distingue deux méthodes principales d'ouverture: Oxydation chimique et thermique. Tsang et al. [Tsang 1994] ont développé une méthode chimique d'ouverture des nanotubes.

Ceux-ci sont placés à reflux dans une solution d'acide nitrique pendant 24 heures, à (140°C).

Environ (90%) des tubes sont ouverts. L'attaque acide se fait préférentiellement au niveau des points de courbure en bout de tube. De telles courbures sont engendrées par la présence de cycles à 5 atomes de carbone (à la place de cycles à 6 atomes) dont la tension inhérente fragilise l'extrémité du tube.

L'utilisation de (HCl) permet également d'ouvrir les (MWNT) en employant un léger reflux [Sloan 1998]. [Hwang 1995] a testé divers oxydants, conduisant à des résultats assez différents. L'utilisation de (K₂Cr₂O₇) et (H₂O₂) en milieu acide ne conduit pas à l'ouverture. Les meilleurs résultats sont obtenus pour (KMnO₄) en présence de (MnO₂) (85% d'ouverture), (OsCl₃) en présence de (NaIO₄) (81 %) et (RuCl₃) en présence de (NaIO₄) (91%). L'oxydation s'effectue à (100°C), sur une durée comprise entre (30 et 60 minutes). Dans le cas de (RuCl₃(NaIO₄)), l'augmentation du temps de réaction (90 min) conduit à la destruction des nanotubes.

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

Une deuxième façon d'ouvrir les tubes consiste en une oxydation sous air. [Ajayan 1993], les conditions optimales impliquent un chauffage à (700°C) pendant 15 minutes. Le rendement d'ouverture est alors d'environ (20%). L'ouverture se fait par écaillage feuillet par feuillet des extrémités des tubes. Il arrive que les débris carbonés provenant de l'ouverture forment un bouchon. Afin de remédier à ce problème, un recuit à haute température peut être effectué. [Ugarte 1998]

I.8 Applications des nanotubes de carbone

Leur dimension nanométrique et leurs propriétés spécifiques font des nanotubes de carbone des matériaux très intéressants du point de vue des applications.

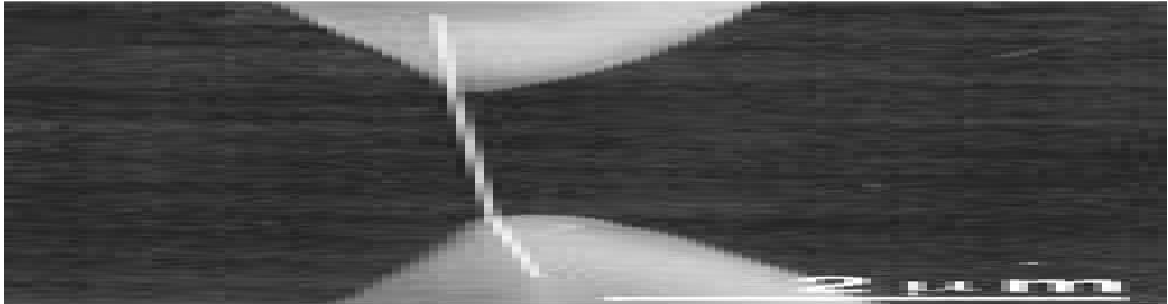


Figure I-26 Essai de traction sur un nanotube individuel à l'aide d'un AFM.[Yu M.F. et al.2000].

Ce sont des candidats potentiels pour l'électronique moléculaire. Des hétérojonctions ont déjà été réalisées au sein d'un nanotube ou en couplant deux nanotubes (l'un métallique et l'autre semi-conducteur). Il a aussi été montré qu'ils se comportent comme des transistors à un électron.

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 [Decossas Sébastien, 2001]

Les propriétés mécaniques des nanotubes de carbone sont également utilisées pour réaliser des NEMS (Nano Electro Mechanical Systems). Citons par exemple les RAM (Random Access Memory), les vérins de rotation [Fennimore et al. 2003], les nano leviers avec feedback, les actionneurs photomécaniques [Lu et al.2007], les électrodes transparents résistantes, les LED flexibles et autres [Zhang Mei et al.2005]

En outre, les nanotubes sont d'excellents matériaux pour le renforcement de matrices polymères par exemple. Ils seraient également susceptibles d'être employés comme muscles artificiels.

Ils peuvent aussi être utilisés pour des composites à haute valeur ajoutée, comme par exemple les articles de sport, la défense, l'aéronautique. 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. . .).

Nous verrons par la suite que leur rigidité, leur grande flexibilité et leur très faible diamètre font d'eux les pointes AFM les plus intéressantes à l'heure actuelle. La résolution est a priori améliorée par rapport à celle obtenue avec des pointes classiques.

I.9 Données sur le marché actuel des nanotubes de carbone

La capacité de production de nanotubes a fortement augmenté ces dernières années. En 2004, 65 tonnes ont été produites au plan mondial, correspondant à une valeur de 144 millions d'euros. En 2010, ce chiffre devrait dépasser 3 milliards d'euros soit une progression annuelle de 65%. Les Etats-Unis sont pour l'instant les leaders, mais ils seront probablement dépassés par la Chine et la Corée d'ici quelques années. L'Europe et le Japon représentent deux autres producteurs non négligeables. Le prix des nanotubes devrait chuter d'un facteur 10 à 100 d'ici 5 ans, ce qui rendra les nanotubes compétitifs pour de nombreuses applications. Les capacités actuelles de production des unités de production sont de l'ordre de quelques kilogrammes par jour. Carbon Nanotech Inc (CNI), bien placé sur le marché grâce au procédé HiPCO, produit près de 40kg de nanotubes mono-parois par jour avec sa dernière unité de production. Les prix sont très variables en fonction de la pureté, de la qualité cristalline et du type de produit. Un gramme de mono-parois purifiés (>90%) se vend entre 150\$ et 2000\$. Les nanotubes multi parois sont moins chers, de l'ordre de quelques dizaines de dollars le gramme. On assiste aujourd'hui à une compétition internationale pour l'acquisition de propriétés intellectuelles sur les méthodes de production. Les Etats-Unis sont actuellement au premier plan, mais l'Europe et l'Asie se montrent également très actives. Compte tenu de leurs propriétés étonnantes, de la multitude d'applications très prometteuses et variées et des futurs marchés qui en découleront, il devient nécessaire d'obtenir une synthèse reproductible, contrôlée et à grande échelle de nanotubes de carbone. Les méthodes hautes températures sont peu adaptées à des changements d'échelle mais beaucoup de procédés se sont développés et se développent encore sur des méthodes CVD moyennes

températures. Une faible réussite est rencontrée à l'heure actuelle en ce qui concerne les nanotubes mono-parois : un seul procédé est développé à grande échelle, le procédé HiPCO, mais des unités de production industrielle de nanotubes multi parois se développent à travers le monde (principalement aux Etats Unis, en Europe et en Asie). [R. Delville,2006] .

I.10 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté les nanotubes de carbone, l'historique de leur découverte leur description (définition) .nous avons ensuite exposé les différentes propriétés des nanotubes et leur vaste champ d'application, et nous avons discuté l'importance des étapes des synthèses de NTC pour cela nous avons noté quelque avantages et les inconvénients de chacune d'entre elles, et nous avons cité les défauts des nanotubes de carbone.

Les NTC sont très résistants et de très bons conducteurs. La combinaison de ces formes de carbone permet d'obtenir des compositions qui associent les propriétés respectives.

Depuis leur découverte. Les NTC ont suscité un intérêt croissant dans bien des domaines et notamment dans le domaine des nano composites, l'incorporation de nanotubes de carbone dans une matrice polymère permet d'obtenir des matériaux nano composites avec des propriétés exceptionnelles.

Chapitre II

Les Nanocomposites (Polymère-Nanotubes De Carbone)

II.1 Introduction

Les nanotechnologies sont aujourd'hui un phénomène de société au niveau mondial. Cette nouvelle discipline relève de défis aussi bien économiques que politique car elle s'établit comme une science d'avenir, à l'interface entre plusieurs domaines scientifiques. Par conséquent, le développement de ces technologies suscite des intérêts industriels qui ne cessent de croître, mais aussi des interrogations environnementales et sanitaires. La production industrielle des matières plastiques à grande échelle a commencé seulement après la seconde guerre mondiale et n'a cessé d'augmenter depuis, produisant ainsi (1.5 millions) de tonnes en 1950 contre (245 millions) en 2005. Néanmoins, (81%) de cette production est dédiée à six polymères d'usage courant (PE, PP, PVC, PS, PET, PUR). Les nanocomposites sont une catégorie de nouveaux matériaux, des composites pour lesquels au moins l'un des constituants affiche des dimensions de l'ordre du nanomètre. Dans ce cas, la matrice est généralement massive et le renfort nanométrique. Un tel matériau peut se présenter sous la forme de particules, de trichites, de fibres, de tubes, etc.

C'est notamment grâce à un rapport surface/volume élevé de leur renfort que les nanocomposites intéressent chercheurs et industriels. De fait, une petite quantité de renfort peut suffire à obtenir un effet observable sur les propriétés macroscopiques du matériau composite. Ainsi, un renfort de nanotubes de carbone en améliore les conductivités électrique et thermique. Les nanocomposites sont les matériaux renforcés par des particules de taille nanométrique. Leur particularité, par rapport aux autres composites, est de présenter une très grande quantité d'interfaces, et une petite distance interarticulaire. De fait, les phénomènes physiques, mis en jeu à la surface, vont jouer un rôle non négligeable dans le comportement mécanique des matériaux usinés. Les forces d'interaction entre particules de renforts mêmes faibles, peuvent donner lieu à une agrégation des charges, allant jusqu'à l'échelle de l'échantillon (percolation).

Pour mieux connaître les mécanismes de renforcement des nanocomposites dans les domaines linéaire et non linéaire, et apprécier notamment l'effet des interactions entre charges, on peut comparer des systèmes contenant deux types de charges de taille équivalente ($\frac{1}{4}$ 100 nm) : soit des particules polymère à l'état vitreux (PS), soit des charges minérales (silice). De plus, par un traitement thermique approprié, on peut changer la nature des interactions entre charges polymère en les faisant coalescer (liaisons rigides).

Enfin, Dans cette partie, nous pourrions essayer d'empêcher le contact entre particules de renfort en les enrobant d'une couche polymère matrice (encapsulation). Nous chercherons à mesurer, puis modéliser, l'effet de l'établissement d'un chemin percolant de renfort sur les propriétés Mécaniques.

II.2 Généralités sur les nanocomposite

Qu'est-ce qu'un Nanocomposite ? Les matériaux composites sont formés d'une matrice contenant des inhomogénéités (de l'ordre du micron) qui sont beaucoup plus grandes que les atomes mais suffisamment petites pour que ces matériaux soient homogènes à l'échelle macroscopique [Ciarlet et al,2004]. Parmi les matériaux composites on peut citer des composites naturels mais aussi synthétiques.

Les nanocomposites sont également composé d'une matrice contenant des charges. La différence par rapport aux matériaux composites classiques provient du fait que les charges possèdent au moins une dimension de l'ordre du nanomètre .Ces nanocharges peuvent être monodimensionnelles (NTC), bidimensionnelles (argiles en feuillets) ou encore tridimensionnelles (nanosphères) (Penu, 2008).

Les NC présentent plusieurs intérêts par rapport aux composites classiques. Un premier intérêt réside dans la surface interfaciale entre les nanocharges 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 des meilleures propriétés comparativement aux composites classiques, comme par exemple une meilleure répartition des contraintes à l'intérieur de la matrice.

Bien que l'ajout de charges microscopiques dans une matrice permette d'améliorer quelques propriétés, cela se fait au détriment d'autres propriétés.

Les NC présentent souvent des propriétés similaires aux composites classiques mais pour des teneurs en charges jusque 20 fois inférieures, limitant ainsi par la même occasion la dégradation des propriétés provoquée par l'ajout de charges macroscopiques.

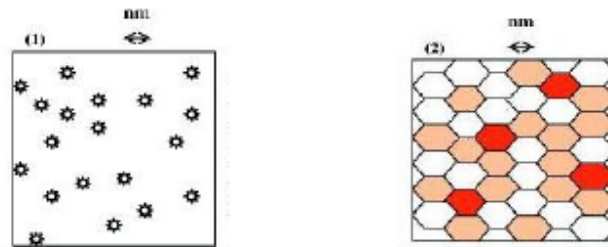


Figure II.1 - Définition morphologique de nanocomposites

- (1) Composite dans lequel les renforts ont une dimension inférieure ou égale au nanomètre
- (2) Matériaux résultant de mélanges multiphasiques, dont la répartition en tailles caractéristiques est voisine de la centaine de nanomètres.

Le principal défi est de « comptabiliser » les charges avec la matrice hôte. Il est nécessaire de les rendre par exemple organophiles, augmentant ainsi leurs affinités et donc leurs miscibilités avec le polymère hôte. Compte tenu de la forme des charges et de leur agencement primaire, le but est d'obtenir des structures dites morphologique de nanocomposites (figure II.1). Ces deux cas permettent d'amplifier considérablement les interactions polymère-argile et d'augmenter le volume effectif des particules.

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

Les NC présentent plusieurs intérêts par rapport aux composites classiques. Un premier intérêt réside dans la surface inter faciale entre les nanocharges 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.

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

Tableau II.1. Avantages et inconvénients de l'ajout de nanoparticules aux polymères

Propriétés améliorées	Inconvénients
<ul style="list-style-type: none"> • Propriétés mécaniques (ténacité, rigidité) • Barrière aux gaz • Retardateurs de flammes • Expansion thermique • Conductivité thermique • Résistance chimique • Renforcement 	<ul style="list-style-type: none"> • Augmentation de la viscosité (processabilité) • Difficultés de dispersion • Sédimentation • Coloration noire lorsque des particules de carbone sont utilisées.

Il a été rapporté que des changements dans les propriétés des particules peuvent être observés lorsque la taille des particules est inférieure à un niveau particulier, appelée «la taille critique» voir le tableau (II-2)

Tableau II-1- les matériaux nanocomposites.

Properties	Feature size (nm) at which changes might be expected
Catalytic activity	<5
Making hard magnetic materials soft	<20
Producing refractive index changes	<50
Producing super paramagnetism and others electromagnetic phenomena	<100
Producing strengthening and toughening	<100
Modifying hardness and plasticity	<100

Comme dans le cas des microcomposites, les matériaux nanocomposites peuvent être classés, selon leurs matériaux matriciels, en trois catégories différentes.

- Nanocomposites à matrice céramique (CMNC).
- Nanocomposites à matrice métallique (MMNC).
- Nanocomposites à matrice polymère (PMNC).

II.3 Différent type de nanocomposite

Les systèmes nanocomposites, y compris ceux renforcés avec des NTC, ont fait l'objet d'études approfondies depuis les années 1990 et, en conséquence, le nombre de publications sur le sujet a régulièrement augmenté, y compris de temps à autre des Malgré cette croissance, la majorité des revues décrivent l'état actuel d'un seul type de nanocomposite. Ainsi, il n'y a que deux revues sur le CMNC et trois sur les nanocomposites renforcés par CNT et un assez grand nombre sur le PMNC . Dans le cas du PMNC, les revues portent sur les aspects du traitement, y compris ceux sur les silicates stratifiés, les systèmes polymères conducteurs et biodégradables, les fibres renforcées et les aspects structure / morphologie / propriété, ainsi que des applications et des perspectives, y compris les opportunités et les défis clés dans le développement de nanocomposites structurels et fonctionnels de fibre.

Les composites polymères à base de polymères sont des matériaux nouveaux avec moins d'une décennie d'histoire. On pense que le contrôle total de l'ensemble du système composite à base de polymère conducteur et l'optimisation de leurs propriétés physiques (comme la conductivité électrique et la stabilité colloïdale) n'ont pas encore été atteints, alors que leur disponibilité commerciale dans un proche avenir et leur Un grand bond en avant pour la science des matériaux est attendu avec leur utilisation appropriée. Dans le cas de nanocomposites à base de polymères biodégradables, des développements récents dans la préparation, la caractérisation et les propriétés, y compris le comportement de cristallisation et la rhéologie à l'état fondu, de la matrice et des nanocomposites stratifiés (montmorillonite) ont été discutés. De même, l'accent mis sur la ténacité et la liaison interfaciale entre les nanotubes et les matrices polymères est discuté de manière critique pour souligner le

transfert de contrainte de la matrice et le potentiel de ces composites pour la production possible de nanotubes. Ici, les problèmes rencontrés jusqu'à présent sont considérés, et des indications sont données concernant une fraction volumique critique des NTC pour obtenir un renforcement approprié (comme observé dans les microcomposites); des mécanismes de défaillance possibles dans de tels composites sont également présentés. Enfin, au meilleur de nos connaissances, et compte tenu du travail très limité sur les nanocomposites à base de métal, y compris ceux avec des renforts CNT, aucune revue n'est disponible à ce jour sur ce système.

Compte tenu de ces faits et aussi de l'absence d'une revue plus générale comprenant les trois différents types de nanocomposites (à base de métal, de céramique et de polymère), cet article en donne un aperçu, y compris ceux avec incorporation de NTC.

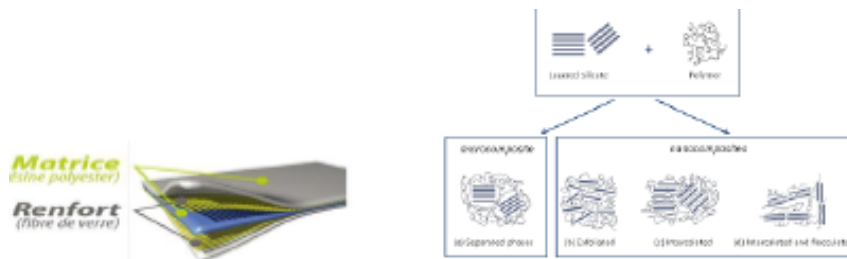


Figure II-1: a. matériau composite

b. nano composite

II.3.1 Classification des nanocomposites suivant la matrice

On peut appliquer la classification classique des composites suivant la nature de la matrice, dans l'ordre croissant de la température d'utilisation. Les matériaux composites à matrice organique ne peuvent être utilisés que dans un domaine restreint de températures ne dépassant pas 200 à 300 °C⁹, alors que les autres types de composites sont utilisés jusqu'à 600 degrés pour une matrice métallique et jusqu'à 1000 degrés pour une matrice céramique. Pour ces premiers, les composites à matrice polymère sont sûrement les plus développés du fait de leur importance commerciale et de la maîtrise de nombreux processus de fabrication (coût et savoir-faire) intervenant dans les polymères nano et plus particulièrement ceux utilisant des charges de type argile seront discutés plus dans le détail dans la prochaine partie.

II.3.1.1 Nanocomposites à matrice céramique

Les matériaux céramiques et les composites à matrice céramique sont généralement fragiles. La fabrication de ces matériaux se fait par frittage de différents oxydes et matériaux inorganiques ce qui consiste en un « compactage » de ces différents composants sous haute pression et quelques fois à hautes températures. Les propriétés de ces matériaux dépendent fortement de leur structure, il s'est avéré que les céramiques composées de nano grains sont ductiles, les joints entre ces derniers bloquant plus efficacement la propagation des fissures [Weisbuch,2008]. Depuis une vingtaine d'années, de nouvelles routes de synthèse ont permis l'obtention d'oxydes nanocristallins et de poudres non oxydées de très hautes puretés. Néanmoins, le passage de nano poudres à celui d'un matériau céramique nanostructure est très difficile, l'agglomération des poudres augmentant avec la diminution de la taille des particules. Le frittage, nécessitant des hautes pressions et dans certains cas des hautes températures, est généralement accompagné par une rapide croissance des grains rendant difficile le maintien d'une nanostructure tout en augmentant la densité. Comme dans le cas de certains matériaux métalliques, une solution consiste à ajouter des additifs ayant pour but de diminuer la croissance des grains. Parmi les NC à matrice céramique, on peut citer les renforts de nanoparticules de SiC dans une matrice Al₂O₃.

II.3.1.2 Les composites à matrice métallique

Dont certains procédés de fabrication s'inspirent de la métallurgie des poudres. Les particules de seconde phase peuvent être des oxydes, borures, carbures, nitrures. Les composites à matrice métallique encore appelés MMCs pour metal-matrix composites se sont développés grâce à la facilité et à la maîtrise des procédés de fabrication ainsi qu'à leur faible coût.

II.3.1.3 Les composites à matrice organique

Aussi appelés composites à matrice polymère, ils sont sûrement les plus développés du fait de l'importance commerciale de ces derniers et de la maîtrise (coût et savoir-faire) de nombreux processus de fabrication. Elles se subdivisent en deux groupes :

- Les matrices thermoplastiques
- Les matrices thermodurcissables

II.3.1.4 Les matrices thermoplastiques

La famille des matrices thermoplastiques (on parle de “plastique”) est très vaste et peut être séparée en plastique de grande diffusion et en plastique technique.

Les plastiques de grande diffusion sont mis en œuvre soit par injection pour obtenir des objets moulés, soit par extrusion pour obtenir des films, des plaques, des tubes, des profilés, etc. Les plastiques techniques sont généralement mis en œuvre par injection. Parmi les résines thermoplastiques, nous citerons : le polychlorure de vinyle (PVC), le polyéthylène (PE), le polypropylène (PP), le polystyrène (PS), le polyamide (PA), le polycarbonate(PC), etc.

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

II.3.1.5 Les matrices thermodurcissables

Contrairement aux matrices thermoplastiques, les matrices thermodurcissables (ou résines thermodurcissables) ne peuvent être mises en forme qu’une fois.

En effet, après polymérisation par apport de chaleur en présence d’un catalyseur, ces résines conduisent à un réseau très réticulé qui ne peut être détruit que par un apport important de chaleur. Ainsi, les matrices thermodurcissables possèdent des propriétés mécaniques et thermiques plus élevées que les matrices thermoplastiques. Les principales résines thermodurcissables sont :

- Les résines polyesters insaturées
- Les résines de condensation
- Les résines époxydes

II.4 Les renforts

Le but des renforts dans les nano-composites est essentiellement d'accroître leurs propriétés mécaniques (rigidité, résistance à la rupture, dureté, etc.) et d'améliorer des

propriétés physiques, tels les comportements au feu et à l'abrasion, la tenue en température (conservation des caractéristiques mécaniques à haute température) ou les propriétés électriques. Outre les propriétés mécaniques élevées qu'ils procurent, les caractéristiques recherchées dans les renforts sont une masse volumique faible, une compatibilité avec les matrices et une facilité de mise en œuvre. Les renforts peuvent provenir d'origines diverses (animale, végétale, synthétique, etc.). Les renforts dispersés dans la matrice polymère sont sous formes de particules:

- Les phyllosilicates (Montmorillonite, beidellite, saponite...)
- La silice. Le graphite.
- Le noir de carbone.
- Les nanotubes de carbone.

II.5 Les différents nanorenforts

Les renforts ont au moins une de leurs dimensions morphologiques inférieure à 100 nm et peuvent être classés en fonction de leur géométrie.

II.5.1 Nanoparticules à trois dimensions nanométriques

Les trois dimensions de la particule sont de l'ordre du nanomètre. Dans cette catégorie on compte, par exemple :

- Les agrégats d'atomes
- Les nanoparticules métalliques (or, fer, cobalt, argent, platine...)
- Les fullerènes

Le gain de propriétés physiques particulières (optiques, électriques, magnétiques...) est recherché lors de l'ajout de ce type de particule ; le renfort mécanique n'est ici que secondaire.

II.5.2 Nanoparticules à deux dimensions nanométriques : nanofibres

Les nanofibres sont des particules dont deux dimensions sont de l'ordre du nanomètre. La troisième est beaucoup plus grande. La grandeur caractéristique est le facteur de forme. Il est défini comme le rapport de la longueur sur le diamètre de la fibre et est souvent supérieur à 100. Il existe des fibres creuses, les plus connues étant les nanotubes de carbone, et des fibres pleines (nanofils).

II.5.3 Nanoparticules à une dimension nanométrique : feuillets

Les feuillets possèdent deux directions privilégiées. La particule possède une dimension de l'ordre du nanomètre et les deux autres de l'ordre du micromètre. Le facteur de forme est alors défini comme le rapport de la longueur du feuillet sur l'épaisseur. L'arrangement des feuillets et leur orientation vont engendrer les propriétés souhaitées. Cette famille de particules est issue de matériaux naturellement feuilletés. Les principaux précurseurs utilisés pour la fabrication de nanocomposites à matrice polymère sont d'une part les hydroxydes doubles à feuillets et d'autre part, les argiles gonflantes aussi appelées smectites. Ces nanofeuillets sont caractérisés respectivement par des charges positives et négatives en surface.

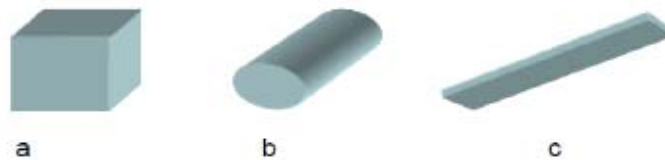


Figure II-2: Représentation schématique des différents renforts. (a) nanoparticule ;

(b) nanofibre ; (c) feuillet (Wautelet ,2003).

II.6 Propriétés des nano composites (polymère/NTC)

L'incorporation de CNT dans la matrice de polymère a abouti à une modification significative des propriétés mécaniques, électriques et thermiques des matrices polymères. De nombreux facteurs qui influent sur la modification des propriétés sont des techniques de traitement, le type de CNT, le rapport d'aspect et le contenu CNT. On observe généralement qu'une méthode de traitement particulière qui est bonne pour une propriété ne peut pas être bonne pour l'autre. Un tel exemple est la modification de la surface du CNT qui améliore généralement les propriétés mécaniques, mais détériore les propriétés électroniques. Il est donc très important d'optimiser les différentes conditions pour obtenir le nanocomposite avec des propriétés souhaitées. Un certain nombre d'études ont eu pour but d'évaluer les propriétés mécaniques, électriques et thermiques du nanocomposite CNT / polymère dans des conditions différentes et la charge de remplissage.

II.6.1 Propriétés mécaniques des nanocomposites (NTC/polymère)

Les nanotubes de carbone sont des particules présentant d'excellentes propriétés mécaniques ainsi qu'un facteur de forme très élevé. Ils semblent donc être, par définition, de bons candidats au renfort de matrices polymères car ces deux caractéristiques sont déterminantes quant à la qualité des propriétés mécaniques finales de matériaux composites [Nielsen et al ,1981]. Différents travaux se sont donc intéressés à la pertinence de ces nanoparticules en tant que renforts dans une matrice.

Il a été démontré théoriquement (grâce à des modèles analytiques [Halpin et al, 1976 – Cox,1952] ou encore des simulations numériques [Hine et al, 2002]) ainsi qu'expérimentalement [Orefice ,2001- Miwa et al, 1994], que des particules à grand facteur de forme permettent d'améliorer certaines propriétés mécaniques de matériaux composites (tels que le module d'élasticité ou encore la contrainte à rupture) de manière bien plus prononcée que des particules isométriques.

Cet effet initialement observé pour des matériaux composites classiques a également été mis en lumière pour des nanocomposites.

On peut citer quelques adaptations à l'échelle nanométrique du modèle de [Halpin-Tsai]

[Tai et al, 2008- Sun et al, 2008] ou encore du modèle de Cox [Fornes et al, 2003]. Ces modèles prédisent respectivement que le module élastique du nanocomposite final et le transfert de charge entre la nanocharge et la matrice, sont améliorés lorsque le facteur de forme des nanocharges augmente.

Des mesures expérimentales valident ces modèles et montrent que des nanoparticules à grand facteur de forme permettent effectivement, d'améliorer le module d'élasticité de ces nanocomposites, leur contrainte à rupture ainsi que leur ténacité (résistance à la propagation d'une fracture) [Gojny et al, 2005 - Maiti et al, 2003].

Si l'on considère leur très grand facteur de forme couplé à leurs propriétés mécaniques impressionnantes (leur contrainte à rupture notamment ainsi que leur rigidité), les nanotubes de carbone permettent, en les incorporant à une matrice polymère, de développer des nanocomposites de fort module avec de faibles taux de charge, autant de propriétés pouvant répondre au cahier des charges de matériaux de structure.

Plusieurs travaux se sont d'ailleurs concentrés sur le rôle joué par les nanotubes de carbone, à différentes fractions volumiques ou massiques, sur les propriétés mécaniques de nanocomposites chargés avec des NTC.

Les travaux de Gojny et al (2005) comparent quant à eux les caractéristiques mécaniques de différents nanocomposites à matrice polyépoxyde associée à des SWNT, DWNT ou MWNT.

Différents états de dispersion sont alors générés par la fonctionnalisation chimique ou non des DWNT et MWNT (les nanotubes de carbone sont fonctionnalisés amine et présentent un état de dispersion final bien meilleur que les nanotubes originaux qui sont sous la forme d'agglomérats dans la matrice pour des fractions massiques de 0,1 à 0,5 %.

Le module d'Young, la contrainte à la rupture en traction ainsi que la ténacité [KIC] y sont étudiés. Il apparaît alors que ces trois paramètres sont améliorés lorsque l'état de dispersion est plus abouti pour un même type de nanotubes de carbone. L'effet de l'état de dispersion est plus marqué pour la ténacité qui est augmentée de près de 10 % (augmentation très significative pour des matériaux fragiles) dans le cas des nanocomposites à base de DWNT à 0,5 % en masse.

On peut enfin citer les résultats de Paiva et al (2004), où grâce à la fonctionnalisation de nanotubes de carbone (SWNT) afin d'en améliorer la dispersion au sein d'une matrice polymère PVA, la contrainte limite d'élasticité subit des changements très prononcés.

Cette contrainte de 83 MPa pour le PVA seul chute à 79 MPa lorsque les SWNT non fonctionnalisés forment des agglomérats dans le polymère alors qu'en cas de bon état de dispersion, cette contrainte est de 97 MPa.

II.6.2 Propriétés thermiques des nanocomposites (NTC/polymère)

L'élaboration d'un matériau composite avec un niveau de conductivité thermique élevé est un défi important à relever du fait des applications prometteuses, en particulier dans la réalisation de composants électroniques. Diverses études ont récemment montré une augmentation de (40%) de la conductivité thermique d'une résine époxy ou du polyuréthane chargée à (0,5% en masse de (CNTs)). Les propriétés thermiques d'un composite sont toutes aussi importantes que ses propriétés mécaniques et électriques, car il donne une plus grande liberté dans le choix des conditions de traitement et aussi la zone d'application. On constate que l'incorporation de NTC dans des matrices polymères conduit à une augmentation de transition vitreuse, la fusion et les températures de décomposition thermique en raison de la chaîne à encombrement et la mobilité segmentaire des polymères. Afin d'améliorer l'endurance thermique des nanocomposites CNT / polymère, un agent tensio-actif en tant qu'agent mouillant ont également été incorporées. [Gong (2000)] et [Velasco-Santos et al. (2003)] ont rapporté que l'addition de 1% en poids. NTC avec un agent tensio-actif dans de l'époxy et une matrice de PMMA augmente la température de transition vitreuse de ~ 25 et ~ 40° C respectivement. L'incorporation de nanotubes de carbone dans des matrices polymères améliorent également la vitesse de cristallisation en agissant en tant que sites de nucléation [Deshpande et Jape, 2009 ; Zhang, 2008] qui à son tour réduit le temps de traitement et améliore la résistance mécanique. Il existe des rapports selon lesquels l'addition de nanotubes de carbone dans une matrice de polymère peut nuire à la cristallisation de matrices de polymère [Jin, 2007, Diez-Pascual, 2009]. Une étude récente sur MWCNT / PTT nanocomposite suggéré que la présence de MWCNTs dans la matrice PTT retarde la

crystallisation et conduit à la formation de plus grandes cristallites [Gupta et Choudhary, 2010].

La stabilité thermique et la température de fusion de matrices polymères ont été améliorées en présence de nanotubes de carbone. [Kashiwagi et al. (2000)] ont constaté que la température de décomposition thermique du polypropylène à des augmentations d'azote par $\sim 12^\circ \text{C}$ sur 2 vol. Chargement% des MWCNT. En raison de l'excellente conductivité thermique des nanotubes de carbone, l'incorporation de nanotubes de carbone améliore considérablement les propriétés de transport thermique des nanocomposites polymères qui conduisent à son utilisation comme cartes de circuits imprimés, des connecteurs, des matériaux d'interface thermique, puits de chaleur et d'autres systèmes de gestion thermique haute performance. [Choi et al. (2003)] ont rapporté 300% d'augmentation de la conductivité thermique de la matrice de résine époxy à la température ambiante sur 3% en poids de chargement de SWCNT et une augmentation supplémentaire (10%) lorsqu'ils sont alignés magnétiquement. [Biercuk et al. (2002)] Ont préparé un laser four brut époxy nanocomposite à 1% en poids (non purifié) SWCNT et ont montré une augmentation de 125% de la conductivité thermique à température ambiante. L'alignement des nanotubes de carbone joue également un rôle important dans l'amélioration des propriétés de transport d'un matériau. [Choi et al. (2003)] Ont trouvé 10% d'augmentation de la conductivité thermique du composite époxy avec MWCNT alignés par rapport à MWCNT non alignés.

II.6.3 Propriétés électriques des nanocomposites (NTC/polymère)

Les matrices polymères sont généralement des matériaux diélectriques (leur conductivité moyenne est proche de 10^{-7} S.m^{-1}). L'ajout de charges électriquement conductrices donne la possibilité d'obtenir un matériau alliant les propriétés structurales du polymère et de bénéficier partiellement de la conductivité électrique des particules. Ainsi, il est possible d'obtenir des composites et nanocomposites permettant la dissipation de charges électrostatiques. Ce comportement est très prisé dans les domaines de l'aéronautique et de l'électronique entre autres. Des matrices électriquement isolantes peuvent par exemple atteindre des valeurs de conductivités électriques dépassant 1 S.m^{-1} grâce à l'incorporation de très faibles fractions massiques de nanotubes de carbone [Sandler et al, (2003)].

La conductivité électrique dans ces composites et nanocomposites intervient lorsqu'on obtient un réseau percolant de charges conductrices.

Cette percolation apparaît pour une fraction volumique donnée à partir de laquelle on va observer une augmentation brutale de la conductivité électrique au sein du matériau. Les particules conductrices forment alors un réseau de charges fonctionnelles très proches les unes des autres. En effet, pour qu'il y ait conductivité électrique, il est nécessaire que la distance entre celles-ci soit inférieure à une dizaine de nanomètres (Li et al, 2007) afin qu'il puisse y avoir « saut d'électrons » via l'effet tunnel [Ruschau et al, (1992)] d'un nanotube à l'autre et ainsi formation d'un chemin conducteur électriquement au travers du nanocomposite.

Différentes études ont notamment mis en avant l'influence du facteur de forme des charges.

Ainsi plusieurs modèles théoriques se sont penchés sur l'influence de ce paramètre pour des feuillets [Li et al, (2007)], des cylindres [Balberg et al, (1984)], des microfibrilles [Celzard et al, (1997)- De Bondt et al, (1992)] ou encore des nanotubes de carbone [Li et al, (2007)- Lu et al,(2010)].

Ces études ont notamment permis de conclure que l'épaisseur et le diamètre des charges étaient des paramètres prépondérants et que l'augmentation du facteur de forme des charges fait diminuer la valeur du seuil de percolation électrique.

Dans les travaux de [Li et al (2007)], pour une dispersion définie, lorsque le facteur de forme augmente de deux ordres de grandeur (de 20 à 2000) le seuil de percolation électrique passe de près de 10 % à moins de 10-2 %. L'orientation des particules (particulièrement lorsqu'elles présentent un grand facteur de forme) joue également un rôle prépondérant et impacte la fraction volumique à laquelle la percolation électrique interviendra.

L'influence de l'orientation des particules à grand facteur de forme a également été démontrée dans plusieurs travaux mais il apparaît alors qu'une orientation aléatoire ne permet pas d'obtenir la meilleure conductivité et l'alignement de MWNT réalisé sous l'influence d'un champ électrique par [Zhu et al (2009)] dans une matrice polyépoxyde procure une meilleure conductivité électrique lorsque celle-ci est mesurée parallèlement mais également perpendiculairement au sens de l'alignement des nanotubes. Ceci s'explique par la formation de « bâtonnets » de nanotubes formant alors un réseau à plus grande échelle.

Cependant une étude de [Du et al (2005)] montre que si un certain alignement aide à la formation d'un réseau percolant, une orientation unidirectionnelle trop poussée fait décroître la conductivité électrique du nanocomposite et l'on rejoint alors les premières estimations théoriques. Les travaux de [Miaudet et al (2007)] parviennent d'ailleurs aux mêmes conclusions en démontrant que des nanotubes trop alignés ne favorisent pas la formation d'un chemin de nanotubes interconnectés.

L'état de dispersion de ces particules est également un facteur ayant une forte influence sur la valeur du seuil de percolation électrique. Dans le cas des nanoparticules tout particulièrement, l'état de dispersion représente un critère prépondérant.

Dans les travaux de [Song et al (2005)], même si les différences de conductivités électriques ne sont pas très prononcées, un bon état de dispersion de MWNT permet d'obtenir une conductivité électrique supérieure à celle obtenue avec une mauvaise qualité dispersion, quelle que soit la fraction volumique de nanotubes. [Sandler et al (2003)] ont également remarqué que le seuil de percolation électrique d'un nanocomposite à matrice polyépoxyde diminue de près d'un ordre de grandeur entre des MWNT agglomérés et des MWNT bien dispersés (et alignés).

Cependant si la présence de nanoparticules sous forme de gros agglomérats ne procure pas la meilleure conductivité, il a également été démontré expérimentalement qu'une dispersion trop poussée de ces nanoparticules n'aura pas cet effet non plus. Pour une fraction volumique donnée, il s'agit alors de rechercher l'état de dispersion intermédiaire qui procurera la dispersion optimale.

La formation d'un réseau de nanoparticules quasi en contact (10 nm d'éloignement maximum pour permettre le saut d'électrons) nécessite donc un agencement spatial des charges bien particulier et non une dispersion de nanotubes isolés. Qu'il s'agisse de noir de carbone [Schueler et al, (1997)] ou de nanotubes de carbone [Bai et al, 2003- Li et al, 2007- Pegel et al, 2008- Vigolo et al, (2005)], de nombreuses études ont démontré qu'un certain état d'agglomération était bénéfique à la formation du réseau conducteur de nanoparticules avec de faibles fractions massiques. On peut citer entre autres les travaux de [Vigolo et al (2005)] où il a clairement été démontré que lorsque l'attraction entre les nanotubes est favorisée, le seuil de percolation diminue significativement.

II.6.4 Comportement au feu

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

II.6.5 Autres propriétés physiques des nanotubes de carbone

II.6.5.1 Propriétés de surface et aptitude au mouillage

Lorsque l'on souhaite associer les nanotubes de carbone à un polymère afin de réaliser des nanocomposites, il est important d'évaluer le potentiel d'interaction et d'affinité entre matrice polymère et NTC. Un bon mouillage des nanotubes par le polymère (sous la forme liquide) est constaté dans la mesure où l'énergie de surface du composé organique (prépolymère dans le cas de matrices thermodurcissables et polymère fondu dans le cas de matrices thermoplastiques) est inférieure à celle de la surface à mouiller (ici les parois externes des nanotubes).

L'évaluation de l'énergie de surface de polymères a été réalisée dans différents travaux pour des valeurs allant de 15 et 50 mJ/m^2 [Owens et al, 1969, Fan et al, 1995]. [Barber et al (2004)] ont mesuré une énergie de surface de 28 mJ/m^2 pour des nanotubes de carbone présentant un diamètre de 20 nm. Les valeurs sont issues de l'angle de contact polymère/nanotube avec divers liquides organiques. [Dujardin et al (1998)] ont procédé de même avec des SWNT de 2,5 nm de diamètre et rapportent une énergie de surface comprise entre 40 et 80 mJ/m^2 et observent en conséquence un excellent mouillage des nanotubes par différents types de matrice. [Nuriel et al (2005)] rapportent une énergie de surface de 45,3

mJ/m^2 à partir des angles de contact formés par le PP et un PEG avec des MWNT. Enfin [Pötschke et al (2008)] en prenant en compte l'énergie de surface de polymère comme le PE, PC et PA observent également un excellent mouillage des MWNT par ces polymères.

Cependant, certains travaux mettent en avant une dépendance de l'énergie de surface au diamètre des nanotubes. En effet, [Neimark et al (1999), Werder et al (2001)] ainsi que [McHale et al (1997)] rapportent qu'à mesure que le diamètre des nanotubes décroît, l'angle de contact formé par le liquide sur le nanotube augmente, signifiant que l'énergie de surface des fibres décroît.

Il arrive néanmoins fréquemment en comparant les valeurs des énergies de surface entre nanotubes de carbone et fibres de carbone microniques, que peu de différences soient observées entre les valeurs obtenues pour différents diamètres [Barber et al, 2004- Nuriel et al ,2005]. Cet effet peut être attribué au fait que les parois des nanotubes de carbone de faible diamètre présentent moins d'impuretés que les parois des fibres de plus gros diamètre et par conséquent, favorisent la formation de bonnes interactions avec un polymère venant les mouiller.

Les deux effets ainsi cités (diamètre des nanotubes et impuretés des surfaces) s'annihilent alors pour atténuer l'effet du diamètre sur l'énergie de surface des nanotubes.

II.6.5.2 Propriétés optiques

Les nanotubes de carbone présentent des propriétés de limitation optique dans une très large gamme de longueurs d'onde (du visible au proche infra-rouge). Des densités optiques égales voire supérieures à celles d'autres bon limiteurs optiques (C_{60} ou noir de carbone) ont été obtenues avec des SWNT en suspension dans des solutions aqueuses [Vivien et al, (1999)].

Ce type de dispersion s'avère donc être un excellent système de limitation optique à bande Large. Il faut noter que ce phénomène peut aussi s'observer dans un film polymère [Sun et al, (1998)].

II.7 Application des nanocomposites dans le domaine de Génie civil

Même si les nanocomposites sont très présents au niveau de la recherche, peu sont déjà viables commercialement.

Les enjeux de l'industrie portent essentiellement sur le développement de nanocomposites à matrice polymère, l'élargissement des domaines d'application des polymères et l'amélioration de certaines propriétés (allègement et renforcement des structures, amélioration des propriétés optiques, augmentation de la durabilité, mais également résistance au feu, aux températures élevées et aux chocs thermiques).

Il s'agit notamment d'obtenir des céramiques, pigments, poudres et catalyseurs multifonctionnels et plus efficaces, des technologies de collage sans colle, de nouvelles technologies de soudage, des couches fonctionnelles (anti-adhésif, antistatique, etc.), des peintures, vitres, etc.

L'industrie des produits céramiques cherche à renforcer les céramiques en introduisant des nanopoudres comme les nanoparticules de nitrure de silicium qui permettent de renforcer l'alumine. L'industrie du bâtiment développe des capteurs miniaturisés qui seront intégrés dans l'habitat afin d'améliorer le confort et la sécurité. Des recherches sont en cours pour réaliser des revêtements plus résistants ou présentant des propriétés anti-salissures ou antidérapantes.

D'autre part, dans le domaine du génie civil et des grands ouvrages, l'amélioration de la sûreté passe par le renforcement des matériaux de construction. Une des réalisations exceptionnelles touche le secteur des matériaux cimentaires. Un nouveau procédé basé sur les nanotechnologies permet en effet le remplacement de la fumée de silice, une ressource peu accessible employée dans les bétons haute performance. « La nanopoudre de verre ou nanosilice provenant des déchets recyclés est transformée en fine poudre, explique le professeur [Arezki Tagnit-Hamou] de l'Université de Sherbrooke. « Les nanosphères contenues dans la poudre de verre densifient le béton, le rendant encore plus résistant et moins perméable. » Une avenue qui laisse présager un bel avenir pour cette ressource, quand on sait que la production de béton dans le monde dépasse les quatre milliards de mètres cube par année et constitue la matière la plus utilisée sur la terre après l'eau.

II.8 Les limites des nanocomposites

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

Le premier facteur à contrôler est la taille, la distribution et la répartition homogène des nanoparticules dans la matrice qui confèrent au matériau ses propriétés spécifiques.

Il faut développer de nouvelles techniques et procédés pour atteindre la phase d'industrialisation et surmonter les incompatibilités des méthodes antérieures vis-à-vis de la taille nanométrique.

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

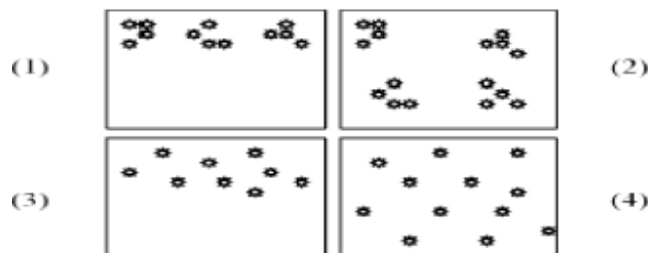


Figure II-3: Concept de dispersion et distribution dans les nanocomposites :

- 1 : Mauvaises dispersion et distribution
- 2 : Mauvaise dispersion et bonne distribution
- 3 : Bonne dispersion et mauvaise distribution
- 4 : Bonnes dispersion et distribution

II.9 Généralités sur la structure des polymères

Qu'est-ce qu'un polymère ? Une chaîne de polymère est une molécule organique constituée de la répétition d'un grand nombre de motifs appelés unités répétition. Par exemple, le motif constitutif du polyacrylate de butyle (PABu) Lorsque la chaîne est constituée à partir d'un seul monomère, on parle d'homopolymère ; pour plusieurs types de

monomères, on parle de copolymère, qui seront dits statistiques ou séquencés, selon l'arrangement des monomères.

L'arrangement des chaînes macromoléculaires au sein du matériau peut être soit totalement désordonné (les chaînes, sous forme de pelote statistique, s'enchevêtrent) et le polymère est dit amorphe, soit partiellement ordonné en domaines cristallins, le polymère étant alors dit semi-cristallin. Dans tous les cas, la présence de zones amorphes est à l'origine de propriétés physiques particulières, dont l'une est la transition vitreuse.

La structure moléculaire est également définie par les liaisons entre les atomes. Il faut considérer des liaisons fortes intramoléculaires et des liaisons faibles interchaînes. Une élévation de la température ou l'application d'une contrainte engendrera la rupture des liaisons faibles tandis que les liaisons fortes seront conservées. Les liaisons atomiques le long de la chaîne moléculaire sont de type covalent. Elles sont de forte intensité (300 à 1500 kJ/mol) mais peuvent rendre la chaîne plus flexible si la température est suffisante, de sorte que la macromolécule peut prendre une forme de pelote. Les liaisons interchaînes sont des liaisons hydrogène ou de Van der Waals. Elles sont effectivement faibles puisque leur énergie est de l'ordre de quelques dizaines de kJ/mol et souvent inférieure à (50 kJ/mol). Ces liaisons existent entre deux atomes de deux molécules voisines mais également entre deux atomes d'une même molécule rendus voisins par le repliement de la chaîne. La cohésion entre les chaînes est donc assurée par ces liaisons secondaires.

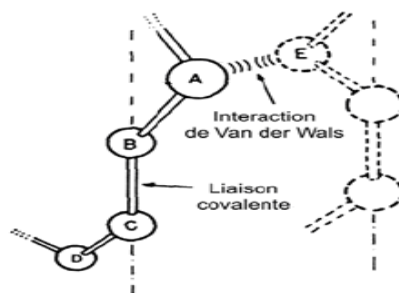


Figure II-4: Les liaisons entre les atomes dans les polymères. [Gse 1988]

Tableau II-2- Structures chimiques de quelques polymères. [Com 2005a].

Type de polymère	structure chimique	Domaine d'utilisation
(PE) polyéthylène	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2 \quad \cdot \left(\begin{array}{c} \text{C} - \text{C} \\ \quad \\ \text{H}_2 \quad \text{H}_2 \end{array} \right)_n \cdot$	<p>C'est le matériau d'emballage par excellence.</p> <p>Réservoirs de voitures, bouteilles, flacons, bidons,</p>
(PP) polypropylène	$\text{H}_2\text{C}=\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} \quad \cdot \left(\begin{array}{c} \text{C} - \text{C} \\ \quad \\ \text{H}_2 \quad \text{CH}_3 \end{array} \right)_n \cdot$	<p>C'est un plastique dur. On le retrouve dans tous les matériaux de plomberie.</p> <p>bouteilles rigides, intérieures de lave vaisselles, cordes</p>
(PVC) Le polychlorure de vinyle	$\text{H}_2\text{C}=\underset{\text{Cl}}{\text{CH}} \quad \cdot \left(\begin{array}{c} \text{C} - \text{C} \\ \quad \\ \text{H}_2 \quad \text{Cl} \end{array} \right)_n \cdot$	<p>Tuyauterie, pots de margarine, blisters, bouteilles d'eau minérale, barrières extérieures, films d'emballage alimentaire</p>
(PTFE) Le polytétrafluoroéthylène	$\text{F}_2\text{C}=\text{CF}_2 \quad \cdot \left(\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \\ \quad \\ \text{C} - \text{C} \\ \quad \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array} \right)_n \cdot$	<p>Tuyaux, joints et raccords.</p> <p>Robinet et vannes pour matériel de laboratoire, revêtements anti-adhérents</p>

<p>(PS)</p> <p>Le polystyrène</p>	$\text{H}_2\text{C}=\underset{\text{Ph}}{\text{CH}}$ $\cdot \left(\underset{\text{H}_2}{\text{C}} - \underset{\text{Ph}}{\text{C}} \right)_n$	<p>emballages, pots de yaourt,</p> <p>armoires de toilette, cassettes</p> <p>audio, brosses à dents.</p>
<p>(POE)</p> <p>Le polyoxyde d'éthylène</p>	$\text{H}_2\text{C}-\underset{\text{O}}{\text{CH}_2}$ $\cdot \left(\underset{\text{H}_2}{\text{C}} - \underset{\text{H}_2}{\text{C}} - \text{O} \right)_n$	<p>On l'utilise en cosmétique.</p>
<p>(PMMA)</p> <p>Le polyméthacrylate de méthyle</p>	$\text{H}_2\text{C}=\underset{\text{O}=\text{C}-\text{OCH}_3}{\text{C}}-\text{CH}_3$ $\cdot \left(\underset{\text{H}_2}{\text{C}} - \underset{\text{COOCH}_3}{\text{C}}-\text{CH}_3 \right)_n$	<p>Plaques pour vitres, globes,</p> <p>feux arrière de voiture, lentilles d'appareils photo</p>
<p>(PA)</p> <p>Les polyamides avec l'exemple du nylon</p>	$\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{COOH}$ $\cdot \left(\text{NH}-(\text{CH}_2)_{10}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O} \right)_n$	<p>On s'en sert pour la fabrication de fibres synthétiques.</p>

II.10 Les nanocomposites et le polymère

Il s'avère que les nanocomposites et le polymère sont source de progrès pour l'industrie mécanique. En associant les 2, nous obtenons de nouvelles matières synonymes de progrès pour la mécanique. Voici très simplement quelques lignes vulgarisant le

concept. Un polymère pur, très performant à température ambiante, verra souvent ses propriétés chuter lorsque la température augmente. Dans un nanocomposite, le polymère va jouer le rôle de matrice dans laquelle les charges renforçantes vont être incorporées. L'idée de ce mélange est de conjuguer les avantages des polymères aux propriétés d'une phase inorganique rigide et de donner naissance à des matériaux aux propriétés modifiées et améliorées tels que par exemple, les nanofibres de carbone, les nanotubes de carbone, le graphène, le nanoargiles, le nanosilice, le nanocellulose.

Comme nous l'indiquons en introduction, ces quelques lignes nous permettent de vulgariser les avancées des nanocomposites. Pour aller plus loin dans votre prise de connaissance des nanocomposites et le polymère, nous vous conseillons d'aller faire un tour sur de l'Institut [Carnot: Institut Carnot] et de lire la présentation de [Jérémie Soulestin], enseignant chercheur à l'Ecole des Mines de Douai: "Elaboration de nanocomposite à matrice polymère thermoplastique: intérêt en termes d'applications"

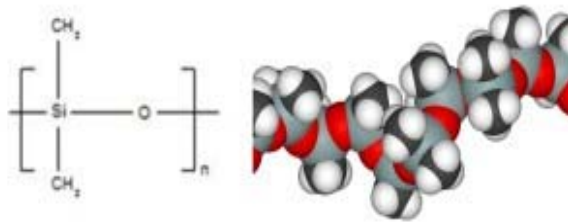


Figure II-5: Modèle de nano-composite en 3D

II.10.1 Polymère linéaire

Les polymères linéaires sont constitués de grandes chaînes de monomères reliés entre eux par des liaisons covalentes. Ces macromolécules sont liées entre elles par des liaisons secondaires qui assurent la stabilité du polymère. Ces liaisons secondaires sont des liaisons ou ponts hydrogène ou des liaisons de Van der Waals. Lorsque ces liaisons existent, le matériau devient rigide et présente un comportement de solide.

Si la température s'élève, l'agitation moléculaire qui en résulte va rompre progressivement ces liaisons secondaires. Le matériau va pouvoir s'écouler sous son propre poids : il présente alors le comportement d'un liquide visqueux.

La température à laquelle se produit cette évolution s'appelle la température de transition vitreuse.

La transition vitreuse correspond à l'apparition de mouvements de longs segments de chaîne et marque le passage de l'état vitreux à l'état caoutchoutique



Figure II-6: polymères linéaires

Les propriétés mécaniques des copolymères varient en fonction du type et de la disposition des monomères. Les rotations de la chaîne sont facilitées ou au contraire rendues plus difficiles en fonction de la nature, de la disposition et de l'encombrement de chacun des monomères.

II.10.2 Polymère ramifiés

Des chaînes homopolymériques ou copolymériques peuvent se greffer sur d'autres chaînes au cours de la polymérisation. Au-dessus de la température de transition vitreuse, ces matériaux présenteront un comportement visqueux plus marqué que les polymères linéaires.

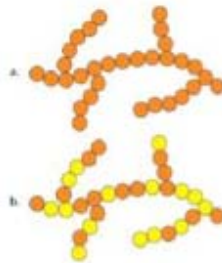


Figure II-7: Homopolymère ramifié (a) et copolymère ramifié (b).

II.10.3 Polymère réticulés

La réticulation correspond à la formation de liaisons chimiques suivant les différentes directions de l'espace au cours d'une polymérisation, d'une polycondensation ou d'une polyaddition, et qui conduit à la formation d'un réseau.

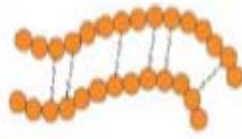


Figure II-8: polymère réticulé avec ponts di-sulfure reliant deux chaînes.

II.10.4 Polymère amorphes et polymères cristallisés

Les chaînes macromoléculaires peuvent être organisées de façon aléatoire dans l'espace et constituer ainsi une phase amorphe. La phase amorphe est, en théorie équivalente à un liquide « figé », sans ordre moléculaire à grande distance. Il existe néanmoins des orientations macromoléculaires préférentielles.

Elles peuvent être rangées régulièrement avec la constitution d'un ordre responsable d'une propriété caractéristique de l'état cristallin : l'aptitude du matériau à diffracter les rayons X selon des angles définis. Ces structures peuvent aussi être observables en lumière polarisée.

Dans un polymère, les deux états ordonnés et désordonnés peuvent exister dans un même matériau qui est alors de nature semi-cristalline.[Weiss,2010]

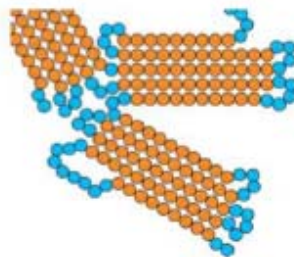


Figure II-9: Représentation schématique d'un polymère semi-cristallisé.

II.11 Classification des nanocomposites à matrice de polymère selon le type du renfort

Un dénominateur commun entre les procédés de fabrication des différents types de nanocomposites est lié à la taille des renforts qui ne sont plus micrométriques mais nanométriques : pour obtenir les propriétés requises, il faut une distribution et une dispersion homogène des renforts qui ne doivent pas s'agglomérer. Il faut donc parfois adapter les

méthodes existantes ou en inventer de nouvelles qui tiennent compte de cet effet, comme le montrent les exemples ci-dessous de nanocomposites classés par types de renforts.

II.11.1 Nanocomposites à base de nanotubes de carbone

Outre le problème de purification et de séparation des différents types de nanotubes de carbone, la fabrication de nanocomposites à partir de ces derniers se heurte à une difficulté majeure : la dispersion des nanotubes.

Il existe différentes techniques pour obtenir une solution stable de nanotubes : sonification des nanotubes dans un solvant (préparation d'une émulsion à l'aide d'ultrasons), modification de la surface par des surfactants qui ont le désavantage d'apporter des impuretés ou fonctionnalisation des extrémités ou des parois latérales. A noter que le procédé de fabrication ne doit pas endommager les nanotubes pour conserver l'intégrité de leurs propriétés notamment mécaniques.

II.11.2 Nanocomposites à base de nanoparticules

Il existe trois voies pour disperser des nanoparticules dans une matrice :

- Mélange direct de la matrice et des nanoparticules par exemple en solution
- Polymérisation in situ en présence des nanoparticules
- Formation in situ des nanoparticules et polymérisation in situ

II.11.3 Nanocomposites à base d'argile

Trois types de nanocomposites peuvent être obtenus avec des argiles dans une matrice polymère dépendant de la nature des constituants utilisés, y compris la matrice, les cations inorganiques et l'argile:

(1) Microcomposite : Le matériau présente deux phases distinctes, une organique, le polymère et une phase inorganique, les nanocharges. Dans les nanocomposites, les nanocharges ont tendance à former des agrégats (on parle aussi d'amas ou de tactoïdes), dont la taille dans le cas des silicates de l'ordre du micromètre. Dans le cas de particules à feuillets, si la distance entre les feuillets, appelée distance interfoliaire, reste inchangée au

cours de la mise en œuvre, le polymère ne s'insère pas dans cet espace. L'appellation nanocomposite est alors abusive (Figure II-11 a).

(2) Nanocomposite intercalé : La distance interfoliaire est ici suffisante pour permettre l'insertion des chaînes de polymère dans l'espace interfoliaire appelé galerie. Cependant, les feuillets ne se séparent pas complètement. Ils restent couplés, c'est-à-dire ordonnés (Fig II- 11 b).

(3) Nanocomposite exfolié : ce sont des structures délaminées où les couches de silice sont complètement et uniformément réparties dans la matrice polymère. La délamination a pour effet de maximiser les interactions polymère/argile augmentant considérablement la surface de contact et créant les propriétés spécifiques de ce type de nanocomposites (**Fig II-11 c**).

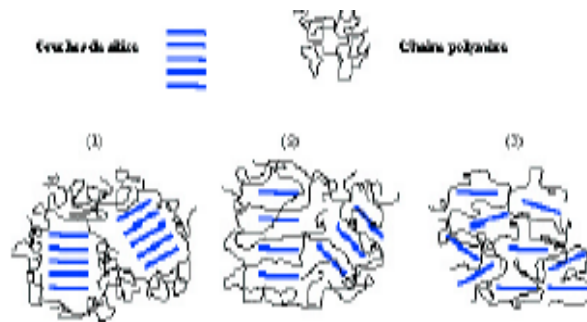


Figure II-10: Schéma des différentes morphologies de nanocomposites rencontrées:

(a) NC avec [tactoïdes]; (b) NC intercalé; (c) NC exfolié [Koo, (2006)].

La fabrication des nanocomposites en utilisant des argiles se fait en deux étapes :

- Modification des lamelles d'argile pour les rendre compatibles avec les polymères.

Les argiles sont généralement hydrophiles et naturellement incompatibles avec la plupart des polymères.

L'étape préalable consiste donc en une altération de la polarité de l'argile par échange de cations dans l'espace entre les deux couches de silice : en insérant un cation de taille plus importante, la distance entre les deux couches de silice augmente, ainsi que le caractère hydrophobe de l'argile. Les facteurs influençant la délamination de l'argile incluent la capacité d'échange de cation de l'argile, la nature chimique de l'inter-couche cationique, la

polarité du milieu réactif. Cette étape de prétraitement augmente ainsi le coût de fabrication du composite.

- Intercalation de l'argile modifiée avec le polymère : le polymère peut être incorporé dans l'inter-couche soit sous forme de polymère ou de monomères qui polymériseront in-situ pour aboutir au nanocomposite final.

II.12 Procédés d'élaboration des nanocomposites (NTC/polymère)

Les méthodes d'élaboration des nanocomposites polymères sont toutes basées sur une première étape de dispersion des nanoparticules dans un liquide, elles diffèrent toutefois par le type de phase organique et par le traitement à effectuer ensuite : traitement thermique, élimination du solvant éventuel [Althues, (2007)].

II.12.1 Polymérisation in situ

Cette méthode consiste à disperser des nanoparticules dans des solutions adaptées de monomères puis à effectuer une polymérisation classique afin d'obtenir des nanocomposites [Palkovits, (2005)]. La fabrication de (NC) par un procédé de polymérisation in situ est divisée 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 a une faible viscosité [Penu, (2008)].

II.12.2 Mélange en solution

Cette méthode consiste à disperser des nanoparticules dans une solution polymère à l'aide d'un solvant adéquat, puis à évaporer ce solvant pour former des films ou des feuilles nanocomposites.

Elle permet en effet d'abaisser la viscosité permettant ainsi de faciliter la dispersion des (NTC). Le solvant du polymère utilisé doit également pouvoir disperser de manière homogène les nanotubes de carbone. La matrice polymère est tout d'abord mise en solution dans son solvant. Les nanotubes sont de leur côté dispersés dans le même solvant sous agitation par ultrasons. Cette solution de (NTC) est ensuite ajoutée à la matrice solubilisée sous agitation. Les nanotubes peuvent de cette manière s'introduire entre les chaînes macromoléculaires du polymère. Enfin Le solvant est extrait par évaporation.

L'un des principaux inconvénients de cette méthode est l'utilisation et l'élimination du solvant, sachant que ce solvant peut influencer les propriétés mécaniques du nanocomposite comme le montrent [Khan et al (2007)].

Un autre inconvénient provient de l'utilisation des ultrasons, qui bien que très efficaces pour disperser les (NTC), peuvent également détruire les chaînes macromoléculaires [Aubry, 2009)].

II.12.3 Mélange à l'état fondu

C'est une des techniques classiques pour préparer des composites polymères qui consiste à disperser des particules dans un polymère, généralement un thermoplastique, à l'état fondu.

Cette méthode est la plus simple. Dans ce cas, le polymère et les nanotubes sont incorporés, dans une extrudeuse chauffée. Le cisaillement apporté par la rotation des vis est l'élément déterminant dans la qualité de la dispersion des charges. Les (NTC) peuvent ainsi circuler au sein du polymère fondu.

Des nanocomposites à base de polyéthylène, polypropylène, polyamide, polycarbonate, polyéthylène téréphtalate, polylactide, polyméthacrylate de méthyle et autres polymères thermoplastiques ont été obtenus par cette méthode [Aubry, (2009)]. L'inconvénient de cette méthode est que la viscosité augmente considérablement avec le taux de (NTC) [Lee et al, (2008)].

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

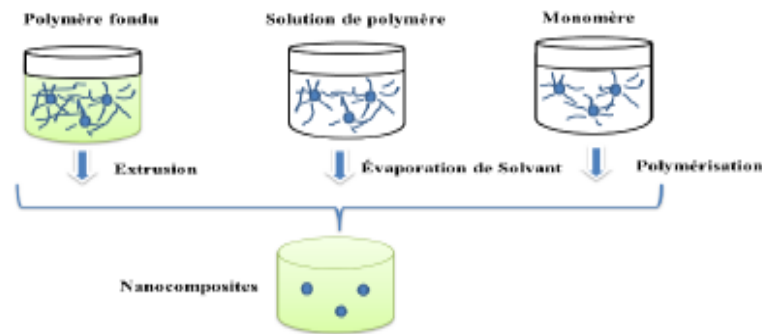


Figure II-11: Méthodes d'élaborations des nanocomposites polymères : a) mise en œuvre dans le fondu, b) mise en solution et c) polymérisation in situ [Althues et al ,(2007)]

II.13 Application des nanocomposites dans le domaine de Génie civil :

Même si les nanocomposites sont très présents au niveau de la recherche, peu sont déjà viables commercialement. Les enjeux de l'industrie portent essentiellement sur le développement de nanocomposites à matrice polymère, l'élargissement des domaines d'application des polymères et l'amélioration de certaines propriétés (allègement et renforcement des structures, amélioration des propriétés optiques, augmentation de la durabilité, mais également résistance au feu, aux températures élevées et aux chocs thermiques).

Il s'agit notamment d'obtenir des céramiques, pigments, poudres et catalyseurs multifonctionnels et plus efficaces, des technologies de collage sans colle, de nouvelles technologies de soudage, des couches fonctionnelles (anti-adhésif, antistatique, etc.), des peintures, vitres, etc.

L'industrie des produits céramiques cherche à renforcer les céramiques en introduisant des nanopoudres comme les nanoparticules de nitrure de silicium qui permettent de renforcer

l'alumine. L'industrie du bâtiment développe des capteurs miniaturisés qui seront intégrés dans l'habitat afin d'améliorer le confort et la sécurité. Des recherches sont en cours pour réaliser des revêtements plus résistants ou présentant des propriétés anti-salissures ou antidérapantes. D'autre part, dans le domaine du génie civil et des grands ouvrages, l'amélioration de la sûreté passe par le renforcement des matériaux de construction. Une des réalisations exceptionnelles touche le secteur des matériaux cimentaires. Un nouveau procédé basé sur les nanotechnologies permet en effet le remplacement de la fumée de silice, une ressource peu accessible employée dans les bétons haute performance. « La nanopoudre de verre ou nanosilice provenant des déchets recyclés est transformée en fine poudre, explique le professeur [Arezki Tagnit-Hamou] de l'Université de Sherbrooke. « Les nanosphères contenues dans la poudre de verre densifient le béton, le rendant encore plus résistant et moins perméable. » Une avenue qui laisse présager un bel avenir pour cette ressource, quand on sait que la production de béton dans le monde dépasse les quatre milliards de mètres cube par année et constitue la matière la plus utilisée sur la terre après l'eau.

II.14 Conclusions

En conclusion, les nouvelles technologies nécessitent des matériaux présentant de nouvelles propriétés et / ou une performance améliorée par rapport aux composants traités de manière conventionnelle. Dans ce contexte, les nanocomposites sont des matériaux adaptés pour répondre aux demandes émergentes issues des avancées scientifiques et technologiques. Des méthodes de traitement pour différents types de nanocomposites (CMNC, MMNC et PMNC) sont disponibles, mais certaines d'entre elles posent des défis, donnant ainsi aux chercheurs l'occasion de surmonter les problèmes liés aux nanomatériaux. Ils offrent des performances améliorées par rapport aux homologues monolithiques et microcomposites et sont par conséquent des candidats appropriés pour surmonter les limitations de nombreux matériaux et dispositifs existants. Un certain nombre d'applications existent déjà, alors que de nombreux potentiels sont possibles pour ces matériaux, qui ouvrent de nouvelles perspectives pour l'avenir. En raison de leurs propriétés uniques telles que des propriétés mécaniques très élevées, même à faible charge de renforcement, de barrière aux gaz et de propriétés liées aux flammes, de nombreuses

applications potentielles et donc le marché de ces matériaux ont été projetés dans divers secteurs. Ainsi, tous les trois types de nanocomposites offrent des opportunités et des récompenses créant un nouvel intérêt mondial pour ces nouveaux matériaux.

Chapitre III

Interaction de van der Waals entre nanotubes

III.1 Introduction

La prise en compte des forces de van der Waals n'est pas essentielle dans le cas du comportement mécanique d'un nanotube individuel car l'effet des liaisons covalentes est prépondérant. Les forces de van der Waals ne peuvent être négligées lorsque l'on s'intéresse à un amas de nanotubes ou bien à un nanotube individuel proche d'une surface ou d'autres molécules. Les dimensions nanométriques inversent le rapport entre le poids (force de gravité) et les forces de van der Waals. Le calcul de ces forces ne pose aucune difficulté dans le cas de quelques petites molécules. Le rapport d'aspect élevé des nanotubes pose un problème pour le calcul du fait du nombre trop important d'atomes. Le développement de potentiels intermoléculaires, l'énergie d'interaction entre tubes exprimée en fonction des dimensions de ces derniers, constitue un élément incontournable notamment pour l'étude d'un amas de nanotubes (comportement mécanique, configuration d'équilibre, ...) et plus généralement en présence de plus de deux nanotubes ou lorsque la prise en compte de la longueur totale du tube est nécessaire. Considérons deux nanotubes collés l'un à l'autre sur toute leur longueur et voyons le rapport entre l'interaction attractive et la gravité. On déduit la force d'interaction par unité de longueur $F_{\text{vanderWaals}}$ entre ces deux tubes de l'énergie d'interaction W entre deux cylindres distants de δ [Israelachvili

1991], $F_{vdw} = -\frac{\partial w}{\partial \delta} = \frac{A}{8\sqrt{2}\delta^{5/2}} = \sqrt{\frac{R}{2}}$, A est la constante d'Hamaker de l'ordre de

10^{-19} J pour les nanotubes.

P est le poids d'un nanotube.

$$P = Nm_c \cdot g$$

$g = 9.81 \text{ m.s}^{-2}$ Est l'accélération de la pesanteur est le nombre d'atomes de carbone par unité de longueur $\alpha = 1.42 \text{ \AA}$ est la longueur de la liaison carbone-carbone

$$m_c = \frac{M(C)}{\kappa} = \frac{12}{6.02 \times 10^{23}} \approx 1.99 \times 10^{-23} \text{ g}$$

Est la masse d'un atome de carbone le rapport de ces deux forces $F_{\text{vanderWaals}}/P$ est de l'ordre de 5×10^6 pour des tubes de rayon 0.6nm distants de 1nm. Les forces de van der Waals causent l'agrégation des Tubes et jouent donc un rôle prépondérant lorsque l'on s'intéresse aux enchevêtrements de Nanotubes.

III.1.1 Définition et généralités

En chimie, une force de van der Waals, interaction de van der Waals ou liaison de van der Waals est une interaction électrique de faible intensité entre deux atomes, molécules, ou entre une molécule et un cristal. Bien qu'il soit possible de décrire sommairement cette interaction en considérant les forces électriques qui sont présentes entre tous les couples de charges électriques qui forment ces atomes et ces molécules, en définitive, c'est un phénomène qui ne peut bien se comprendre que dans le cadre de la physique quantique. Ces forces ont été nommées en l'honneur du physicien néerlandais [Johannes Diderik van der Waals (1837 — 1923)], prix Nobel de physique 1910, qui fut le premier à introduire leurs effets dans les équations d'état des gaz en 1873.

Les forces de Van der Waals sont essentiellement dues aux interactions entre dipôles induits des molécules. Les molécules non polaires (qui n'ont pas de moment dipolaire permanent) possèdent un moment dipolaire instantané qui résulte de la position relative des électrons par rapport au noyau à chaque instant. Le dipôle instantané crée un champ dipolaire électrique qui polarise les molécules voisines. Ceci induit un moment dipolaire sur les molécules voisines. L'interaction entre ces deux dipôles est appelée interaction de van der Waals, elle est attractive.

Soient deux molécules i et j de polarisabilité α_i et α_j (de potentiel d'ionisation I_1 et I_2).

L'énergie d'interaction entre ces deux molécules distantes de r est $U_{ij} = -\frac{C}{r^6}$ avec C une

$$\text{constante} \quad C = U_{0\text{ai}aj} > 0 \quad (et \quad U_0 = \frac{3I_1I_2}{2(I_1 + I_2)}).$$

III.1.2 Origine des interactions de van der Waals

III.1.2.1 L'interaction électrostatique

L'énergie potentielle de deux particules de charges Q_1 et Q_2 distantes de d est :

$$U = \frac{Q_1 Q_2}{4 \pi \epsilon_0 \epsilon_r d}$$

Avec $\epsilon_0 = \frac{1}{c \mu_0} = 8.8542 \times 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$

ϵ_0 Est la permittivité du vide,

μ_0 La perméabilité du vide

ϵ_r Est la constante diélectrique

(Égale à 1 pour le vide et 80 pour l'eau à 20 ° C)

L'énergie potentielle entre un dipôle de moment dipolaire μ et une charge Q distants de d est :

$$U = \frac{Q \mu \cos \theta}{4 \pi \epsilon_0 \epsilon_r d^2}$$

L'énergie potentielle entre deux dipôles de moment dipolaire μ_1 et μ_2 distants de d et en rotation libre autour de leur barycentre est

$$U = \frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{3(4 \pi \epsilon_0 \epsilon_r)^2 d^2}$$

L'interaction entre dipôles distants de d varie en $1/d^6$. Dans le cas des molécules, il existe trois types d'interaction entre dipôles, toutes variant en $1/d^6$, les deux premières étant négligeables devant la dernière. Les deux premières n'interviennent que dans le cas où l'une des molécules au moins à un dipôle permanent tandis que la dernière est toujours présente et a une origine quantique.

– l'interaction entre dipôles permanents appelée aussi interaction de [Keesom 1921]. Un dipôle permanent produit un champ électrique dans son environnement proche qui a pour

effet d'aligner tout dipôle suffisamment proche de lui. L'agitation moléculaire s'oppose à cet effet.

– l'interaction dipôle permanent-dipôle induit appelée aussi interaction de [Debye. P. 1921] .Le champ électrique créé par un dipôle peut modifier la configuration d'un ensemble de charges globalement neutre et en faire un dipôle.

– l'interaction dipôle induit-dipôle induit appelée aussi interaction de [London. F.1937] Le mouvement des électrons engendre une distorsion du nuage électronique et donc un déséquilibre des charges électriques à l'origine de l'existence de dipôles instantanés.

Pour les distances supérieures à 500Å , des effets de retard [Casimir.1948] apparaissent et le potentiel varie alors en $1/r^7$. [Verwey et Overbeek] ont développé une théorie où l'attraction entre particules colloïdales est uniquement due aux forces de van der Waals et la répulsion par l'interaction de double-couches électriques. Ils observent que leur théorie n'est plus en accord avec l'expérience lorsque les particules de la suspension qu'ils utilisent sont très grandes, à moins de considérer que la force attractive varie en $1/r^7$ et non en $1/r^6$ (r est la distance entre atomes). [Overbeek] propose l'explication suivante : des effets de retard vont apparaître lorsque la distance entre particules est comparable à la longueur d'onde des atomes λ . La correction à apporter pour prendre en compte ces effets de retard a été calculée, dans le cadre de l'électrodynamique quantique, par [Casimir et Polder.1948] .Ce facteur correctif est égal à 1 aux faibles distances $r \ll \lambda$ et est proportionnel à $1/r$ quand $r > \lambda$. Ainsi, lorsque $r > 500\text{Å}$, le potentiel d'interaction varie en $1/r^7$. (Lorsque le temps de propagation du champ électrique créé par l'un des dipôles induits transitoires est du même ordre que la période de fluctuations des dipôles, la polarisation du dipôle est retardée.)

III.1.3 Méthodes simplifiées du calcul de l'interaction de van der Waals entre corps

III.1.3.1 L'approche discrète ou atomique

Le potentiel de [Lennard-Jones 1928] est couramment utilisé pour le calcul des énergies de van der Waals dans les simulations car il décrit de façon satisfaisante les interactions de van

der Waals entre atomes ainsi que la répulsion à courte distance due au recouvrement des nuages (principe de Pauli) moyennant un bon paramétrage (d'autres potentiels existent comme par exemple le potentiel de Morse qui a une forme exponentielle). On peut ainsi calculer numériquement l'énergie d'interaction entre différents ensemble d'atomes dans différentes configurations. L'hypothèse de Born-Oppenheimer permet de calculer les interactions de van der Waals de manière découplée des interactions intramoléculaires à l'aide de ce type de potentiel. Il s'agit de considérer que les noyaux des atomes sont fixes et que l'interaction provient du mouvement des électrons. C'est une approximation acceptable dans la mesure où la vitesse des électrons est très grande devant celle des noyaux.

III.1.3.2 L'approximation continue ou moléculaire

L'énergie d'interaction de van der Waals entre deux atomes a été écrite plus haut par la fonction $-\frac{C}{r^6}$, qui est en fait un potentiel de pair. En ajoutant l'hypothèse d'additivité (la présence d'atomes voisins n'a aucune influence sur l'interaction entre deux atomes) et en négligeant les effets de retard, [Hamaker. 1937] a calculé l'interaction entre deux particules sphériques et entre deux milieux semi-infinis. L'approximation consiste à considérer des surfaces et des volumes ayant une densité atomique donnée et à remplacer la somme des interactions entre paires d'atomes par une intégrale.

L'énergie d'interaction de van der Waals entre deux solides de volumes et de densités atomiques

Respectives V_1, V_2 et ρ_1, ρ_2 est

$$U = \int V_1 \int V_2 \pi^2 \rho_1 \rho_2 \frac{C_6}{r^6} dV_1 dV_2$$

III.1.3.3 Interaction entre plans

L'énergie d'interaction par unité de surface entre deux demi-espaces distants de e est $\omega(e) = -\frac{A}{12\pi e^2}$ Avec A la constante de Hamaker définie par $A = \pi^2 C_6 \rho_1 \rho_2$ est la constante de London (un des paramètres du potentiel de [Lennard-Jones]), ρ_1 et ρ_2 sont les

densités atomiques de chacun des demi-espaces. Une détermination plus précise de la constante de Hamaker peut être réalisée dans le cadre de la théorie de [Lifshitz] en intégrant la polarisabilité sur le domaine de fréquence, ce qui permet de prendre en compte les interactions à n-corps négligées par l'hypothèse d'additivité. Ces méthodes basées sur la fonction diélectrique sont bien documentées dans [Russel.1988]. Nous nous limitons, dans notre cas, aux méthodes simplifiées.

III.1.3.4 Le cas du graphite

Considérons le cas du graphite et calculons l'énergie d'interaction entre plans graphitiques qui sont distants de $d_g = 0,335$ nm. La densité atomique d'un plan graphitique

$\rho_g = \frac{4}{3\sqrt{3}a^2d_g}$ La constante de Hamaker est donc $A = \pi^2 C_6 \frac{16}{27 a^4 d_g^2}$. L'énergie

d'interaction par unité de surface entre deux plans graphitiques est donnée par

$\omega(d_g) = -\frac{4\pi C_6}{(3ad_g)^4}$. La constante de London $d_g = 15,2e^{-A^6}$ [Girifalco.2000]. D'où ω

(d_g) $\simeq -4,6m_e V \cdot A^2$ soit $-73.68mJ/m^2$ (soit 12,05 meV par atome). Cette énergie

d'interaction correspond à la tension de surface (énergie apporter au système pour augmenter sa surface d'une unité d'aire) due aux liaisons π entre plans. On note que l'énergie ainsi calculée (12 meV par atome) est largement sous-estimée par rapport à la valeur expérimentale (entre 35 et 60 meV par atome) comme on le verra au paragraphe.

III.1.3.5 Interactions entre couches graphénés

Les couches graphène peuvent s'empiler suivant trois séquences Voir la (**fig III.1**)

- AAA (hexagonal simple) 0% (énergétiquement défavorable)
- ABA (hexagonal) 85% (que l'on appellera contact graphitique)
- ABC (rhomboédrique) 15%

L'énergie de cohésion dans une couche graphitique calculée par ab-initio est comprise entre 8.1 [Porezag.1995.] et 9 eV par atome. La valeur expérimentale est 7.374 eV par atome. On peut retrouver une compilation des références sur ce sujet dans [Furthmüller.1994].

Le potentiel de [Lennard-Jones] permet de calculer l'énergie d'interaction de Van der Waals entre plans graphitiques. On l'écrit pour deux atomes distants de r_{ij} et appartenant à deux molécules différentes en interaction

$$U_{ij} = \frac{4\varepsilon}{\sigma} \left(\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right) \text{ Ou } U_{ij} = \frac{C_{12}}{r_{ij}^{12}} - \frac{C_{12}}{r_{ij}^6}$$

avec la relation entre les paramètres

$$\sigma = \left(\frac{c_{12}}{c_6} \right)^{1/6} \quad \varepsilon = \frac{1}{4} \frac{c_6^2}{c_{12}}$$

Les paramètres du potentiel LJ pour le graphène sont donnés dans [Hodak.2001] :

$$\sigma = 3.41 \text{ \AA}$$

$$\varepsilon = 2.39 \text{ meV}$$

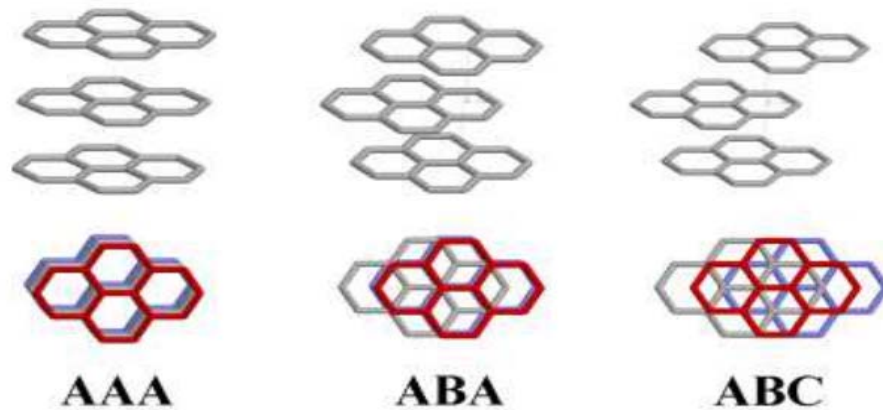


Figure III-1 - Trois types d'empilement des couches graphèmes

III.1.4 Interactions de vdW dans les systèmes graphitiques

L'étude des interactions de van der Waals agissant entre nanotubes dans un faisceau ou entre parois dans un nanotube multiparois a donné lieu à plusieurs publications qui visent à appliquer les résultats trouvés pour le graphite au cas des nanotubes. Cette méthode se justifie par la similitude des deux systèmes, les seules différences étant la géométrie. Pour le graphite, il s'agit d'interactions entre plans constitués d'un pavage hexagonal d'atomes de carbone. Pour les nanotubes la situation est plus complexe en raison du repliement des plans

graphitiques pour former des tubes, la géométrie devient tridimensionnelle. Le calcul des interactions de VdW se fait généralement à l'aide du potentiel de [Lennard-Jones].

Une détermination expérimentale de l'énergie d'interaction à l'équilibre entre plans graphitiques est nécessaire à la validation des calculs théoriques. Les résultats expérimentaux sont peu nombreux. L'énergie d'interaction entre plans graphitiques a été déterminée par des expériences de chaleur latente de mouillage, elle est de 42.6 meV par atome. L'analyse d'une expérience de nanotubes effondrés sur eux-mêmes en raison de leur grand diamètre a permis de donner une valeur expérimentale de 35 ± 1 meV par atome. Dernièrement, des expériences de désorption thermique de molécules polyaromatiques ayant un nombre d'atomes de carbone différents (benzène $C_6 H_6$, naphthalène $C_{10} H_8$, coronène $C_{24} H_{12}$ et ovalène $C_{32} H_{24}$) sur un substrat de graphite pyrolytique hautement orienté (HOPG) ont donné une nouvelle détermination de l'énergie d'interaction interplanaire. L'énergie d'activation extraite des expériences est une fonction linéaire du nombre d'atomes de carbone de la molécule considérée. Cette énergie est assimilée à l'énergie d'interaction molécule substrat (L'interaction molécule-molécule est négligée) et est interpolée par des simulations de MM afin d'éliminer la contribution des atomes d'hydrogène. L'énergie d'interaction interplanaire est 61 ± 5 meV par atome.

[Setton] propose des modèles simplifiés ne prenant en compte que les proches voisins pour le calcul de l'énergie d'interaction entre plans graphitiques et entre les parois d'un multiparois avec le potentiel de [Lennard-Jones]. Etant donné l'incertitude sur la valeur de l'énergie d'interaction entre plans graphitiques (près de deux ordres de grandeur entre théorie et expérience), il s'intéresse à l'influence du rayon et du nombre de parois sur l'énergie, donc à des valeurs relatives. Ces résultats indiquent que l'énergie entre parois tend vers l'énergie inter-plane dans le graphite quand le rayon augmente ou quand le nombre de parois augmente. L'enthalpie de formation est positive dans tous les cas, ce qui l'amène à considérer le cas de nanotubes hélicoïdaux (les parois ne sont plus coaxiales, il n'y a qu'une paroi continue en hélice) pour lesquels cette énergie est négative (donc favorable).

Les interactions de van der Waals jouent un rôle important dans la cohésion, la stabilité structurale, les propriétés mécaniques et électriques, l'agrégation ou la densification des systèmes graphitiques.

L'effet des forces de van der Waals sur la structure des nanotubes a fait l'objet d'une étude expérimentales par AFM et numérique par MM. Il a été observé que des nanotubes déposés sur un substrat peuvent se déformer de manière non négligeable en raison des forces de van der Waals. La compétition entre énergie de déformation élastique et énergie d'adhésion (uniquement par vdW) avec le substrat peut conduire à l'affaissement de la section du tube lorsque l'épaisseur de celui-ci est suffisamment faible.

Il apparaît que l'énergie d'interaction d'un MWNT avec un nombre suffisant de parois pour limiter la déformation radiale au contact et dont la section est fixe (i.e. sans relaxation de structure)

III.1.4.1 Potentiel intermoléculaire et modèle continu :

Lorsque l'on s'intéresse à plusieurs plans graphitiques ou à plusieurs tubes, il est plus commode de disposer d'une relation permettant d'exprimer l'énergie d'interaction en fonction des dimensions de ces objets (surface, longueur, diamètre ...). Différents auteurs ont proposé des formules permettant le calcul de l'énergie entre un tube et un substrat, entre les parois d'un tube, entre deux tubes.

[Henrard et al]. Calculent l'interaction entre tubes dans un faisceau en utilisant un potentiel continu basé sur la fonction hypergéométrique et nécessitant une évaluation numérique.

Ce potentiel ne permet pas de rendre compte de l'arrangement local des atomes, le contact graphitique et l'élasticité des tubes sont donc négligés. L'un des premiers travaux concernant le développement d'un potentiel intermoléculaire (entre molécules et non entre atomes) a été réalisé par [Girifalco et al]. Dans ce travail, la version continue du potentiel de [Lennard-Jones] est aussi utilisée pour le calcul de l'énergie d'interaction entre deux tubes parallèles de même rayon. En identifiant les paramètres importants, l'énergie à l'équilibre et à la distance à l'équilibre, il apparaît que les données se superposent ainsi que sur celles du graphite et des fullerènes, ce qui amène les auteurs à proposer la notion de potentiel universel d'écrivant tous

les systèmes graphitiques. La version continue du potentiel LJ avait déjà été utilisée par [Stan et al]. Pour le calcul de l'adsorption de molécules de gaz sur les nanotubes. Ce potentiel comporte l'évaluation de plusieurs intégrales elliptiques et nécessite donc un traitement numérique. Ce potentiel a été récemment étendu pour le calcul de l'interaction entre deux tubes parallèles de rayons différents et de longueurs infinies par [Sun et al].

Ces études présentent d'importantes simplifications qu'il est important de clarifier. L'hypothèse principale exploitée lors d'un calcul avec le potentiel de Lennard-Jones (discret ou continu) est l'additivité des interactions. Ainsi, toute corrélation entre interactions est négligée. Plusieurs auteurs proposent une méthode prenant en compte ces effets d'interactions à plusieurs corps. [Rotkin et al]. Calculent la fonction diélectrique puis d'écrivent l'interaction entre tubes dans le cadre de la seconde quantification ("la seconde quantification est une méthode utilisée en mécanique quantique pour étudier un ensemble de particules identiques"). Le traitement le plus rigoureux des interactions de van der Waals prenant en compte l'effet de courbure, les effets d'interactions à plusieurs corps ainsi que les effets de retard est celui réalisé dans le cadre de l'électrodynamique quantique par [Bondarev et al]. Cette étude montre la nécessité d'un traitement rigoureux des interactions de van der Waals aux courtes distances de séparation en raison de la forte densité d'états de photons près de la surface des tubes et du couplage fort des champs électromagnétiques induits des atomes qui en résulte.

Le potentiel inter-tube a été exploité pour l'étude de l'agrégation des nanotubes en présence d'une surface. Il s'agit de simulations [Monte-Carlo] utilisant deux potentiels (tube-tube et tube-surface). Il apparaît que les nanotubes forment des agrégats avec une densité de probabilité des tailles suivant une exponentielle décroissante (qui s'aplatit avec la densité).

La probabilité de présence de nanotubes individuels est quasiment nulle.

III.2 Approche analytique pour l'évaluation de l'interaction de van der Waals entre nanotubes

En partant de la formule de l'énergie d'interaction de van der Waals entre cylindres (les formules pour différents objets sont réunies notamment), on se propose de dériver l'énergie entre tubes. Les hypothèses simplificatrices utilisées pour l'établissement de ces formules

sont notamment l'additivité (l'effet d'interactions à n-corps est négligée), l'approximation de [Derjaguin] qui consiste à considérer localement une géométrie plane (les effets de courbure ne sont pas traités), les effets de retard sont ignorés. L'énergie d'interaction par unité de longueur entre deux cylindres parallèles, de rayon R est $w_{cyl} // (e) = \frac{AL}{24 e^{3/2}} \sqrt{R}$, A est la constante d'Hamaker et $A = \pi^2 \rho^2 C_6$, ρ est la densité atomique des cylindres et C_6 la constante de London. On s'intéresse à l'interaction entre deux nanotubes, on voit donc la nécessité de calculer la constante de [Hamaker] pour les nanotubes.

Tableau III-1- Résultats de la littérature sur les interactions de van der Waals dans les systèmes Graphitiques

Auteurs (année)	méthode	caractéristiques des nanotubes	Résultats
[Charlier et al. (1993)]	DFT-LDA	DWNT (10,10),(20,20) $1 < D < 1.5$ nm	formation du DWNT gain énergétique 48 meV/atome $\Delta E_{\text{empilement}} = 0.015 \text{ meV/atome}$ $\Delta E_{\text{translation}} = 0.23 \text{ meV/atome}$ $\Delta E_{\text{rotation}} = 0.52 \text{ meV/atome}$
[Charlier et al. (1994)]	DFT	graphite	$\Delta E_{AA \rightarrow AB} = 12 \text{ meV/atome}$
[Hertel et al. (1998)]	MM potentiel MM3	nanotube	Energie d'interaction entre un nanotube et le substrat sur lequel il est déposé (dépend peu du type de substrat) $EB = (-0.053 + 0.086\sqrt{d}) \text{ eV/}^\circ$
[Cumings et al. (2000)]	MET nanomanipulateur	MWNTs $D \approx 10$ nm	Energie d'interaction (en Joules) entre parois dans un MWNT $U = -0.16Cx$ C circonférence active, x longueurs

			de contact (en mètres)
[Kolmogorov et al. (2000)]	Potentiel (interatomique) interparois	DWNTs	<p>la barrière d'énergie de glissement entre parois est faible (<40meV)</p> <p>sauf dans le cas de parois commensurables, l'énergie avec le nombre d'atomes ($\approx 30\text{meV}/\text{°A}$)</p> <p>potentiel interparois $V(r_{ij}) = -\left(\frac{r_{ij}}{d}\right)^{-6} + \exp^{-\lambda_1(r_{ij}-r_0)} + \exp^{-\lambda_2(z_{ij}-z_0)} \exp^{-(\rho_{ij}/\delta)^2} \sum c_{2n} \left(\frac{\rho_{ij}}{\delta}\right)^{2n}$</p>

III.2.1 Constante de Hamaker des nanotubes

Le nombre d'atomes par unité de longueur N est connu, on en déduit la densité atomique ρ , avec $\rho = \frac{N}{2\pi R d_{p-p}} = \frac{4}{3\sqrt{3} a^2 d_{p-p}}$ (Soit 112.29 nm^{-3}). La constante de London pour les nanotubes peut être calculée avec les valeurs proposées dans [Saito-Matsuo.2001] à savoir ($\epsilon = 2.968\text{meV}$, $\sigma = 3.407\text{°A}$). D'où $c_6 = 18.6\text{eV} \text{ °A}^2$. La constante de Hamaker pour les nanotubes $A_{NT} \approx 3.7 \times 10^{-19}$.

III.2.2 Interactions entre tubes

La formule de l'interaction entre cylindres ne peut être utilisée pour les nanotubes car elle conduit à une surévaluation de l'énergie (cela reviendrait à prendre en compte la contribution d'atomes à l'intérieur du tube qui est vide). A l'aide de simples considérations géométriques et en s'appuyant sur l'hypothèse d'additive, on peut adapter la formule pour des tubes.

L'énergie d'interaction entre deux cylindres parallèles peut être obtenue en intégrant doublement le potentiel attractif sur le volume des cylindres. Si V_1 , V_2 et ρ_1 , ρ_2 sont, respectivement, les volumes et densités atomiques des cylindres considérés alors l'énergie

d'interaction attractive de van der Waals s'écrit $U = \int V_1 \int V_2 \pi^2 \rho_1 \rho_2 \frac{C_6}{r^6} dV_1 dV_2$ est la distance entre deux volumes infinitésimaux. L'énergie d'interaction attractive entre deux tubes de rayons R et d'épaisseurs t distants de e , entre deux cylindres de rayons $(R - t)$ distants de $e+2t$, et entre un cylindre de rayon $(R-t)$ et un tube de rayon R , d'épaisseur t distants de $e + t$. L'énergie d'interaction par unité de longueur entre deux cylindres, de rayons

$$R_1 \text{ et } R_2, \text{ parallèles et distants de } e \text{ est } \omega_{cyl} // (R_1 R_2 e) = \frac{A}{12 \sqrt{2}} \frac{1}{e^{3/2}} \sqrt{\frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2}}$$

On va donc exprimer l'énergie d'interaction entre tubes comme une combinaison linéaire de termes n'impliquant que des cylindres.

Ainsi, on peut écrire une formule pour de l'énergie d'interaction par unité de longueur entre tubes parallèles, de rayons R et d'épaisseurs t , distants de e à partir de celle pour deux cylindres de rayons différents.

$$\omega_{cyl} // (Re) = \omega_{cyl} // (R, R, e) - 2 \times \omega_{cyl} // (R - t, R, e + t) + \omega_{cyl} // (R - t, R - t, e + 2t)$$

$$\frac{A}{12 \sqrt{2}} \left[\frac{1}{e^{3/2}} \sqrt{\frac{R}{2}} - \frac{2}{(e + t)^{3/2}} \sqrt{\frac{R(R - t)}{2R - t}} + \frac{1}{(e + t)^{3/2}} \sqrt{\frac{R - t}{2}} \right] \quad (3.1)$$

III.3 Energie de cohésion et tension de surface

III.3.1 Energie de surface d'une monoparoi

L'une des particularités des nanotubes monoparois est la présence de tous les atomes à la surface. Dans les matériaux massifs, les atomes en surface possèdent moins de voisins que ceux du "bulk" et présentent donc un déficit énergétique. La tension de surface est la grandeur caractérisant ce déficit. Revenons au cas des monoparois et voyons que tous les atomes ont le même voisinage, il n'y a donc pas a priori de déficit énergétique. Une évaluation de l'énergie de surface peut être donnée en considérant l'énergie nécessaire à la dilatation du diamètre d'un tube. Plusieurs modèles ont été développés à partir de celui de [Lenosky et al 1992]. Pour calculer l'énergie nécessaire au repliement d'une couche graphène sur elle-même de façon a formé un tube.

Les développements réalisés par [Zhou et al 2001]. Pour prendre en compte la dilatation du rayon du tube par relaxation d'un tube de rayon initial R_0 formé par repliement d'une couche graphène seront exploités. La dilatation du rayon est donnée par $\Delta R = R_0 \epsilon$. Après relaxation, le rayon du tube augmente et passe de R_0 à R . La minimisation de l'énergie de déformation de la couche graphène conduit à une déformation $\epsilon = \frac{R-R_0}{R_0}$ inversement proportionnelle au carré du rayon initial (avant relaxation). [Zhou et al]. Établissent la relation suivante $\epsilon \approx 0.05/R_0^2$ On utilise les relations développées dans ce chapitre pour proposer une estimation de l'énergie de surface d'un tube monoparoi. On définit l'énergie de surface comme l'énergie ΔE nécessaire pour dilater le rayon d'un tube divisée par la variation de surface ΔS consécutive à cette opération. Dans l'article de Zhou et al. L'énergie de déformation de la couche graphène est la somme de l'énergie d'enroulement E_r et de l'énergie d'élongation des liaisons carbone-carbone E_s . Une expression de cette énergie E_s d'élongation des liaisons carbone-carbone suivant la circonférence du tube (les déformations suivant l'axe du tube formé sont négligées) est Donnée par atome

$$E_s = \frac{1}{2} E'' \epsilon^2 \quad \text{Avec } E'' \approx 58 - 59 \text{ eV}$$

On suppose que c'est cette contribution (E_s) à l'énergie de déformation qui correspond au prix de la dilatation du rayon de R_0 à R , on peut alors écrire l'énergie de surface comme il

$$\begin{aligned} \text{suit : } \gamma_{SWNT} &= \frac{\Delta E}{\Delta S} \\ &= \frac{E_s}{S_{at}} \frac{R_0}{\Delta R} \end{aligned}$$

Avec $S_{at} = \frac{3\sqrt{3}a^2}{4}$ la surface par atome, $a = 1.42 \text{ \AA}$ la distance interatomique

$$\gamma_{SWNT} = \frac{2}{3a\sqrt{3}a^2} E'' \epsilon \approx \frac{2}{3a\sqrt{3}a^2} E'' \frac{0.05}{R_0^2}$$

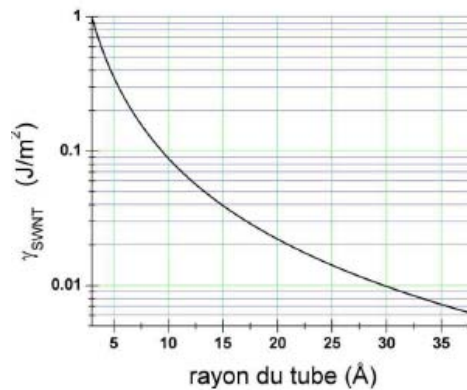


Figure III-2: – Energie de surface d'une monoparoi en fonction de son rayon.

L'énergie de surface est représentée en fonction du rayon du tube sur la (FIG III.2). L'énergie de surface diminue quand le diamètre augmente et toute la gamme des énergies de surface est balayée (des surface de haute énergie ($0.5 < \gamma < 5\text{J}/\text{m}^2$) aux surfaces de basse énergie ($10 < \gamma < 50\text{mJ}/\text{m}^2$) selon la classification de de [Gennes et al 2002].

Lors du repliement d'une couche graphène pour former un tube était égal à l'énergie de confinement des liaisons π .

III.3.2 Energie de cohésion et tension de surface d'un faisceau de monofeuillets

Les SWNT se présentent généralement sous forme de faisceau compact de tubes alignés contenant d'une dizaine jusque à plusieurs centaines de tubes avec un arrangement triangulaire dans la section. Le diamètre de ces tubes est typiquement de 1 à 2 nm. Dernièrement, des SWNT de diamètre important (4-5 nm) ont été produits en quantité par notre groupe. On a pu observer que contrairement aux SWNT de diamètres inférieurs, ils ne forment pas de faisceaux compacts. Ces SWNT de diamètre important sont généralement individuels ou forment un ensemble de quelques tubes.

III.3.2.1 Faisceau à section circulaire

On considère dans le cas d'un faisceau de monofeuillets. On considère que le faisceau est cylindrique. A l'intérieur du faisceau, les nanotubes forment un arrangement triangulaire et

sont distants de δ . Le pourcentage de volume effectif occupé par les nanotubes dans le faisceau est $K = \frac{S_s}{S_T}$

S_T Est la surface du triangle et S_s la surface occupée par les disques sur ce triangle voir la figure (III-3)

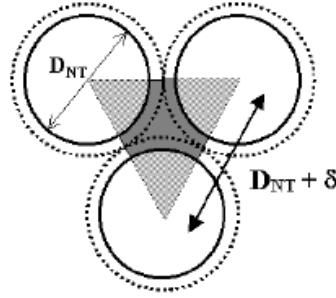


Figure III-3: Motif du faisceau de nanotubes (coupe de section)

$$S_s = \frac{D_{NT} + \delta\sqrt{3}}{2} (D_{NT} + \delta) = \frac{\sqrt{3}}{4} (D_{NT} + \delta)^2$$

$$S_s = \pi \frac{D_{NT}^2}{4} \times \frac{3}{6} = \frac{\pi}{8} D_{NT}^2 \quad (3.8)$$

$$\text{Ainsi } k = \frac{\pi}{2\sqrt{3}} \frac{D_{NT}^2}{(D_{NT} + \delta)^2}$$

Pour un faisceau de diamètre D et de longueur L contenant des nanotubes de diamètre D_{NT} et de longueur L parallèles, le nombre de nanotubes dans le faisceau est donné de manière approximative par :

$$n = k = \frac{D^2}{D_{NT}^2} \frac{\pi}{2\sqrt{3}} \frac{D^2}{(D_{NT} + \delta)^2} \quad (3.9)$$

Le nombre de nanotubes en périphérie du faisceau n_p est estimé de manière approximative par la relation suivante

$$n_p = D / (D_{NT} + \delta) \quad (\text{Soit } n_p = \left(\sqrt{\frac{2\sqrt{3}}{\pi}} n \right))$$

La séparation des nanotubes du faisceau nécessite une énergie E_n et donne lieu à une variation de surface ΔS . C'est une manière de définir l'énergie de surface γ

$$\gamma = \frac{E_n}{\Delta S} \quad (3.10)$$

Si on considère l'énergie d'interaction entre deux tubes E_{NT} , l'énergie nécessaire à la séparation des tubes du faisceau peut s'écrire $E_n = (n - n_p) \times E_{NT} \times \frac{6}{2} + n_p \times E_{NT} \times \frac{4}{2}$ Il y a $(n - n_p)$ nanotubes au cœur du faisceau qui possèdent chacun 6 voisins avec lesquels ils partagent l'énergie d'interaction. En périphérie du faisceau, il y a n_p nanotubes qui possèdent moins de voisins (3 ou 4 voisins, on choisit arbitrairement de fixer le nombre de voisins d'un tube en périphérie à 4, on fait donc une surestimation de l'énergie de séparation) avec lesquels ils partagent l'énergie d'interaction. La variation de surface consécutive à la séparation des tubes est aussi estimée :

$$\Delta S = (n - n_p / 2) \pi (D_{NT} + \delta) L$$

Les tubes au cœur exposent toute leur surface tandis que les tubes en périphérie sont supposés exposer la moitié de leur surface avant la séparation. On obtient alors pour un faisceau de section circulaire et de diamètre D, l'énergie de surface :

$$\begin{aligned} \gamma &= \frac{E_n}{\Delta S} = \frac{3(n - n_p / 3) E_{NT}}{(n - n_p / 2) \pi (D_{NT} + \delta) L} \\ &= \frac{3E_{NT} / L}{\pi (D_{NT} + \delta)} \left(1 + \frac{1}{6 \frac{n}{n_p} - \frac{1}{2}} \right) \\ &= \frac{3E_{NT} / L}{\pi (D_{NT} + \delta)} \left(1 + \frac{1}{6 \sqrt{\frac{\pi}{2\sqrt{3}}} n - \frac{1}{2}} \right) \end{aligned} \quad (3.11)$$

Dans le cas de faisceaux infinis (contenant un nombre ∞ de tubes), l'énergie de surface tend vers une valeur limite $\gamma_{\text{limite}} = \frac{3E_{NT} / L}{\pi(D_{NT} + \delta)}$.et l'énergie par Unité de longueur à l'équilibre ϵ_{NT} .

$$d_{\text{équilibre}} = d_{\text{limite}} - e^{\left(\frac{(R-R_0)^m}{K}\right)}$$

$$\epsilon_{NT} (\text{meV} / \text{Å}) = 37.88 \times R(\text{Å})^{0.517}$$

III.3.2.2 Faisceau a section hexagonale

On peut aussi considérer le cas de faisceaux à section hexagonale. Le faisceau est un empilement concentrique d'hexagones. Il s'agit d'hexagones de côté $1 \times (D_{NT} + \delta)$, l'indice i peut être appelé ordre de l'hexagone. Un faisceau hexagonal de degré d_{hex} , i.e. constitué d'un nombre entier d_{hex} d'hexagones empilés, contient n tubes avec $n = 1 + 3d_{hex}(d_{hex} + 1)$. La section du faisceau (i.e. l'hexagone d'ordre d_{hex}) contient $6 \times d_{hex}$ tubes. On peut voir, en exemple, une vue en coupe de la section hexagonale d'un faisceau sur la FIG III.5, il s'agit d'un faisceau de degré 4.

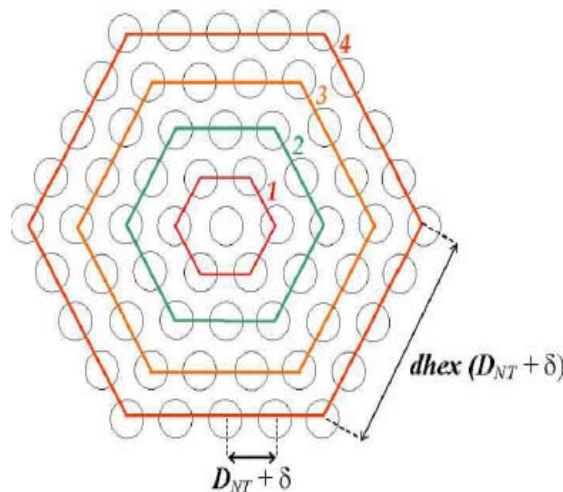


Figure III-4: Vue en coupe de la section hexagonale d'un faisceau de degré 4.

L'énergie nécessaire à la séparation des tubes d'un faisceau à section hexagonale de degré $dhex \geq 1$ est $E_n = E_{NT} \left((n-6dhex) + (6dhex-6) \times 1/2 + 6 \times 1/3 \right) \pi (D_{NT} + \delta) L$. Le faisceau contient n tubes dont $6dhex$ en périphérie. Parmi les tubes en périphérie, les tubes occupant 6 sommets ont 3 voisins tandis que les $(6dhex-6)$ tubes restants possèdent 4 voisins avec chacun desquels ils partagent l'énergie d'interaction E_{NT} . Les $(n-6dhex)$ tubes de cœur ont 6 voisins.

La variation de surface consécutive à la séparation de tous les tubes du faisceau hexagonal est donnée par $\Delta S = E_{NT} \left((n-6dhex) + (6dhex-6) \times 1/2 + 6 \times 1/3 \right) \pi (D_{NT} + \delta) L$. Il y a $6dhex$ tubes en périphérie du faisceau (c'est l'hexagone d'ordre $dhex$). Parmi ces tubes, les 6 sommets de l'hexagone exposent le tiers restant de leur surface après séparation et les $(6dhex-6)$ tubes restants exposent la moitié de leur surface. De plus, il y a $(n-6dhex)$ tubes de cœur qui exposent toute leur surface après séparation.

L'énergie de surface d'un faisceau à section hexagonale est donc

$$\begin{aligned} \gamma &= \frac{E_n}{\Delta S} = \frac{E_{NT}}{\pi (D_{NT} + \delta) L} \frac{(n-6dhex) \times 6/2 + (6dhex-6) \times 4/2 + 6 \times 3/2}{(n-6dhex) \times 1 + (6dhex-6) \times 1/2 + 6 \times 1/2} \\ &= \frac{3E_{NT} / L}{\pi (D_{NT} + \delta)} \frac{n-2dhex-1}{n-3dhex-1} \quad (3.12) \\ &= \frac{3E_{NT} / L}{\pi (D_{NT} + \delta)} \left(1 + \frac{1}{3dhex} \right) \\ &= \frac{3E_{NT} / L}{\pi (D_{NT} + \delta)} \left(1 + \frac{2}{3} \times \frac{1}{-1 + \sqrt{1 + 4(n-1)/3}} \right) \end{aligned}$$

Pour un faisceau infini, on retrouve la même expression que précédemment pour l'énergie de surface soit $\gamma_{limite} = \frac{3E_{NT} / L}{\pi (D_{NT} + \delta)}$.

III.3.2.3 Les nanotubes de carbone multicouche coaxial

Pour les nanotubes de carbone multicouche coaxial voir la figure (III.6), Pour une faible déformation, la pression de van der Waals à un point quelconque entre deux tubes et une

fonction linéaire du déplacement à ce point. Ainsi, la pression d'interaction par unité de longueur axiale est donnée par :

$$P_i = c_i t (w_{i+1} - w_i)$$

Où (c_i) est le coefficient d'interaction par unité de longueur entre deux nanotubes successives peut être estimé par [J. Yoon, 2000] :

$$c_i = \frac{320(2R_i) \text{ erg} / \text{cm}^2}{0.16l_0^2}$$

Où (R_i) est le rayon du nanotube interne i . et (t) l'épaisseur du nanotube de carbone



Figure III-5: Les nanotubes de carbone multicouche coaxial

III.3.3 Conclusion

Nous avons présenté ici quelques expressions simples de l'énergie d'interaction entre nanotubes de carbone quel que soit monocouche identiques ou multicouche en usant d'hypothèses des plus simplificatrices, notamment l'additivité. Une évaluation des interactions de van der Waals dans un amas est proposée en considérant le cas de l'intersection de deux tubes et la déflexion de l'un par l'autre en raison de la force d'interaction attractive de van der Waals. A cet effet, l'influence des forces de van der Waals dans un enchevêtrement de nanotubes sera donc non négligeable. L'interaction avec les tubes voisins conduira à une interaction plus forte et donc à une déflexion (déplacement) plus importante. L'expression de l'énergie nous a permis de calculer la tension de surface de faisceaux de tubes mono-parois et multi-parois.

Chapitre IV

La charge critique de flambement d'un nanotube de carbone monocouche

IV.1 Introduction

Aujourd'hui, 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. C'est en 1991 que S. Iijima observe pour la première fois dans un sous-produit de synthèse de ces fullerènes, des structures tubulaires. Ces tubes, sont appelés nanotubes. Depuis leur découverte, les nanotubes de carbone font l'objet d'un grand intérêt de la part de la communauté scientifique, notamment du fait de leurs propriétés physiques et mécaniques remarquables. 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 améliorer certaines propriétés des matériaux comme: la rigidité, la tenue à la température, la résistance à la l'abrasion, la diminution du retrait... etc. De 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.

Dans ce chapitre, nous présenterons l'effet de flambement transversal d'un nanotube de carbone monocouche type zigzag, on commence par le développement du modèle nonlocal de la poutre Euler-Bernoulli. Ensuite, différents paramètres qui influent sur la flambement on été utilisés comme le rapport de petite échelle (e_0a), le rapport (L/d).

IV.2 Qu'est-ce que le flambement ?

Tous les éléments de structure longs et minces ont un comportement similaire en compression. Lorsque la charge de compression augmente lentement, on atteint une valeur

pour laquelle l'élément mince, au lieu de simplement se raccourcir, s'infléchit, et d'ordinaire se rompt. Cette valeur critique est appelée : charge de flambement.

Donc le flambement c'est un phénomène d'instabilité transversale sous un effort de compression et que le flambement est un phénomène rapidement destructif. En effet, dans le cas du flambement, les déformations ne peuvent plus être supposées infiniment petites et négligées. De même, les forces extérieures ne sont plus proportionnelles aux déformations et, dans certains cas, de grandes déformations peuvent être causées par des accroissements de charge infimes. Tous ces phénomènes sont connus sous le nom d'instabilité élastique. Le risque de flambement d'un élément étant lié aux dimensions de cet élément, on dit que le flambement est un phénomène d'instabilité de forme.

IV.3 Théorie du milieu continu non-local d'un nanotube de carbone :

Dans la théorie d'élasticité non-locale [Eringen1972], 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 ($e0a = 0$). 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 nonlocal, linéaire, homogène et isotrope, n'a pas soumis par une force extérieure sont données par:

$$\begin{aligned} \sigma_{ij,j} &= 0 \\ \sigma_{ij}(x) &= \int \alpha(|x-x'|, \tau) C_{ijkl} \varepsilon_{kl}(x') dV(x') \quad \forall x \in V \\ \varepsilon_{ij} &= \frac{1}{2} (u_{i,j} + u_{j,i}) \end{aligned} \quad (4.1)$$

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

$(\alpha(|x-x'|, \tau))$ est le module nonlocal ou la fonction d'atténuation incorporant aux équations constitutives qui caractérisent l'effet nonlocal 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 $(\tau = e0a/l)$ [Eringen1983], où $(e0)$ 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).

La loi de Hooke pour un état uni-axial de contrainte a été déterminée par cette équation: [Heireche 2008]

$$\sigma(x) - (e0a)^2 \frac{\partial^2 \sigma(x)}{\partial x^2} = E\varepsilon(x) \quad (4.2)$$

Où (E) est le module de Young du matériau. Ainsi, le coefficient $(e0a)$ représente l'effet de petite taille. Dans ce chapitre on prend la valeur du coefficient $(e0a = 0.116nm)$.

La déformation ε pour le modèle de poutre d'Euler-Bernoulli est donnée par [Timoshenko 1921]:

$$\varepsilon = -y \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} \quad (4.3)$$

IV.4 Le modèle de calcul Euler-Bernoulli :

Considérons une poutre homogène d'une section constante (A) . Cette poutre est simplement appuyée et soumise à un effort normal (N)

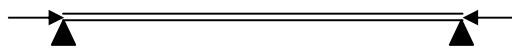


Figure IV-1: Une poutre soumise à flambement.

Dans le cas du modèle de poutre d'Euler-Bernoulli (cas de flambement) décrit comme suit:

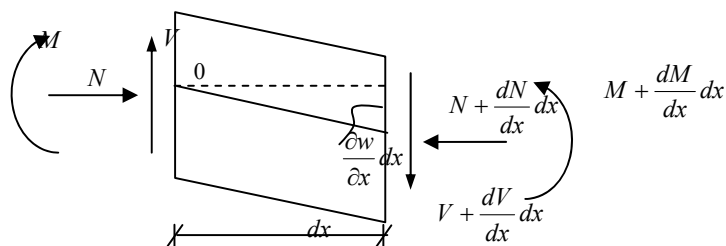


Figure IV-2: Un petit élément de la poutre.

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

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

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

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

$$\Rightarrow \frac{\partial M}{\partial x} - N \frac{\partial w}{\partial x} - \frac{\partial N}{\partial x} \frac{\partial w}{\partial x} dx - V - \frac{\partial V}{\partial x} dx = 0 \quad (4.4)$$

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

De l'équation (4.4) on a:

$$\Rightarrow \frac{\partial M}{\partial x} - N \frac{\partial w}{\partial x} - V = 0$$

$$\Rightarrow V = \frac{\partial M}{\partial x} - N \frac{\partial w}{\partial x} \quad (4.5)$$

L'équation fondamentale de la dynamique est comme suit:

$$\sum F_{/y} = 0 \quad (4.6)$$

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

$$\sum F_{/y} = V + \frac{\partial V}{\partial x} dx - V \quad (4.7)$$

Substituant l'équation (4.6) et (4.7) donne:

$$\frac{\partial V}{\partial x} dx = 0 \quad (4.8)$$

Substituant l'équation (4.5) dans (4.8):

$$\begin{aligned} \frac{\partial \left(\frac{\partial M}{\partial x} - N \frac{\partial w}{\partial x} \right)}{\partial x} dx &= 0 \\ \Rightarrow \frac{\partial^2 M}{\partial x^2} - N \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} &= 0 \\ \Rightarrow \frac{\partial V}{\partial x} - N \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} &= 0 \end{aligned} \quad (4.9)$$

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

$$V - \frac{\partial M}{\partial x} = 0 \quad (4.10)$$

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

$$M = \int_A y \sigma dA \quad (4.11)$$

Où (y) est la coordonnée mesurée positive à mi-distance dans la direction transversale de la poutre et (σ) est la contrainte axiale [Eringen 1983].

A partir des relations (4.2), (4.3) et (4.11), le moment de flexion (M) pour le modèle nonlocal peut être exprimé par:

$$\begin{aligned} M &= \int_A y (e_0 a)^2 \frac{\partial^2 \sigma}{\partial x^2} dA - \int_A E y \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} y dA \\ M &= (e_0 a)^2 \frac{\partial^2 M}{\partial x^2} - \int_A E y^2 \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} dA \\ \left[1 - (e_0 a)^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right] M &= -EI \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} \end{aligned} \quad (4.12)$$

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

$$I = \int_A y^2 dA \quad (4.13)$$

Substituons l'éq. (4.9) et (4.10) dans (4.12), on aura: De l'éq. (4.9)

$$\frac{\partial^2 M}{\partial x^2} = \frac{\partial V}{\partial x} = N \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} \quad (4.14)$$

De l'éq. (4.13).

$$M = -EI \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} + (e0a)^2 \left[N \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} \right] \quad (4.15)$$

La dérivation de l'équation (4.15) est comme suit:

$$\frac{\partial M}{\partial x} = -EI \frac{\partial^3 w}{\partial x^3} + (e0a)^2 \left[N \frac{\partial^3 w}{\partial x^3} \right] \quad (4.16)$$

On substituant l'équation (4.16) dans l'équation (4.10).

$$V = \frac{\partial M}{\partial x} = -EI \frac{\partial^3 w}{\partial x^3} + (e0a)^2 \left[N \frac{\partial^3 w}{\partial x^3} \right] \quad (4.17)$$

La dérivation de l'équation (4.17) est comme suit:

$$\frac{\partial V}{\partial x} = -EI \frac{\partial^4 w}{\partial x^4} + (e0a)^2 \left[N \frac{\partial^4 w}{\partial x^4} \right] \quad (4.18)$$

On substituant l'équation (4.18) dans l'équation (4.9) pour obtenir l'équation différentielle générale du flambement d'un nanotube de carbone monocouche basse sur la théorie d'Euler-Bernoulli:

$$\begin{aligned} & -EI \frac{\partial^4 w}{\partial x^4} + (e0a)^2 \left[N \frac{\partial^4 w}{\partial x^4} \right] - N \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} = 0 \\ \Rightarrow & EI \frac{\partial^4 w}{\partial x^4} + \left(1 - e0a^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right) \left(N \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} \right) = 0 \end{aligned} \quad (4.19)$$

Considérons un nanotube de carbone monocouche simplement appuyé de la longueur (L), ainsi le mode de flambement du nanotube est de la forme [Heireche 2008]:

$$w(x,t) = \bar{W} e^{i\omega t} \sin(\lambda x), \quad \lambda = \frac{k\pi}{L} \quad (k = 1, 2, \dots) \quad (4.20)$$

Où (\bar{W}) est l'amplitude de déflexion du nanotube.

Substituant l'équation (4.20) dans l'équation (4.19) nous donne:

$$\begin{aligned}
& EI\lambda^4 \overline{W} e^{i\omega t} \sin(\lambda x) - N\lambda^2 \overline{W} e^{i\omega t} \sin(\lambda x) - (e0a)^2 N\lambda^4 \overline{W} e^{i\omega t} \sin(\lambda x) = 0 \\
& \Rightarrow EI\lambda^4 - N\lambda^2 - (e0a)^2 (N\lambda^4) = 0 \\
& \Rightarrow EI\lambda^4 - (1 + e0a^2 \lambda^2) N\lambda^2 = 0 \\
& \Rightarrow N = \frac{EI\lambda^2}{(1 + e0a^2 \lambda^2)} \tag{4.21}
\end{aligned}$$

IV.5 Le modèle de calcul Timoshenko

Dans le cas du modèle de poutre Timoshenko, le mouvement de flambement est décrit par les équations suivantes :

$$\frac{\partial V}{\partial x} - N \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} = 0 \tag{4.22}$$

$$\frac{\partial M}{\partial x} - V = 0 \tag{4.23}$$

Où (ψ) est l'angle de rotation de la section q.

La force de cisaillement résultante sur la section (V) et le moment de flexion résultant (M) sont donnée par ces formules [Benzair 2008]:

$$\begin{aligned}
M &= \int_A y \sigma dA \\
V &= \int_A \tau dA \tag{4.24}
\end{aligned}$$

Où (σ, τ) sont les contraintes normales et tangentielles respectivement.

La dérivation des équations (4.22), (4.23) nous donne:

$$\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} - N \frac{\partial^3 w}{\partial x^3} = 0 \tag{4.25}$$

$$\frac{\partial^2 M}{\partial x^2} - \frac{\partial V}{\partial x} = 0 \tag{4.26}$$

A partir de la théorie de poutre nonlocal Timoshenko, la loi de Hook est déterminée sous la forme [Heireche 2008] [Lu 2007]:

$$\left[1 - e0a^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2}\right] \sigma = E\varepsilon \quad (4.27)$$

$$\left[1 - e0a^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2}\right] \tau = G\gamma \quad (4.28)$$

Où (E et G) sont le module de Young et le module de cisaillement respectivement.

La déformation axiale (ε) et tangentielle (γ) pour le modèle de poutre Timoshenko est donnée par [Benzair 2008]:

$$\varepsilon = y \frac{\partial \psi}{\partial x}, \quad \gamma = \frac{\partial w}{\partial x} + \psi \quad (4.29)$$

A partir des équations (4.24), (4.27), (4.28) et (4.29), le moment de flexion (M) et l'effort tranchant (V) pour le modèle nonlocal peut être exprimé par:

$$\left[1 - e0a^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2}\right] M = EI \frac{\partial \psi}{\partial x} \quad (4.30)$$

$$\left[1 - e0a^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2}\right] V = \beta AG \left(\frac{\partial w}{\partial x} + \psi \right) \quad (4.31)$$

Où (β) est le coefficient correcteur de cisaillement, sa valeur est ($9/10$) pour les sections circulaire. [Timoshenko 1921]

On substituant l'équation (4.26) dans l'équation (4.30).

$$M = EI \frac{\partial \psi}{\partial x} + e0a^2 \left[\frac{\partial V}{\partial x} \right] \quad (4.32)$$

On substituant l'équation (4.22) dans l'équation (4.32).

$$M = EI \frac{\partial \psi}{\partial x} + e0a^2 \left[N \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} \right] \quad (4.33)$$

On substituant l'équation (4.25) dans l'équation (4.31).

$$V = \beta AG \left(\frac{\partial w}{\partial x} + \psi \right) + e0a^2 \left[N \frac{\partial^3 w}{\partial x^3} \right] \quad (4.34)$$

La dérivation de cette équation nous donne:

$$\frac{\partial V}{\partial x} = \beta AG \left(\frac{\partial^2 w}{\partial x^2} + \frac{\partial \psi}{\partial x} \right) + e0a^2 \left[N \frac{\partial^4 w}{\partial x^4} \right] \quad (4.35)$$

On substituant l'équation (4.35) dans l'équation (4.22).

$$\beta AG \left(\frac{\partial^2 w}{\partial x^2} + \frac{\partial \psi}{\partial x} \right) - \left(1 - e0a^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right) \left[N \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} \right] = 0 \quad (4.36)$$

On substituant la dérivation de l'équation (4.33) et l'équation (4.34) dans l'équation (4.23).

$$EI \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} - \beta AG \left(\frac{\partial w}{\partial x} + \psi \right) = 0 \quad (4.37)$$

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

$$w(x,t) = \bar{W} e^{i\omega t} \sin(\lambda x), \quad \psi(x,t) = \bar{\psi} e^{i\omega t} \cos(\lambda x), \quad \lambda = \frac{k\pi}{L} \quad (4.38)$$

La substitution de l'équation (4.38) dans les équations (4.36) et (4.37) nous donne:

$$\begin{cases} [-\beta AG \lambda^2 + (1 + e0a^2 \lambda^2)(N \lambda^2)] \bar{W} + [-\beta AG \lambda] \bar{\psi} = 0 \\ [-\beta AG \lambda] \bar{W} + [-\beta AG - EI \lambda^2] \bar{\psi} = 0 \end{cases} \quad (4.39)$$

Le déterminant de cette matrice nous donne:

$$-N \lambda^2 (1 + e0a^2 \lambda^2) (\beta AG + EI \lambda^2) + \beta AGEI \lambda^4 = 0 \quad (4.40)$$

La solution de l'équation (4.40) nous donne:

$$N = \frac{\beta AGEI \lambda^2}{(1 + e0a^2 \lambda^2) (\beta AG + EI \lambda^2)} \quad (4.41)$$

IV.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons développé un modèle analytique sur la base de la théorie non-locale de la poutre d'Euler Bernoulli et de la poutre de Timoshenko pour analyser la charge critique de flambement non local de (SWCNTs) d'une nano-poutre simplement appuyée, et nous avons pris en considération le coefficient non local (e_0a). Les résultats obtenus seront présentés dans le chapitre (VI) en fonction du nombre de mode (k), le rapport (L/d) et la différence de chiralité zigzag de (SWCNTs).

Chapitre V

Impact de nombre des couches d'un Nanotube sur la charge critique de Flambement

V.1 Introduction

Malgré les récentes évolutions des techniques et des moyens associés à la simulation numérique et à l'expérimentation, l'étude du flambage des multicouche des nanotubes de carbone reste un sujet délicat.

A cet effet, dans ce chapitre une étude est concernée pour étudier l'influence (impact) de nombre des couches sur la charge critique des nanotubes. Nous nous basons ici sur la base de la théorie non-locale d'Euler Bernoulli. L'effet de petite taille sur les caractéristiques du flambement des nanotubes de carbone est traité par un modèle de poutre continu. Le module de Young des (DWCNTs et (TWCNTs) utilisées dans cette étude sont calculés par [Bao et al. 2004],[Tu et Ou-Yang 2002] respectivement.

V.1.1 Nanotube mono, double et triple couche

Comme nous l'avons vu précédemment, un nanotube de carbone monocouche (SWCNTs) est fait en roulant une feuille de graphène sur elle-même. Par conséquent, les nanotubes de carbone de double et triple couches (DWCNTs et TWCNTs) sont considérés en tant que deux et trois monocouches coaxial couplées par l'interaction de van der Waals entre elles (voir la fig V.1).

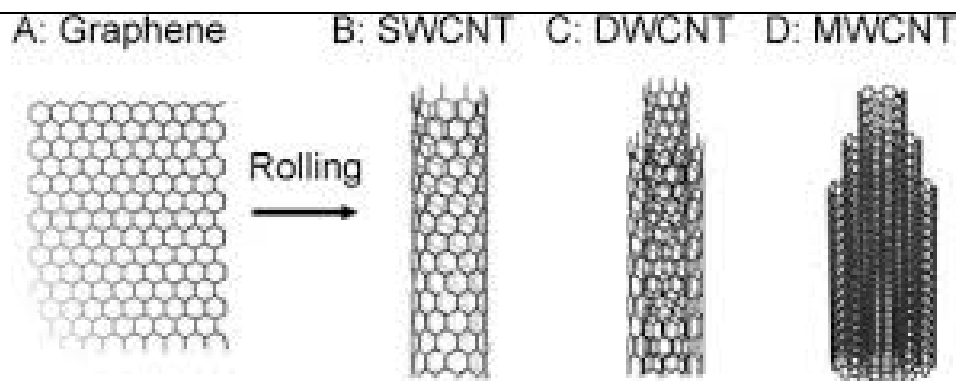


Figure V-1 - mono, double et triple couches des nanotubes de carbone.

V.1.2 Le modèle de calcul Euler-Bernoulli

V.1.2.1 Double couches de nanotube de carbone

Considérons une poutre constituée par deux tubes de carbones et R_1 et R_2 sont les rayons de tube 1 et 2 respectivement. Cette poutre est simplement appuyer et soumis à un effort normal (N) et un chargement réparti noté $p(x)$ c'est la charge due à la force de van der waals entre les deux tubes.

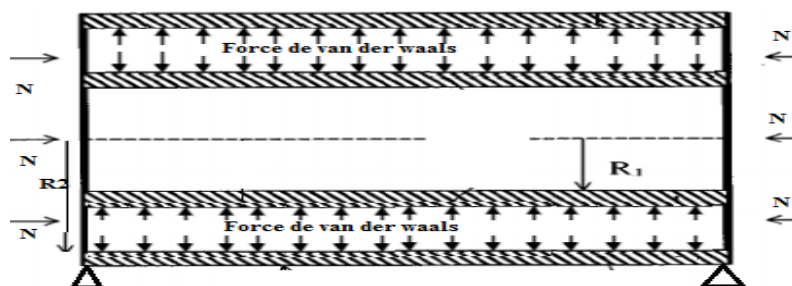


Figure V-2 - Une poutre constitué par double couche de nanotube soumis à la compression axiale

A la base de la théorie non-locale qui nous avons présenté dans le chapitre IV et via le cas du modèle de poutre d'Euler-Bernoulli, le mouvement de flambement transverse est décrit comme suit:

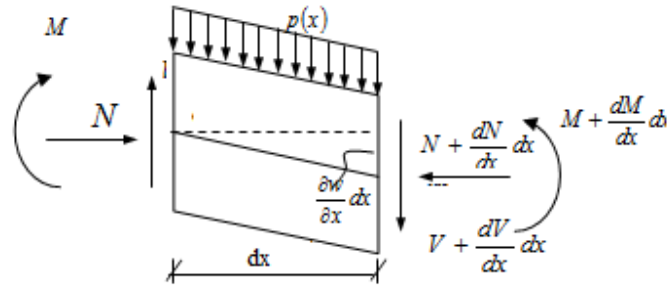


Figure V-3 - Un petit élément de la poutre.

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

$$\sum M_{/o} = 0 \quad (5.2)$$

$$\Rightarrow M + \frac{\partial M}{\partial x} dx - M + \left(N + \frac{\partial N}{\partial x} dx \right) \frac{\partial w}{\partial x} dx - \left(V + \frac{\partial V}{\partial x} dx \right) dx - p(x) \frac{dx^2}{2} = 0$$

$$\Rightarrow \frac{\partial M}{\partial x} + \left(N + \frac{\partial N}{\partial x} dx \right) \frac{\partial w}{\partial x} - \left(V + \frac{\partial V}{\partial x} dx \right) - p(x) \frac{dx}{2} = 0$$

$$\Rightarrow \frac{\partial M}{\partial x} + N \frac{\partial w}{\partial x} + \frac{\partial N}{\partial x} \frac{\partial w}{\partial x} dx - V - \frac{\partial V}{\partial x} dx - p(x) \frac{dx}{2} = 0 \quad (5.3)$$

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

De l'équation (5.3) on a:

$$\Rightarrow \frac{\partial M}{\partial x} + N \frac{\partial w}{\partial x} - V - p(x) \frac{dx}{2} = 0$$

$$\Rightarrow V = \frac{\partial M}{\partial x} + N \frac{\partial w}{\partial x} - p(x) \frac{dx}{2} \quad (5.4)$$

L'équation fondamentale de la dynamique est comme suit:

$$\sum F_{/y} = 0 \quad (5.5)$$

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

$$\sum F_{/y} = V + \frac{\partial V}{\partial x} dx - V + p(x) dx \quad (5.6)$$

Substituant l'équation (5.6) dans (5.5) donne:

$$\frac{\partial V}{\partial x} dx + p(x)dx = 0 \quad (5.7)$$

Substituant l'équation (5.4) dans (5.7):

$$\begin{aligned} & \frac{\partial \left(\frac{\partial M}{\partial x} + N \frac{\partial w}{\partial x} - p(x) \frac{dx}{2} \right)}{\partial x} dx + p(x)dx = 0 \\ \Rightarrow & \frac{\partial^2 M}{\partial x^2} + N \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} + p(x) = 0 \\ \Rightarrow & \frac{\partial V}{\partial x} + N \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} + p(x) = 0 \end{aligned} \quad (5.8)$$

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

C'est l'équation de mouvement de flambement transverse : où $P(x)$ est la force transverse distribue le long de l'axe (x) du nanotube, (w) est le déplacement transversal, (A) est la section transversale du nanotube, et (V) la résultante de la force de cisaillement sur la section transversale du nanotube est donnée par la formule suivante:

$$V = \frac{\partial M}{\partial x} \quad (5.9)$$

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

$$M = \int_A y \sigma dA \quad (5.10)$$

A partir de la théorie de poutre nonlocale d'Euler-Bernoulli, loi de Hook est déterminée sous la forme:

$$\left[1 - (e_0 a)^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right] \sigma = E \varepsilon \quad (5.11)$$

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

$$\varepsilon = -y \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} \quad (5.12)$$

A partir des relations (5.10), (5.11) et (5.12), le moment de flexion (M) pour le modèle non-local peut être exprimé par:

$$\left[1 - (e_0 a)^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2}\right] M = -EI \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} \quad (5.13)$$

Substituons l'éq. (5.7) et (5.8) dans (5.13), on aura:

$$M = -EI \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} - (e_0 a)^2 \left[p(x) + N \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} \right] \quad (5.14)$$

La dérivation de l'équation (5.14) donne:

$$V = -EI \frac{\partial^3 w}{\partial x^3} - (e_0 a)^2 \left[\frac{\partial p(x)}{\partial x} + N \frac{\partial^3 w}{\partial x^3} \right] \quad (5.15)$$

On substituant la dérivation de l'équation (5.15) donne l'équation (5.7) pour obtenir l'équation différentielle générale du flambement transversale d'un nanotube de carbone double couche entourer par une matrice polymère basse sur la théorie d'Euler-Bernoulli:

$$EI \frac{\partial^4 w}{\partial x^4} - \left(e_0 a^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} - I \right) \left(N \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} + p(x) \right) = 0 \quad (5.16)$$

Le nanotube de carbone double couche est constitué d'un arrangement concentrique de deux nanotube, avec la force d'interaction de van der waals entre les deux couches. Par conséquence, selon l'équation (5.16), nous pouvons être appliqué à chacun des nanotubes de carbone l'équation générale du flambement transversal du nanotube intérieur et extérieur respectivement est donnée comme suit:

$$\begin{cases} E_1 I_1 \frac{\partial^4 w_1}{\partial x^4} + \left(I - e_0 a^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right) \left(-N \frac{\partial^2 w_1}{\partial x^2} - p_{12} \right) = 0 \\ E_2 I_2 \frac{\partial^4 w_2}{\partial x^4} + \left(I - e_0 a^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right) \left(-N \frac{\partial^2 w_2}{\partial x^2} - p_{21} \right) = 0 \end{cases} \quad (5.17)$$

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

On note que les déflexions des deux tubes sont couplées par l'interaction d'intertube de Van der Waals ($P(x)$). Puisque les tubes interne et externe d'un ($DWNT$) sont à l'origine concentriques, l'interaction de Van der Waals est déterminée par l'espacement entre les deux couches.

Par conséquent, pour des déformations transversales linéaires de petite déflexion, la force d'interaction van der Waals à un point quelconque entre deux tubes est une fonction linéaire comme suit:

$$\begin{cases} p_{12} = c_1 t (w_2 - w_1) \\ p_{21} = -p_{12} = -c_1 t \frac{R_1}{R_2} (w_2 - w_1) \end{cases} \quad (5.18)$$

Où (c_1) est le coefficient d'interaction par unité de longueur peut être estimé en :

$$c_1 = \frac{320(2R_1) \text{erg} / \text{cm}^2}{0.16l_0^2} \quad (5.19)$$

Où (R_1) est le rayon du nanotube interne.

On substituant les équations (5.17) et (5.18) dans l'équation (5.16):

$$\begin{cases} EI_1 \frac{\partial^4 w_1}{\partial x^4} + \left(1 - e_0 a^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2}\right) \left(-N \frac{\partial^2 w_1}{\partial x^2} - c_1 t (w_2 - w_1)\right) = 0 \\ EI_2 \frac{\partial^4 w_2}{\partial x^4} + \left(1 - e_0 a^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2}\right) \left(-N \frac{\partial^2 w_2}{\partial x^2} + w_2 + c_2 t \frac{R_1}{R_2} (w_2 - w_1)\right) = 0 \end{cases} \quad (5.20)$$

Considérons un nanotube double couche simplement appuyer de la longueur (L), ainsi les modes flambement du nanotube ($DWNT$) sont de la forme :

$$w_1 = \bar{W}_1 e^{i\omega t} \sin \lambda x, \quad w_2 = \bar{W}_2 e^{i\omega t} \sin \lambda x \quad \text{Et} \quad \lambda = \frac{k\pi}{L}, \quad (k = 1, 2, \dots) \quad (5.21)$$

Où (\bar{W}_1 et \bar{W}_2) sont les amplitudes de déflexions des tubes intérieurs et externes.

Substituant l'équation (5.21) dans l'équation (5.20) nous donne:

$$\begin{cases} \left[EI_1 \lambda^4 - N \lambda^2 - C_1 t - e_0 a^2 N \lambda^4 - e_0 a^2 \lambda^2 C_1 t \right] \bar{W}_1 + \left[-c_1 t (e_0 a^2 \lambda^2 + 1) \right] \bar{W}_2 = 0 \\ \left[c_1 t \left(\frac{R_1}{R_2} + \frac{R_1}{R_2} e_0 a^2 \lambda^2 \right) \right] \bar{W}_1 + \left[EI_2 \lambda^4 - N \lambda^2 - C_1 t \frac{R_1}{R_2} - e_0 a^2 N \lambda^4 - \frac{R_1}{R_2} e_0 a^2 \lambda^2 C_1 t \right] \bar{W}_2 = 0 \end{cases} \quad (5.22)$$

L'équation (5.22) sous forme matricielle nous donne:

$$\begin{bmatrix} K_{11} & K_{12} \\ K_{21} & K_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} W_1 \\ W_2 \end{bmatrix} = 0 \quad (5.23)$$

Le déterminant de cette matrice nous donne:

$$K_{11} = EI_1 \lambda^4 - N \lambda^2 - C_1 t - e_0 a^2 N \lambda^4 - e_0 a^2 \lambda^2 C_1 t$$

$$K_{12} = -c_1 t (e_0 a^2 \lambda^2 + 1)$$

$$K_{21} = c_1 t \left(\frac{R_1}{R_2} + \frac{R_1}{R_2} e_0 a^2 \lambda^2 \right)$$

$$K_{22} = EI_2 \lambda^4 - N \lambda^2 - C_1 t \frac{R_1}{R_2} - e_0 a^2 N \lambda^4 - \frac{R_1}{R_2} e_0 a^2 \lambda^2 C_1 t$$

V.1.2.2 Triple couches de nanotube de carbone

Considérons une poutre constituée maintenant par trois tubes de carbones et R_1 , R_2 et R_3 sont les rayons de tube 1, 2 et 3 respectivement. Cette poutre est simplement appuyer et soumis à un effort normal (N) et un chargement réparti noté $P_1(x)$ c'est charge due à la force de van der waals entre les deux tubes 1 et 2. Puis $P_2(x)$ c'est la charge due à la force de van der waals entre les deux tubes 2 et 3.

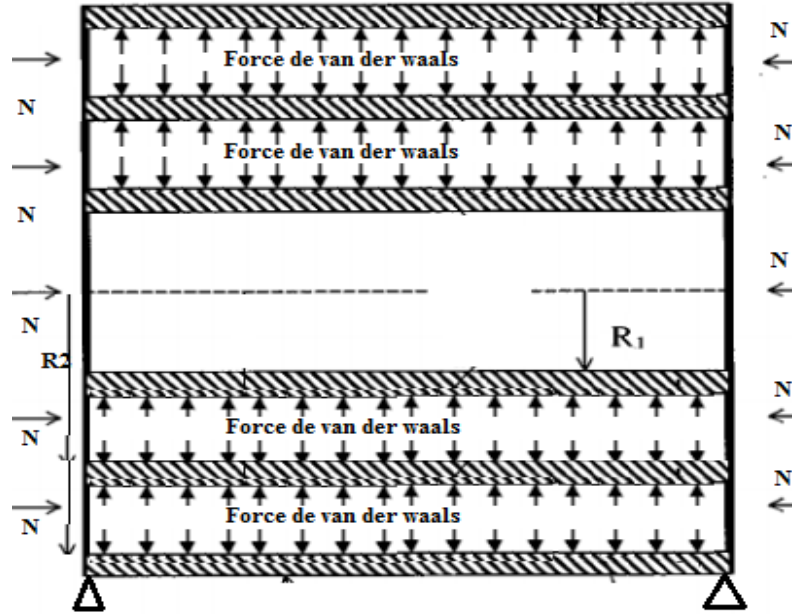


Figure V-4 - Une poutre constitué par triple couches de nanotube soumis à la compression axiale

Le nanotube de carbone triple couche est constitué d'un arrangement concentrique de trois nanotube, avec la force d'interaction de van der waals entre les trois couches. Par conséquence, selon l'équation (5.16), nous pouvons être appliqué à chacun des nanotubes de carbone l'équation générale du flambement transversal du nanotube intérieur, intermédiaire et extérieur respectivement est donnée comme suit:

$$\begin{cases} E_1 I_1 \frac{\partial^4 w_1}{\partial x^4} + \left(e_0 a^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} - I \right) \left(-N \frac{\partial^2 w_1}{\partial x^2} - p_{12} \right) = 0 \\ E_2 I_2 \frac{\partial^4 w_2}{\partial x^4} + \left(e_0 a^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} - I \right) \left(-N \frac{\partial^2 w_2}{\partial x^2} + p_{21} - p_{23} \right) = 0 \\ E_3 I_3 \frac{\partial^4 w_3}{\partial x^4} + \left(e_0 a^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} - I \right) \left(-N \frac{\partial^2 w_3}{\partial x^2} - p_{32} \right) = 0 \end{cases} \quad (5.24)$$

Où les indices 1, 2 et 3 désignent le nanotube intérieur, intermédiaire et extérieur respectivement.

On note que les déflexions des trois tubes sont couplées par l'interaction d'intertube de Van der Waals ($p_{12}(x)$ et $p_{23}(x)$). Puisque les tubes interne et intermédiaire même pour les

tubes intermédiaire et externe d'un (TWNT) sont à l'origine concentriques, l'interaction de Van der Waals est déterminée par l'espacement entre les deux couches successives.

Par conséquent, pour des déformations transversales linéaires de petite déflexion, la force d'interaction van der Waals à un point quelconque entre trois tubes est une fonction linéaire comme suit:

$$\begin{cases} p_{12} = c_1 t (w_2 - w_1) \\ p_{21} = -p_{12} = -c_1 t \frac{R_1}{R_2} (w_2 - w_1) \\ p_{23} = c_2 t (w_3 - w_2) \\ p_{32} = -p_{23} = -c_2 t \frac{R_2}{R_3} (w_3 - w_2) \end{cases} \quad (5.25)$$

Où (c_1 et c_2) sont les coefficients d'interaction par unité de longueur peut être estimé en :

$$c_1 = \frac{320(2R_1) \text{erg} / \text{cm}^2}{0.16l_0^2}; \quad c_2 = \frac{320(2R_2) \text{erg} / \text{cm}^2}{0.16l_0^2} \quad (5.26)$$

Où (R_1, R_2 et R_3) sont les rayons des nanotubes interne, intermédiaire et externe respectivement.

$$\begin{cases} E_1 I_1 \frac{\partial^4 w_1}{\partial x^4} + \left(e_0 a^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} - I \right) \left(-N \frac{\partial^2 w_1}{\partial x^2} - c_1 t (w_2 - w_1) \right) = 0 \\ E_2 I_2 \frac{\partial^4 w_2}{\partial x^4} + \left(e_0 a^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} - I \right) \left(-N \frac{\partial^2 w_2}{\partial x^2} - c_1 t \frac{R_1}{R_2} (w_2 - w_1) - c_2 t (w_3 - w_2) \right) = 0 \\ E_3 I_3 \frac{\partial^4 w_3}{\partial x^4} + \left(e_0 a^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} - I \right) \left(-N \frac{\partial^2 w_3}{\partial x^2} + c_2 t \frac{R_2}{R_3} (w_3 - w_2) \right) = 0 \end{cases} \quad (5.27)$$

$$w_1 = \bar{W}_1 e^{i\omega t} \sin \lambda x \quad w_2 = \bar{W}_2 e^{i\omega t} \sin \lambda x \quad \text{Et} \quad w_3 = \bar{W}_3 e^{i\omega t} \sin \lambda x$$

$$\lambda = \frac{k\pi}{L}, \quad (k = 1, 2, \dots) \quad (5.28)$$

Où (\bar{W}_1, \bar{W}_2 et \bar{W}_3) sont les amplitudes de déflexions des tubes intérieurs, intermédiaire et externes.

Le déterminant de cette matrice nous donne:

$$\begin{cases}
\left[(E_1 I_1 \lambda^4 - N \lambda^2 - c_1 t - e_0 a^2 N \lambda^4 - e_0 a^2 \lambda^2 c_1 t) \right] \bar{W}_1 + \left[c_1 t (e_0 a^2 \lambda^2 + 1) \right] \bar{W}_2 + [(0)] \bar{W}_3 = 0 \\
\left[c_1 t \left(\frac{R_1}{R_2} + \frac{R_1}{R_2} e_0 a^2 \lambda^2 \right) \right] + \left[(E_2 I_2 \lambda^4 - N \lambda^2 - e_0 a^2 N \lambda^4 - e_0 a^2 \lambda^2 c_2 t - c_2 t - c_1 t \frac{R_1}{R_2} - \frac{R_1}{R_2} e_0 a^2 \lambda^2 c_1 t) \right] \bar{W}_2 + \\
\left[c_2 t (e_0 a^2 \lambda^2 + 1) \right] \bar{W}_3 = 0 \\
\left[[(0)] \bar{W}_1 + c_2 t \left(\frac{R_2}{R_3} + \frac{R_2}{R_3} e_0 a^2 \lambda^2 \right) \right] \bar{W}_2 + \left[(E_3 I_3 \lambda^4 - N \lambda^2 - e_0 a^2 N \lambda^4 - c_2 t \frac{R_2}{R_3} - \frac{R_2}{R_3} e_0 a^2 \lambda^2 c_2 t) \right] \bar{W}_3 = 0
\end{cases} \quad (5.29)$$

L'équation (5.29) sous forme matricielle nous donne:

$$\begin{bmatrix} K_{11} & K_{12} & K_{13} \\ K_{21} & K_{22} & K_{23} \\ K_{31} & K_{32} & K_{33} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \bar{W}_1 \\ \bar{W}_2 \\ \bar{W}_3 \end{bmatrix} = 0 \quad (5.30)$$

La K_{11} , K_{12} , K_{13} , K_{21} , K_{22} , K_{23} , K_{31} , K_{32} et K_{33} dans les équations (5.30) sont définis
suit :

$$K_{11} = (E_1 I_1 \lambda^4 - N \lambda^2 - c_1 t - e_0 a^2 N \lambda^4 - e_0 a^2 \lambda^2 c_1 t)$$

$$K_{12} = c_1 t (e_0 a^2 \lambda^2 + 1)$$

$$K_{13} = (0)$$

$$K_{21} = c_1 t \left(\frac{R_1}{R_2} + \frac{R_1}{R_2} e_0 a^2 \lambda^2 \right)$$

$$K_{22} = (E_2 I_2 \lambda^4 - N \lambda^2 - e_0 a^2 N \lambda^4 - e_0 a^2 \lambda^2 c_2 t - c_2 t - c_1 t \frac{R_1}{R_2} - \frac{R_1}{R_2} e_0 a^2 \lambda^2 c_1 t)$$

$$K_{23} = c_1 t (e_0 a^2 \lambda^2 + 1)$$

$$K_{31} = (0)$$

$$K_{32} = c_2 t \left(\frac{R_2}{R_3} + \frac{R_2}{R_3} e_0 a^2 \lambda^2 \right)$$

$$K_{33} = (E_3 I_3 \lambda^4 - N \lambda^2 - e_0 a^2 N \lambda^4 - c_2 t \frac{R_2}{R_3} - \frac{R_2}{R_3} e_0 a^2 \lambda^2 c_2 t)$$

La solution non triviale pour le système matriciel Eq. (5.30) peut être obtenue en mettant le déterminant des coefficients égal à zéro. Ceci donne la charge de flambement du triple couches (TWCNT) de type zigzag dans lequel les effets de la petite échelle et de la force de van der Waals entre les tubes sont prend en comptes.

V.2 Conclusion

Maintenant et Dans ce chapitre nous avons développé un modèle analytique pour analyser la charge critique du flambement non local des nanotubes de carbone multicouches (double couches et triple couches) (DWCNTs et TWCNTs) toujours pour une nano-poutre simplement appuyée, et nous avons prend en considération la fore de Van Der Waals entre les couches et le coefficient non local (e_0a).

Chapitre VI

Résultats et discussions

VI.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous allons utiliser les trois modèles analytiques qui sont déjà développés dans les chapitres précédents pour étudier la charge critique de flambage dans les différents cas (monocouche, double couches et triple couches) du nanotube de carbone type Zigzag.

VI.2 Les caractéristiques et les propriétés utilisées

Les modules de Young utilisés dans cette étude de type zigzag de nanotubes de carbone à paroi simple (SWCNT), sont calculés par [Bao et al 2004]. basé sur la simulation de la dynamique moléculaire (MD). Les résultats numériques sont en bon accord avec les résultats expérimentaux existants. [Tu et Ou-Yang 2002] ont indiqué que la relation entre le module de Young des nanotubes de carbone multi-parois (MWCNT) et le nombre de couches N' peut être exprimée comme

$$E_{MWNT} = \frac{N'}{N' - 1 + t/h} \frac{t}{h} E_{SWNT} \quad (6.1)$$

Où E_{MWNT} , E_{SWNT} , t , N' et h sont le module de Young des nanotubes à multi couches, le module de Young des nanotubes à monocouche, l'épaisseur de la couche des nanotubes, le nombre de couches et la distance entre les couches. $E_{MWNT} = E_{SWNT}$ si $N = 1$, ce qui correspond au cas des nanotubes de carbone à monocouche.

Sur la base des formulations obtenues ci-dessus avec les modèles de poutres non locales d'Euler Bernoulli, Les charges critiques de flambage de nanotubes de carbone à triple parois (TWCNT) sont discutées ici. En outre, pour explorer l'effet de la chiralité, les charges critiques de flambage de différentes chiralités de (TWCNTs) sont comparées. Les paramètres utilisés pour les calculs des SWCNT, DWCNT et TWCNT en zigzag sont les suivants: l'épaisseur effective des NTC est de 0,285 nm, la masse volumique $\rho = 2,3 \text{ g cm}^{-3}$. Il convient de noter que, selon les discussions précédentes sur les valeurs de e_0 et a en détail $e_0 a$, est

généralement considéré comme le coefficient d'échelle qui est inférieur à 2,0 nm pour les nanostructures.

Les modules de Young des SWCNT, DWCNT et TWCNT utilisés dans cette étude sont présentes dans le Tableau (VI-1) sont calculés par [Bai et al 2004], [Tu et Ou-Yang 2002] respectivement. Les résultats montrent la diminution du module de Young (TWCNT) pour certains nanotubes de chiralité. La raison de ce phénomène est attribuée aux faibles forces de van der Waals entre les tubes interne et externe.

Tableau VI-2- Liste les valeurs du module de Young du nanotube de carbone mono, double et triple couches pour différentes chiralités

(n,m)	d (diameter) du nanotube interne (nm)	Module de Young (SWNT) (GPa)	Module de Young (DWNT) (GPa)	Module de Young (TWNT) (GPa)
Zigzag				
(14,0) (23,0) (32,0)	1.0960	939.032	856.397	831.992
(17,0) (26,0) (35,0)	1.3309	938.553	855.960	831.568
(21,0) (30,0) (39,0)	1.6441	936.936	854.486	830.135
(24,0) (33,0) (42,0)	1.8789	934.201	851.991	827.712
(28,0) (37,0) (46,0)	2.1138	932.626	850.555	826.316
(31,0) (40,0) (49,0)	2.4269	932.598	850.529	826.291
(35,0) (44,0) (53,0)	2.7401	933.061	850.952	826.702

VI.3 Résultats et discussions

VI.3.1 1^{er} Cas : Nanotube monocouche

Nous nous basons dans le premier cas sur le modèle non-local Euler-Bernoulli qu'il a été développé dans le chapitre (IV) ; Les résultats obtenues sont rangés dans le tableau (VI-1), qu'il représente les valeurs de la charge critique du flambement d'un nanotube monocouche de type zigzag à ($L/d=10$ et 60)

Tableau VI-3- liste des valeurs de la charge critique de flambement non local pour différente chiralité, en variant le rapport ($W=L/d$) des nanotubes de carbone type zigzag.

Zigzag monocouche	W=10	W=60
(14 ; 0)	9.135	0.334
(17 ; 0)	11.801	0.398
(21 ; 0)	15.293	0.485
(24 ; 0)	17.840	0.549
(28 ; 0)	21.223	0.636
(31 ; 0)	23.754	0.703
(35 ; 0)	27.121	0.792

Les résultats montrent la dépendance de la charge critique de flambement non local avec la chiralité du nanotube de carbone et le rapport (L/d). Il est vu que la charge critique de flambement augmente également à mesure que la valeur du diamètre des nanotubes de carbone augmente. En plus, les charges critiques de flambement diminuent si le rapport (L/d) du nanotube augmente.

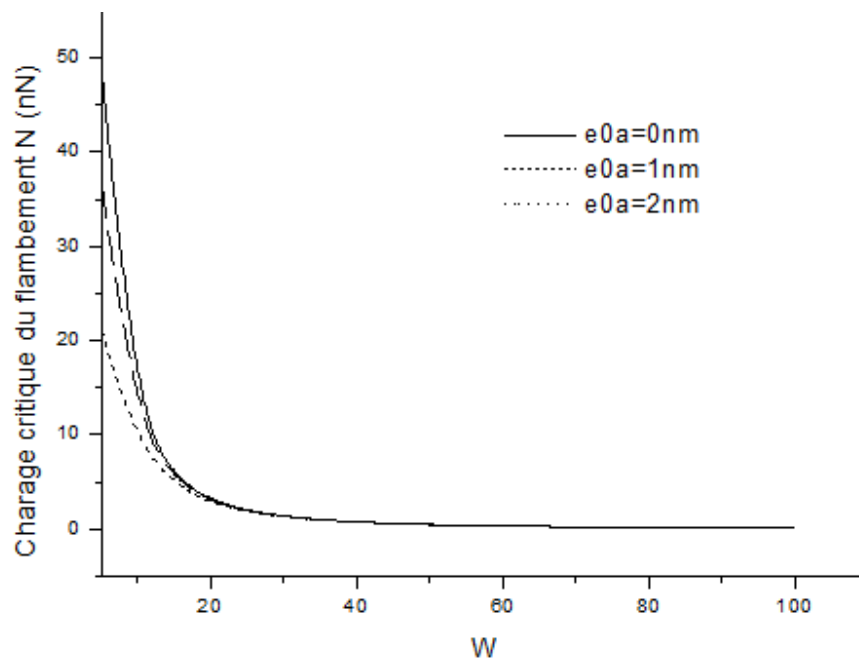


Figure VI-1: la charge critique de flambement en fonction des différentes valeurs des ($W=L/d$) d'un NTCs type zigzag (14,0), pour différents valeurs (e_0a).

On voit clairement dans la figure (VI-1) que la charge critique de flambement diminue et l'effet non local augmente si le rapport (L/d) augmente. Cette augmentation est attribuée à l'influence de la longueur de nanotube en carbone d'une part. Aussi que l'augmentation de l'effet non local conduit à des interactions entre les atomes augmente.

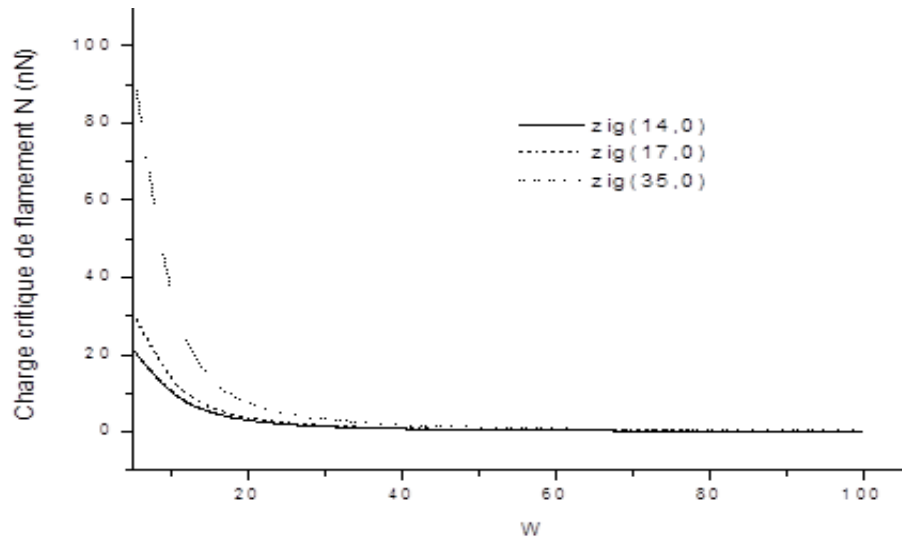


Figure VI-2: la charge critique de flambement pour différent chiralité de nanotube de carbone monocouche type zigzag en fonction du rapport (W) avec $e_0a=2$ et mode ($k=1$).

La figure (VI-2) présente l'effet de la chiralité sur la variation de la charge critique (N) en fonction du rapport ($W=L/d$) pour es différentes valeurs de la chiralité de type zigzag monocouche. La présentation est faite pour trois types de diamètre différents Zigzag (14,0) de diamètre de 1,096 nm, Zigzag (17,0) de diamètre de 1,33 nm et pour Zigzag (35,0) de diamètre de 2,740 nm.

On constate la charge de flambement est maximale pour les nanotubes courts ($L/d < 20$). Par ailleurs, lorsque le rapport ($L/d > 40$) les valeurs de la charge critique sont quasiment constantes, ça signifié que la géométrie d'un nanotube de carbone joue un rôle très importante pour augmenter ou diminuer la charge critique.

VI.3.2 2^{ème} cas Double couches d'un nanotube de carbone

Dans ce cas, les résultats de tableau (VI-3) montrent la dépendance de la charge critique de flambement non local avec la chiralité du nanotube de carbone et le rapport (L/d). Il est vu que la charge critique de flambement augmente également à mesure que la valeur du diamètre des nanotubes de carbone augmente. En plus, les charges critiques de flambement diminuent si le rapport (L/d) du nanotube augmente d'une part. En d'autre part, pour le rapport ($L/d > 40$) les valeurs de la charge critique sont quasiment constantes.

Tableau VI-4- Les valeurs de rapport (W) pour type zigzag(14,0) en variant le (e_0a) des nanotubes de carbone ou le nombre de mode ($N=1$).

Zigzag Double couches	$W=10$	$W=60$
(14,0) (23,0)	24.4939	0.8865
(17,0) (26,0)	26.211	0.8802
(21,0) (30,0)	28.585	0.9041
(24,0) (33,0)	30.385	0.934
(28,0) (37,0)	32.918	0.986
(31,0) (40,0)	34.902	1.032
(35,0) (44,0)	37.614	1.098

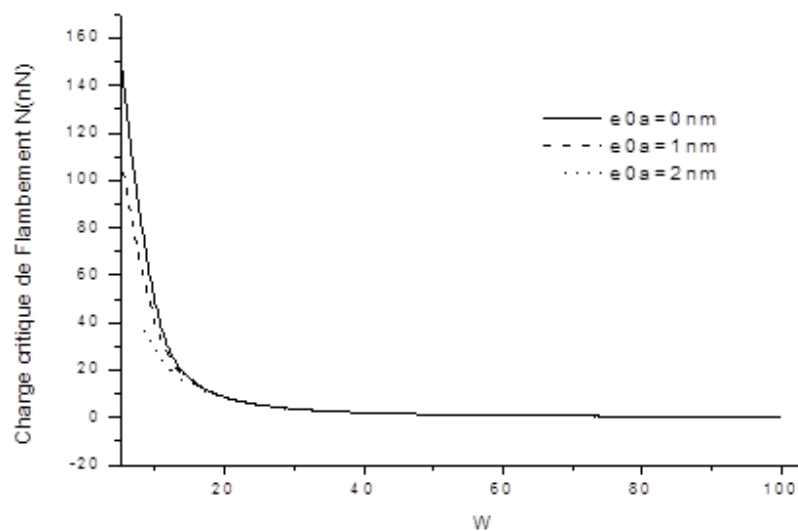


Figure VI-3: La charge critique de flambement en fonction de rapport (W) de double couche d'un nanotube de type zigzag $(14,0)@(23,0)$ pour les différentes valeurs de (e_0a) et avec mode ($k=1$).

La figure (VI-3). Illustre la variation de la charge critique de flambement en fonction du rapport ($W=L/d$) pour double couche d'un nanotube de type zigzag $(14,0)@(23,0)$ pour les différentes valeurs de (e_0a) et avec mode ($k=1$), comme le montre la figure (VI-3). On note que plus le rapport (L/d) est grand plus la poutre en nanotube de carbone plus faible, et on observe aussi plus la non-localité (e_0a) est grande plus la charge critique de flambement est diminuée.

VI.3.3 3^{ème} cas Triple couche d'un nanotube de carbone:

La même procédure a été faite sur la triple couche d'un nanotube de carbone, et nous nous basons sur le modèle non-local Euler-Bernoulli qu'il a été développé dans le chapitre (V) ; Les résultats obtenues ont été regroupé dans le tableau (VI-4), qu'il représente les valeurs de la charge critique du flambement d'un nanotube triple couche pour les différentes chiralités de type zigzag à ($L/d=W=10$ et 60) et ($e_0a=2nm$). On remarque que si le rapport (L/d) augmente les valeurs de la charge critique est diminuées d'une part. On note aussi que la chiralité augmente la valeur de la charge critique augmente, et plus la poutre est rigide.

Tableau VI-5- Les valeurs de la charge critique pour les rapports ($W=10$ et 60) et différentes chiralités de la triple couche d'un nanotube de carbone en ($e_0a=2nm$) et nombre de mode ($k=1$).

Zigzag Triple couches	W=10	W=60
(14,0) (23,0) (32,0)	28.181	1.022
(17,0) (26,0) (35,0)	29.858	1.003
(21,0) (30,0) (39,0)	32.091	1.015
(24,0) (33,0) (42,0)	33.760	1.038
(28,0) (37,0) (46,0)	36.123	1.082
(31,0) (40,0) (49,0)	37.987	1.123
(35,0) (44,0) (53,0)	40.548	1.183

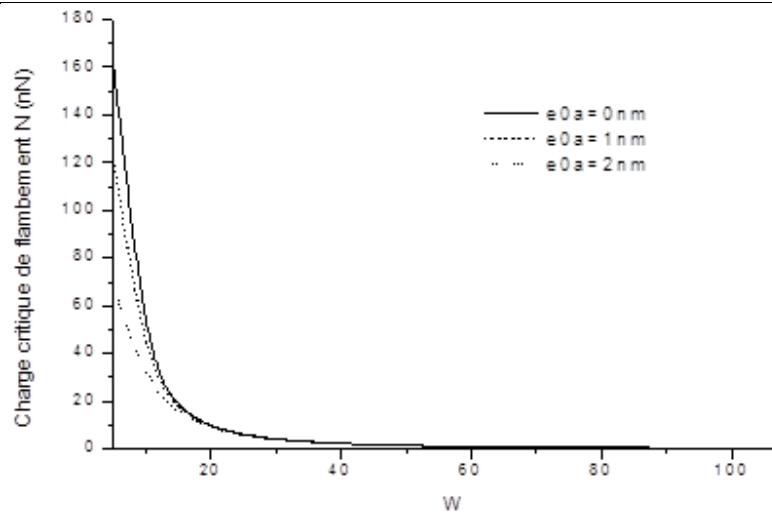


Figure VI-4: la charge critique de flambement triple couche d'un nanotube de carbone (14,0)@(23,0)@(32,0) en fonction de rapport (W) pour les différentes valeurs de (e_{0a}) et avec mode ($k=1$).

La figure (VI-5) présente une comparaison entre les trois cas : monocouche, double couche et triple couche des nanotubes de carbone coaxial. On a vu clairement quand l'augmente le nombre des couches de graphène la charge augmente et la structure (nanotube de multicouche) devient rigide.

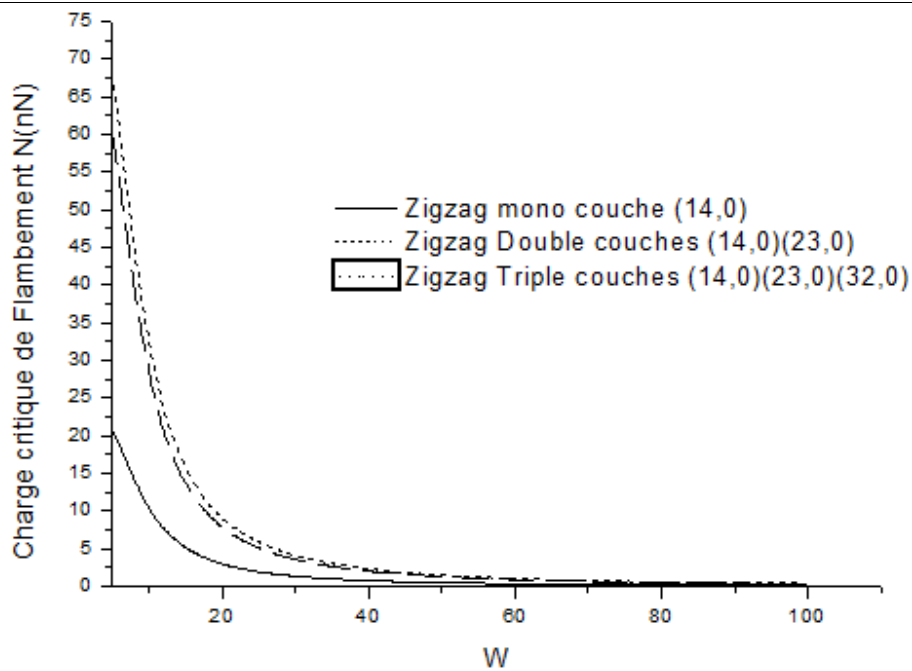


Figure VI-5: Comparaison la charge critique de flambement entre mono, double et triple couche d'un nanotube de carbone en fonction de rapport (W) pour les différentes valeurs de (e_0a) et avec mode ($k=1$).

VI.4 Conclusion

D'après les résultats que nous avons vus, ils ont montré l'influence du nombre de la chiralité de nanotube type (zigzag), le rapport (L/d) et le nombre de couche sur la charge critique de flambement. Les valeurs de la charge critique (P_{cr}) d'un nanotube de carbone sur la base du modèle non local Euler-Bernoulli augmente avec l'augmentation du nombre de couche (N') et la chiralité du nanotube de carbone ou le diamètre a un grand effet sur la charge critique de flambement (P_{cr}) d'une part. D'autre part, si le rapport (L/d) augmente la charge critique de flambement diminue et la structure (nanotube en carbone) est faible.

Conclusion

Dans ce travail, en premier temps, nous avons présenté un état de l'art sur : qu'est-ce qu'un NTC, leur intérêt, leurs propriétés, les types (SWCNT, MWCNT et TWCNT) et les méthodes de synthèse. Nous avons vu et discuté de l'importance des étapes de synthèse et de purification des NTC et présenter les défauts de NTC de l'autre part. De plus, nous avons montré que l'utilisation des NTC nécessite une dispersion homogène dans une matrice polymère.

En deuxième temps, nous avons développé d'une méthode analytique (modèle mathématique). Cette méthode nous a permis de déterminer les valeurs de la charge critique de flambement des nanotubes de carbone mono-couche, double couche et triple couche en appliquant le model de Euler Bernoulli non local, La présente méthode offre la possibilité de calculer la charge critique de flambement en fonction de plusieurs paramètres, à titre d'exemple nous avons changé à chaque fois le nombre de couche, la chiralité, le coefficient e_0a et le rapport (L/d) . A l'aide de cette méthode, nous avons analysé la charge critique pour but de déterminer l'influence de chaque paramètre, l'ensemble des résultats obtenus montre que :

- La charge critique de flambement attient des valeurs maximales et importantes lorsque les nanotubes sont courts, et des valeurs minimales pour les nanotubes longs
- La charge critique de flambement croît avec l'accroissement de nombre des couches de graphène (c.-à-d. le nombre des couches de nanotube de carbone).
- La plus forte de la charge critique de flambement est obtenu les nanotubes de grand diamètre et cela quel que soit le nombre des couche de nanotube.

Puis comme des perspectives, on va développer un modèle de nonlocal Timoshenko pour analyser $N^{\text{ème}}$ de couche de nanotube de carbone sans et dans d'un milieu élastique d'une part. Analyse le comportement des multicouche de nanotube en carbone sous vibration, torsion et sous l'effet thermomécanique.

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

matériaux nano composites à base de nanotube de carbone pour les applications dans les domaines civils.

Bibliographie**[A]**

- [Advani. S. G. 2007] S. G. Advani, Processing and properties of nanocomposites, Editeur: World Scientific Pub., 2007.
- [Ajayan . P.M. 1993] P.M. Ajayan, T.W. Ebbesen, T. Ichihashi, S. Iijima, K. Tanigaki, H. Hiura, Nature, 362 ,522 (1993).
- [Andrews. R. 2002] R. Andrews, D. Jacques, D. Qian, T. Rantell, Accounts of Chemical Research, 2002, 35, 1008-1017.
- [Akavci, S.S..2014] Akavci, S.S. (2014), “An efficient shear deformation theory for free vibration of functionally graded thick rectangular plates on elastic foundation”, Compos Struct, 108, 667–676.
- [Althues .H, J.2007] Althues .H, J. Henle, et S. Kaskel,(2007), “Functional inorganic nanofillers for transparent polymers”. Chemical Society Reviews, 36(9):1454–1465.
- [Aubry.C.2009] Aubry.C, (2009), “Développement et mise en oeuvre de structures textiles multifonctionnelles contenant des nanotubes de carbone – Application aux capteurs chimiques pour la détection de solvants”, l’université des sciences et technologiques de Lille.
- [Aguilar J. O.2010] Aguilar J. O., et al. (2010), “Influence of carbon nanotube clustering on the electrical conductivity of polymer composite films”, Express Polymer Letters, 4, (5), 292-299.
- [Aydogdu.M.2005] Aydogdu.M, (2005), “Vibration analysis of cross-ply laminated beams with general boundary conditions by Ritz method”, International Journal of Mechanical Sciences
- [Ashrafi, B.2006] Ashrafi, B., Hubert, P. (2006), “Modeling the elastic properties of carbon nanotube array/polymer composites”, Compos. Sci. Technol., 66, 387–396.
- [Althues.H, R..2006] Althues.H, R. Palkovits, A. Ruplecker, P. Simon, W. Sigle, M. Bredol, U.Kynast,and Kaskel.S.(2006),“Synthesis and characterization of transparent luminescent ZnS: Mn/PMMA nanocomposites. Chemistry of materials”, 18(4):1068–1072.
- [Ajayan.A.M.2007] Ajayan.A.M, J. M.Tour. (2007), “Materials science - Nanotube composites. Nature”,447(7148), 1066-1068.

-
- [Ajayan. P.M.1994] Ajayan, P.M.,Ebbesen T. W.,Ichihashi T.,Iijima S., Tanigaki K. ,Hiura H.(1994),“Nature(London) ”,362,522-525.
- [Ajayan P.M.1994] Ajayan, P.M., Stephan, O. Colliex, C., Trauth, D. (1994), “Aligned carbon nanotube arrays formed by cutting a polymer resin–nanotube composite”, Science, 256, 1212–1214.
- [Ajayan.P.M.2000] Ajayan.P.M, L. S. Schadler, C. Giannaris, A. Rubio. (2000), “Single-walled carbon nanotube polymer composites: Strength and weakness”. Adv. Mater, 12 (10), 750-753.
- [An K. H.2001] An K. H., et al. (2001), “Electrochemical Properties of High-Power Supercapacitors Using Single-Walled Carbon Nanotube Electrodes”, Advanced Functional Materials, 11,(5), 387-392.
- [Afaq. K.S. 2003] Afaq. K.S. (2003), “Développement d'un Nouveau Modèle pour les Structures Composites Multicouches et Sandwichs avec Prise en compte du Cisaillement Transverse et des Effets de Bord”.
- [Afaq.K.S.2003] Afaq.K.S, Karama.M, Mistou. S.(2003), “Un nouveau modèle raffiné pour les structures multicouches”. In Comptes-rendus des 13^{ème} Journées nationales sur les Composites, pages: 289-292. Strasbourg.
- [Ajayan . P.M 1997] Ajayan P.M, Ebbesen.T.W, rep.prog.phys.60, 1025-1062(1997).
- [Ajayan P. M. 1999] Nanotubes from carbon, Chem. Rev, 99, 1787-1799.

[B]

- [Brady J. E 1998], J. R. Holman, Fundamentals of Chemistry, 3^{ème} édition, John Wiley & Sons, New York.
- [Berber S. 2000] S. Berber, Y.-K. Kwon, D. Tománek, Unusually high thermal conductivity of carbon nanotubes, Phys. Rev. Lett., (2000), 84, 4613-4616
- [Bernard. C. 2007] C. Bernard, Propriétés mécaniques des nanotubes de carbone en tant que nanosondes et leur fonctionnalisation par bio-nanoparticules, thèse de doctorat, l'Université Bordeaux I, (2007).
- [Buchoux. J. 2011] J. Buchoux; nanotubes de carbone comme sondes en microscopie à force atomique, thèse de doctorat, l'Université Bordeaux I, (2011).
- [Balberg I.1984] Balberg I., et al. (1984), “Percolation thresholds in the three-dimensional sticks system”, physical review letters, 52, (17), 1465-1468.

-
- [Bethune D. S.1993] Bethune D. S., et al. (1993), “Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with singleatomic-layer walls”, *Nature*, 363, (6430), 605-607.
- [Bacsa W. S.1994] Bacsa W. S. et al. (1994) , “*Phys.Rev.B*”,50,15473-15476.
- [Berber S.2000] Berber S., et al. (2000), “Unusually high thermal conductivity of carbon nanotubes”,*Phys Rev Lett*, 84, (20), 4613-6.
- [Bao, W.X.2004] Zhu, Ch.Ch. and Cui, W.Zh. (2004), “Simulation of Young’s modulus of single-walled carbon nanotubes by molecular dynamics”, *Physica B*, 352, 156-163.
- [Biercuk M. J.2002] Biercuk M. J., et al. (2002), “Carbon nanotube composites for thermal management”,*Applied Physics Letters*, 80, (15), 3.
- [Belytschko T.2002] Belytschko T., et al. (2002), “Atomistic simulations of nanotube fracture”, *PhysicalReview B*, 65, (23).
- [Bai J. B.2003] Bai J. B., et al. (2003), “Effect of the length and the aggregate size of MWNTs on theimprovement efficiency of the mechanical and electrical properties of nanocompositesexperimental investigation”, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*,34, (8), 6.
- [Barber A. H.2004] Barber A. H., et al.(2004), “ Static and dynamic wetting measurements of single carbon nanotubes”, *Phys Rev Lett*, 92, (18), 7.
- [Boudenne A.2005] Boudenne A., et al. (2005), “Electrical and thermal behavior of polypropylene filled with copper particles”, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 36,(11), 1545-1554.
- [Boo W. J.2007] Boo W. J., et al. (2007), “Effect of nanoplatelet aspect ratio on mechanical properties of epoxy nanocomposites”, *Polymer*, 48, (4), 1075-1082.
- [Bakhti, K.2013] Bakhti, K., Kaci, A., Bousahla, A.A., Houari, M.S.A., Tounsi, A., Adda Bedia, E.A.(2013), “Large deformation analysis for functionally graded carbon nanotube-reinforcedcomposite plates using an efficient and simple refined theory”, *Steel and CompositeStructures*, 14(4), 335-347.
- [Bondt S.1992] De Bondt S., et al. (1992), “Electrical conductivity of composites: a percolation approach”, *Journal of Materials Science*, 27, (7), 1983-1988.
- [Bondarev. I. V.02004] I. V. Bondarev and P. Lambin, “van der waals energy under strong atom coupling in doped carbon nanotubes.” arXiv :cond-mat/0404211 v1, 2004.
-

[Barber. A. H.2004] A. H. Barber, S. R. Cohen, and H. D. Wagner, "Static and dynamic wetting measurements of single carbon nanotubes," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 92, no. 18, pp. 186103–1–4, 2004.

[Barber. A. H..2004] A. H. Barber, S. R. Cohen, S. Kenig, and H. D. Wagner, "Interfacial fracture energy measurements for multi-walled carbon nanotubes pulled from a polymer matrix," *Comp. Sci. Tech.*, vol. 64, pp. 2283–89, 2004.

[Baron. A.2003], Baron et al, A. Maynard, M. Foley, National Institute of Occupational Safety and Health, Cincinnati, 2003.

[Benzair. A. 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).

[Besseghier. A. 2011] A. Besseghier, Abdelouahed Tounsi, Mohammed SidAhmed Houari, Abdelnour Benzair, Lakhdar Boumia, Houari Heireche; Thermal effect on wave propagation in double-walled carbon nanotubes embedded in a polymer matrix using nonlocal elasticity; *Physica E* 43 (2011) 1379–1386.

[Blumstien. A. 1965] Blumstein, A., Polymerization of adsorbed monolayers. I. Preparation of the clay-polymer complex. *Journal of Polymer Science Part A: General Papers*, 1965, 3 (7): p. 2653-2664

[C]

[Charlier 2002] J-C. Charlier, *Accounts of Chemical Research*, 35, 12, 2002; "Defects in Carbon Nanotubes"

[Cotton F. A 1998], G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 5ème édition, John Wiley & Sons, New York.

[Castignolles. M. 2004] M. Castignolles, *Etudes de la synthèse et de la structure par microscopie et spectroscopie électroniques de nanotubes de carbone purs et dopés à l'azote*, Thèse de doctorat, Université Montpellier II, (2004).

[Chattopadhyay D.2003] Chattopadhyay D., et al. (2003), "A route for bulk separation of semiconducting from metallic single-wall carbon nanotubes", *Journal of the American Chemical Society*, 125,(11), 3370-3375. suspensions", *Applied Physics Letters*, 79, (14), 2252-2254.

-
- [Chae H. G.2005] Chae H. G., et al. (2005), “A comparison of reinforcement efficiency of various types of carbon nanotubes in polyacrylonitrile fiber”, *Polymer*, 46, (24), 11.
- [Celzard A.1996] Celzard A., et al.(1996), “Critical concentration in percolating systems containing a high-aspect-ratio filler”, *Physical Review B*, 53, (10), 6.
- [Casimir. H. B. G.1948] H. B. G. Casimir and D. Polder, “The influence of retardation on the london-van der waals forces,” *Phys. Rev. B*, vol. 73, pp. 360–372, 1948.
- [Charlier J.-C.1993] J.-C. Charlier and J.-P. Michenaud, “Energetics of multilayered carbon tubules,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 70, no. 12, pp. 1858–61, 1993.
- [Charlier. J.-C.1994] J.-C. Charlier, X. Gonze, and J.-P. Michenaud, “Graphite interplanar bonding :electronic delocalization and van der waals interaction,” *Europhys. Lett.*, vol. 28, pp. 403–408, 1994.
- [Charlier. J.-C.1995] J.-C. Charlier, X. Gonze, and J.-P. Michenaud, “First-principles study of carbon nanotube solid-state packings,” *Europhys. Lett.*, vol. 29, pp. 43–, 1995.
- [Cooper. C. A.2002] C. A. Cooper, S. R. Cohen, A. H. Barber, and H. D. Wagner, “Detachment of nanotubes from a polymer matrix,” *App. Phys. Lett.*, vol. 81, no. 20, pp. 3873–75, 2002.
- [Cox H. L. 1952], “The elasticity and strength of paper and other fibrous materials”, *British Journal of Applied Physics*, 3, (1), 72-79.
- [Choi S. U. S.. 2001], et al “Anomalous thermal conductivity enhancement in nanotube”.

[D]

- [Diana L. 2007] L.Diana, Loet Leydesdorff, *Scientometrics*, 2007, 70, 603
- [Ducastelle. F. 2003] F. Ducastelle, *Propriétés électroniques*, Cours Ecole Nanotube Aussois.
- [Dujardin . E .2002]Dujardin E, Meny C., Panissod P., Kintzinger J. –P., Yao N., Ebbesen T. W.“Interstitial metallic residues in purified single shell carbon nanotubes” *Sol. State Comm.* 114 (2000), 543-546.
- [Dai .H .1996] Dai .H, Smalley R.*Chem.phys.Lett.*260.471-475(1996)
- [Dujardin. E. 2002]Dujardin E., Meny C., Panissod P., Kintzinger J. –P., Yao N., Ebbesen T. W.“Interstitial metallic residues in purified single shell carbon nanotubes” *Sol. State Comm.* 114 (2000), 543-546.
- [Desch C. H.1935] Desch C. H.(1935), *The Chemistry of Solids*”: 180 p.

-
- [Despres J. F.1995] Despres J. F., et al. (1995), "Flexibility of graphene layers in carbon nanotubes", Carbon, 33,
- [Dresselhaus M. S.1995] Dresselhaus M. S., et al.(1995), " Physics of carbon nanotubes", 33, (7), 883-891.
- [Dresselhans.M.S,G.1995] Dresselhans.M.S,G.Dresslhans,R.S,R.Saito, "Carbon,33,(1995),883-891.
- [Dai H.1996] Dai H., et al. (1996), "Probing electrical transport in nanomaterials : Conductivity of individual carbon nanotubes", Science, 272, (5261).
- [Dresselhaus M. S.1996] Dresselhaus M. S., et al. (1996), " Science of fullerenes and carbon nanotubes" : 965 p.
- [Dai H.1996] Dai H., et al. (1996), "Probing electrical transport in nanomaterials : Conductivity of individual carbon nanotubes", Science, 272, (5261).
- [Dujardin E.1998] Dujardin E., et al. (1998), " Wetting of Single Shell Carbon Nanotubes", Advanced Materials, , 10, (17), 1472-1475.
- [Dufort. L.2000] Dufort. L,(2000),"Etude de cisaillement transverse dans des poutres stratifiés et sandwich: Aspect théorique et expérimentaux ".Thèse de doctorat de l'université Blaise Pascal-Clermont II.
- [Du F.2004] Du F., et al.(2004),"Nanotube networks in polymer nanocomposites: Rheology and electrical conductivity", Macromolecules, 37, (24), 8.
- [Du F.2005] Du F., et al. (2005), "Effect of nanotube alignment on percolation conductivity in carbonnanotube/polymer composites", Physical Review B, 72, (12), 121404.
- [Dohn S.2005] Dohn S., et al. (2005), " Direct Measurement of Resistance of Multiwalled Carbon Nanotubes Using Micro Four-Point Probes", Sensor Letters, 3, (4), 300-303.
- [Dappe .Y. J.2006] Dappe .Y. J. (2006), et al., "Weak chemical interaction and van der waals forces between grapheme layers: A combined density functional and intermolecular perturbation theory approach", 74, (20).
- [Donaldson K.2006] Donaldson K., et al. (2006), "Carbon nanotubes : A review of their properties in relation to pulmonary toxicology and workplace safety", Toxicological Sciences, 92,(1),18.

[Dufort.L.2007] Dufort.L,Grediac.M, Surrel.Y.(2007) , “Experimental Evidence of the Cross Section Warping in Short Composite Beams under three Point Bending”. Composite structures,2000 (in press).

[Debye. P.1921] P. Debye *Physikalische Zeit.*, vol. 22, p. 302, 1921.

[Dirac. P. A. M. 1949] P. A. M. Dirac, “La seconde quantification,” *Annales de l’Institut Henri Poincaré*, vol. 11, no. 1, pp. 15–47, 1949.

[Dujardin. E.1994] E. Dujardin, T. W. Ebbesen, H. Hiura, and K. Tanigaki, “Wetting and nanocapillarity of carbon nanotubes,” *Science*, vol. 265, pp. 1850–52, 1994.

[Dujardin. E.1998] E. Dujardin, T. W. Ebbesen, A. Krishnan, and M. M. J. Treacy, “Wetting of single-shell nanotubes,” *Advanced Materials*, vol. 10, pp. 1472–75, 1998.

[E]

[Editorial . G. 2006] G. Editorial, *Carbon*, 2006, 44, 1621

[Emmenegger. C. 2003] C. Emmenegger, J.-M. Bonard, P. Mauron, P. Sudan, A. Lepora, B. Grobety, A. Züttel, L. Schlapbach, Synthesis of carbon nanotubes over Fe catalyst on aluminium and suggested growth mechanism, *Carbon* 41 (2003) 539. 2003).

[Ebbesen T. W.1992] Ebbesen T. W., Ajayan P. M. (1992) , “ *Nature(London)* ”.358,220-222.

[Esumi.1995] Esumi et al. (1995) , “*Carbon*”, 34, 279-281.

[Ebbesen T. W.1996] Ebbesen T. W., et al. (1996), “Electrical conductivity of individual carbon nanotubes”,*Nature*, 382, (6586), 54-56.

[Endo M.1997] Endo M., et al. (1997), “Stacking nature of graphene layers in carbon nanotubes and nanofibres”, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 58, (11), 1707-1712.

[Ebbesen. T. W.1996] T. W. Ebbesen, H. J. Lezec, H. Hiura, J. W. Bennett, H. F. Ghaemi, and T. Thio, “Electrical conductivity of individual carbon nanotubes,” *Nature*, vol. 382, pp. 54–55, 1996.

[Ebbesen. T. W.1996] T. W. Ebbesen, “Wetting, filling and decorating carbon nanotubes,” *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 57, no. 6-8, pp. 951–955, 1996.

[F]

[Ferrier. M. 2004] M.Ferrier :transport électronique dans les fils quasi unidimensionnels cohérence de phase dans les réseaux des fils quantiques et supraconductivité des cordes des nanotubes de carbone, thèse de doctorat, université de paris-sud centre d’Orsay,2004.

[Furthmüller J.1994] J. Furthmüller, J. Hafner, and G. Kresse, “Ab initio calculation of the structural and electronic properties of carbon and boron nitride using ultrasoft pseudopotentials,” *Phys. Rev. B*, vol. 50, no. 21, pp. 15606–22, 1994.

Fornes T. D., et al. (2003), “Modeling properties of nylon 6/clay nanocomposites using composite theories”, *Polymer*, (17), 4993-5013.

[G]

[Grobert. N. 1999] N. Grobert, W.K. Hsu, Y.Q. Zhu, J.P. Hare, H.W. Kroto, D.R.M. Walton, M. Terrones, H. Terrones, Ph. Redlich, M. Rühle, R. Escudero, F. Morales, Enhanced magnetic coercivities in Fe nanowires, *Applied Physics Letters*, 75 (1999) 3363.

[Gohier. A. 2007] A. Gohier, *Cinétique de Croissance de Nanotube de Carbone Mono-Parois et Multi-Parois*.

[Girifalco. L. A.2000] L. A. Girifalco, M. Hodak, and R. S. Lee, “Carbon nanotubes, buckyballs, ropes, and a universal graphitic potential,” *Phys. Rev. B*, vol. 62, no. 19, pp. 13104–13110, 2000.

[Girifalco L. A.1956] L. A. Girifalco and R. A. Lad, “Energy of cohesion, compressibility and the potential energy functions of the graphite system,” *J. Phys. Chem.*, vol. 25, p. 693, 1956.

[Girifalco. L. A. 2002] L. A. Girifalco and M. Hodak, “Van der waals binding energies in graphitic structures,” *Phys. Rev. B*, vol. 65, no. 12, pp. 125404–(1–5), 2002.

[Gennes. P. G.2002] P. G. deGennes, F. Brochard-Wyart, and D. Qu'ére, *Gouttes, bulles, perles et ondes.* Editions Belin, Paris, 2002.

[Greenwood E 1997] Greenwood, Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, 1997, 2ème édition, Butterworth Einmann.

[Gse 1988] C. G'Sell, *Instabilités de déformation pendant l'étirage des polymères solides*, *Revue de Physique Appliquée*, 23, 1085-1101(1988)

[Guo 2004] L. Guo, J. Liang, S. Dong, Z. Xu, Q. Zhao, Property of carbon nanotube tip for surface topography characterization, *Applied Surface Science*, 228 (2004) 53

[H]

-
- [Heireche, H.2008], Tounsi, A., Benzair, A., Maachou, M., and Adda Bedia, E. A. (2008) *Physica E*, 40: 2799.
- [Heath J. R. 1985] J. R. Heath, S. C. O'Brien, Q. Zhang, Y. Liu, R. F. Curl, H. W. Kroto, F. K. Tittel, R. E. Smalley, *J. Am. Chem. Soc.*, 107 7780 (1985).
- [Heer. W. A.1995] Aligned carbon nanotube films : production and optical and electronic properties, W. A. de Heer, W. S. Bacsá, A. Châtelain, T. Gerfin, R. Humphrey-Baker, L. Forró, D. Ugarte, *Science*, 1995, 268, 845-847.
- [Hamaker. H. C.1937] H. C. Hamaker, "The london-van der waals attraction between spherical particles," *Physica*, vol. 4, p. 1059, 1937.
- [Hodak. M.2001] M. Hodak and L. A. Girifalco, "Fullerenes inside carbon nanotubes and multi-walled carbon nanotubes : optimum and maximum sizes," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 350, pp. 405–411, 2001.
- [Hertel. T 1998] T. Hertel, R. E. Walkup, and P. Avouris, "Deformation of carbon nanotubes by surface van der waals forces," *Phys. Rev. B*, vol. 58, no. 20, pp. 13870–73, 1998.
- [Henrard. L. 1999] L. Henrard, E. Hernandez, P. Bernier, and A. Rubio, "van der waals interaction in nanotube bundles : Consequences on vibrational modes," *Phys. Rev. B*, vol. 60, no. 12, pp. R8521–24, 1999.
- [Halpin J. C. 1976], et al. "The Halpin-Tsai equations: A review", *Polymer Engineering & Science* , (5), 344-352.
- [Hine P. J.2002], et al "Numerical simulation of the effects of volume fraction, aspect ratio and fibre length distribution on the elastic and thermoelastic properties of short fibre composites", *Composites Science and Technology* , (10.11), 1445-1453.

[I]

- [Iijima S. 1991] S. Iijima, *Nature*, 354 :56 (1991).
- [Iijima S. 1993] S. Iijima, Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature*, 354, 56 (1993)
- [Iijima S. 1993] S. Iijima, T. Ichihashi, Single-shell carbon nanotubes of 1 nm diameter, *Nature*, 363, 603 (1993).
- [Izard . N. 2004] N. Izard, nanotubes de carbone : Systèmes pour la limitation optique, thèse de doctorat, l'Université Montpellier II, (2004).

[Israelachvili. J. N.1991] J. N. Israelachvili, Intermolecular and surface forces. Academic Press, 1991.

[J]

[Jung. S.H. 2003] S.H. Jung, M.R. Kim, S.H. Jeong, S.U. Kim, O.J. Lee, K.H. Lee, J.H. Suh, C.K. Park, Highyield synthesis of multi-walled carbon nanotubes by arc discharge in liquid nitrogen, Applied Physics A: Materials Science & Processing, Vol.76,No.2, pp.285-286, (2003).

[Journet . C. 1998] Journet C. "La production de nanotubes de carbone" Thèse de l'université de Montpellier II (1998)

[K]

[Kroto H. W 1985] C60 : Buckminsterfullerene, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, Nature, 1985, 318, 162-163.

[Kroto . H.W. 1985] H.W. Kroto, JR Heath, SC. Obrien, RF Curl, RE Smalley, Nature, 318 (6042): 162-163, 1985; "C60Buckminsterfullerene"

[kroto. R.W. 1992] R.W.Kroto, Carbon, 30, 1139. 1992; "special issue on Fullerenes"

[Keesom. W. H..1921] W. H. Keesom Physikalische Zeit., vol. 22, p. 129, 1921.

[Kolmogorov. A. N.2000] A. N. Kolmogorov and V. H. Crespi, "Smoothest bearings : interlayer sliding in multiwalled carbon nanotubes," Phys. Rev. Lett., vol. 85, no. 22, pp. 4727-30, 2000.

[Krishnan.A.1998] , A. Krishnan et al, E. Dujardin, T. W. Ebbesen, P. N. Yianilos, M. M. J. Treacy, Phys. Rev. B. 1998.

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

[L]

[London.F.1937] F. London, "The general theory of molecular forces," Trans. Faraday Soc., vol. 33,p. 8, 1937.

[Liu .Y 1986] Y. Liu, Sc.Obrien, Q.Zhang, J.R.Heath, F.K.Tittel, R.F.Curl, H.W.Kroto, R.E.Smalley,Chemical Physics Letters,1986, 126, 215.

[Lassagne .B 2006] B. Lassagne, Transport électronique dans les nanotubes de carbone: étude sous champ

[Lambin. P. 1994] P. Lambin, L. Philippe, J. C. Charlier, J. M. Michenaud, Electronic band structure

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

[Li W. Z.1996] Large-scale synthesis of aligned carbon nanotubes, W. Z. Li, S. S. Xie, L. X. Qian, B. H. Chang, B. S. Zou, W. Y. Zhou, R. A. Zhao, G. Wang, Science, 1996, 274, 1701-1703.

[Lennard. J. E.1928] J. E. Lennard-Jones and B. M. Dent, "Cohesion at a crystal surface," Trans. Faraday Soc., vol. 24, p. 92, 1928.

[Lenosky. T.1992] T. Lenosky, X. Gonze, M. Teter, and V. Elser, "Energetics of negatively curved graphitic carbon," Nature, vol. 355, pp. 333–5, 1992.

[Léopez. M. J.2004] M. J. L'opez, A. Rubio, and J. A. Alonso, "Deformations and thermal stability of carbon nanotube ropes," IEEE Transactions on Nanotechnology, vol. 3, no. 2, pp. 230–236, 2004.

[Liang. H.] H. Liang and M. Upmanyu, "Self-disassembly of bulk carbon nanotube crystals," Soumis à Nature. 95, no. 65,1805.

[Lu, P.2007], Lee, H. P., Lu, C., and Zhang, P. Q. (2007) Int. J. Solids Struct., 44: 5289.

[Liang. Z.2004] Z. Liang, J. Gou, C. Zhang, B. Wang, and L. Kramer, "Investigation of molecular interactions between (10,10) single-walled nanotube and epon 862 resin/detda curing agent molecules," Mater. Sci. Eng. A, vol. 365, pp. 228–234, 2004.

[Liao. K.2001] K. Liao and S. Li, "Interfacial characteristics of a carbon nanotube-polystyrene composite system," App. Phys. Lett., vol. 79, no. 25, pp. 4225–27, 2001.

[M]

[Marcoux 2002] P. Marcoux, Réactivité et manipulation de nanotubes de carbone monocouches

[Mishra S. R. 2000] S. R. Mishra, H. S. Rawat, S. C. Mehendale, K. C. Rustagi, A. K. Sood, [Miwa M. 1994], et al, "Effects of fibre length on tensile strength of carbon/glass fibre

hybrid composites”, *Journal of Materials Science*, 29, (4), 973-977.

[Maiti P.. 2002] , et al, “New Polylactide/Layered Silicate Nanocomposites: Role of Organoclays”, *Chemistry of Materials*, , (11), 4654-4661.

[N]

[Nikolaev . P. 1999] P. Nikolaev, M.J. Bronikowski, R.K. Bradley, F. Rohmund, D.T. Colbert, K.A. Smith, R.E. Smalley, Gas-phase catalytic growth of single-walled carbon nanotubes from carbon monoxide, *HiPCo* .

[Nielsen L. E. 1981], et al. “Mechanical Properties of Polymers Composites”. Dekker M., p

[Nuriel S.2005], et al. “Direct measurement of multiwall nanotube surface tension”, *Chemical Physics Letters*, 404, (4-6), 4..

[Neimark A. V. 1999], “Thermodynamic equilibrium and stability of liquid films and droplets on fibers”, *Journal of Adhesion Science and Technology*, 13, (10), 1137-1154

[O]

[Orefice R. L. 2001], , et al. “Effect of particle morphology on the mechanical and thermo-mechanical behavior of polymer composites”, *Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences*, 1-8.

[Owens D. K. 1969] , et al. “Estimation of the surface free energy of polymers”, *Journal of Applied Polymer Science*, 13, (8), 1741-1747.

[P]

[Pegel S. 2008] , et al. “Dispersion, agglomeration, and network formation of multiwalled carbon nanotubes in polycarbonate melts”, *Polymer*, 49, (4), 11.

[Pierson H. O 1993], *Handbook of carbon, graphite, diamond and fullerenes : properties, processing and applications*, Noyes Publications, Park Ridge.

[Porezag. D.1995] D. Porezag, T. Frauenheim, and T. Köhler, “Construction of tight-binding-like potentials on the basis of density-functional theory : Application to carbon,” *Phys. Rev. B*, vol. 51, no. 19, pp. 12947–57, 1995.

[Paiva M. C.2004], , et al “Mechanical and morphological characterization of polymer-carbon nanocomposites from functionalized carbon nanotubes”, *Carbon*, , (14), 6.

[Potschke P.2008] , et al. “ A Novel Strategy to Incorporate Carbon Nanotubes into Thermoplastic Matrices”, *Macromolecular Rapid Communications*, 29, (3), 244-251.

[R]

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

[Rakov E.G 2001] E.G. Rakov, *Russ.Chem .Rev.* 70 (2001) 827.

[Ruoff R. S 1995] R. S. Ruoff, D. C. Lorents, *Carbon*, (1995), 33, 925.

[Rinzler. A. G. 1998] A. G. Rinzler, J. Liu, H. Dai, P. Nikolaev, C. B. Huffman, F. J. RodríguezMacías, 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).

[Russel. W. B.1988] W. B. Russel, D. A. Saville, and W. R. Schowalter, *Colloidal dispersions*. Cambridge University Press, 1988.

[Rotkin. S. V. 2002] S. V. Rotkin and K. Hess, “Many-body terms in van der waals cohesion energy of nanotubes,” *J. Comput. Electronics*, vol. 1, pp. 323–6, 2002.

[S]

[Song Y. S. 2005], et al. “Influence of dispersion states of carbon nanotubes on physical properties of epoxy nanocomposites”, *Carbon*, 43, (7), 8.

[Sandler J. K. W.2003] , et al. “Ultra-low electrical percolation threshold in carbonnanotube-epoxy composites”, *Polymer*, 44, (19), 7.

[Sun. X. 1998] X. Sun, R. Q. Yu, G. Q. Xu, T. S. A. Hor, W. Ji, Broadband optical limiting with multiwalled

[Suenaga1. K. 2000] K. Suenaga1, M. Tencé, C. Mory, C. Colliex, H. Kato, T. Okazaki, H. Shinohara, K. Hirahara, S. Bandow, S. Iijima, Element-Selective Single Atom Imaging, *Science*, 290 (2000) 2280.

[Suenaga1. K. 2001] K. Suenaga1, E. Sandré, C. Colliex, C. J. Pickard, H. Kataura, S. Iijima, *Physical Review B*, 63 (2001) 165408.

[Smith . B.W. 1998] B.W. Smith, M. Monthieux, D.E. Luzzi, *Nature*, 396, 323 (1998).

[Sui. G. 2008] G. Sui, W. H. Zhong, X. P. Yang, Y. H. Yu and Zhao, *Polym. Adv. Technol*, vol.19, pp. 1543-

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

[Sébastien. P. 2008] P. Sébastien, etude de potentialité des nanotubes de carbone dans le domaine.

[Smalley. R. E. 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.

[Semmah.A.10] SEMMAH Abdelwahed. Thèse de magistère,2010. universite djillali liabes sidi bel abbes

[Stones . AJ .1986] A. J. Stones, D. J. Wales, Chem. Phys. Lett., 1986, 128, 501.

[Setton. R. 1996] R. Setton, “Carbon nanotubes -ii. cohesion and formation energy of cylindrical nanotubes,” Carbon, vol. 34, no. 1, pp. 69–75, 1996.

[Stan. G. 1998] G. Stan and M. W. Cole, “Low coverage adsorption in cylindrical pores,” Surface Science, vol. 395, pp. 280–291, 1998.

[Sun. C.-H. 2005] C.-H. Sun, L.-C. Yin, F. Li, G.-Q. Lu, and H.-M. Cheng, “van der waals interactions between two parallel infinitely long single-walled nanotubes,” Chem. Phys. Lett., vol. 403, pp. 343–6, 2005.

[Saito. R.2001] R. Saito, R. Matsuo, T. Kimura, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, “Anomalous potential barrier in double-wall carbon nanotube,” Chem. Phys. Lett., vol. 348, pp. 187–193, 2001.

[Somoza. A. M.2001] A. M. Somoza, C. Sagui, and C. Roland, “Liquid-crystal phases of capped carbon nanotubes,” Phys. Rev. B, vol. 63, pp. 81403–1–4, 2001.

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

[Sinha.R 2003] Sinha Ray, S. et M. Okamoto, Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. Progress in Polymer Science, 2003, 28 (11): p. 1539-1641.

[Sloan. J. 1998] J. Sloan, J. Hammer, M. Zweifka-Sibley, M.L.H. Green, Chem. Commun, 347 (1998).

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

[Schueler R. 1997] , et al. “Agglomeration and electrical percolation behavior of carbon black dispersed in epoxy resin”, Journal of Applied Polymer Science, 63, (13), 1741-1746.

[T]

[Tans. S.J. 1997] S.J.Tans, M.H.Devoret H.Dai A.Thess R.E.Smallley L.J.Geerligs C.Dekker Individual Singlewall.

[Tucknott. R. 2002] R. Tucknott and S. N. Yaliraki, “Aggregation properties of carbon nanotubes at interfaces,”*Chem. Phys.*, vol. 281, pp. 455–63, 2002.194

[Tersoff. J.1994] J. Tersoff and R. S. Ruoff, “Structural properties of a carbon-nanotube crystal,” *Phys.Rev. Lett.*, vol. 73, no. 5, pp. 676–679, 1994.

[Thostenson. E. T. 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. S.P. 1921] S.P. Timoshenko, *Philos. Mag.* 41, 744 (1921).

[Tai N.H. 2008] , et al., “Experimental study and theoretical analysis on the mechanical properties of SWNTs/phenolic composites”, *Composites Part B: Engineering*, 39, (6), 926-932.

[V]

[Vivien L. 1999] L. Vivien, E. Anglaret, D. Riehl, F. Bacou, C. Journet, C. Goze, M. Andrieux, M. Brunet

[Vaccarini . L .1999]Vaccarini L., Goze C., Aznar R., Micholet V., Journet C., Bernier P. “Purification procedure of carbon nanotubes” *Synth. Metals* 103 (1999), 2492-2493.

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

[Vigolo B.2005], et al.,(“An experimental approach to the percolation of sticky nanotubes”, , 309, (5736), 4.

[W]

[Werder T.2001], “ Molecular Dynamics Simulation of Contact Angles of Water Droplets in Carbon Nanotubes”, *Nano Letters*, 1, (12), 697-702

[Wautelet .M.2003], et coll “ Les nanotechnologies”, Edition Dunod, Paris.

[Wildöer. J. W. G 1998] J. W. G. Wildöer, L. C. Venema, A. G. Rinzler, R. E. Smalley, C. Dekker, Electronic structure of atomically resolved carbon nanotubes *Nature (London)*, 391, 59-61 (1998).

[Wei. B.Q. 2001] B.Q.Wei, R.Vajtai, P.M.Ajayan, , *Applied Physics Letters*, 79, no. 8 (2001) 11721174

[Wong. M.2003] M.Wong, M. Paramsothy, X. J. Xu, Y. Ren, S. Li, and K. Liao, “Physical interactions at carbon nanotube-polymer interface,” *Polymer*, vol. 44, pp. 7757–64, 2003.

[Wang . X. 2006] . X. Wang, H. Cai, *Acta Mater.* 54 (2006) 2067.[Wei . C. Y 2006] C. Y.Wei,. *Applied Physics Letters* 2006, 88 (9).

[Weisbuch. C. 2008] C. WEISBUCH, *Nanotechnologies, EncyclopædiaUniversalis*, consulté en août 2008

[Weiss. P. 2010] P. Weiss, *La chimie des polymères*, 2010.

[Wildöer . J. W. G. 1998] Electronic structure of atomically resolved carbon nanotubes, J. W. G. Wildöer et al, L.C. Venema, A. G. Rinzler, R. E. Smalley, C. Dekker, *Nature*, 1 January 1998, 391, 59-61. soit 1,42 Å)

[Wu .Y. 2006] Y. Wu, X. Zhang, A.Y.T. Leung, W. Zhong, An energy-equivalent model on studying the mechanical properties of single-walled carbon nanotubes, *Thin-Walled Structures* 44 (2006) 667–676.

[X]

[Xu . J. M. 2001] J. M. Xu, Highly ordered carbon nanotubes arrays and IR detection, *Infrared Physics & Technology*, (2001), 42, 485-491.

[Y]

[Yakobson B. I. 1997], R. E. Smalley, *American Scientist*, 85, 324.

[Yang. Q. H.2003] Q. H. Yang, S. Bai, J. L. Sauvajol, and J. B. Bai, “Large diameter single-walled carbon nanotubes synthesized by cvd,” *Advanced Materials*, vol. 15, pp. 792–795, 2003.

[Young. T.1805] T. Young, “An essay on the cohesion of fluids,” *Phil. Trans. Roy. Soc.*, vol.

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

[Z]

- [Zhang 1998] Zhang, Investigation of buckling of double-walled carbon nanotubes embedded in an elastic medium using the energy method; *International Journal of Mechanical Sciences* 48 (2006)
- [Zhou. O .1994] O.Zhou, R.M.Fleming, D.W.Murphy, C.H.Chen, R.C.Haddon, A.P.Ramirez, S.H.Glarum.*Science*, 263:1744, 1994.
- [Zacharia. R.2004] R. Zacharia, Desorption of gases from graphitic and porous carbon surfaces. These de doctorat, Universit'e de Berlin, Allemagne, 2004.
- [Zhou. X.2001] X. Zhou, H. Chen, J. Zhou, and Z.-C. Ou-Yang, "The structure relaxation of carbon nanotube," *Physica B*, vol. 304, pp. 86–90, 2001.
- [Zhang.Y. 2005] Y. Zhang, Y. W. Tan, H. L. Stormer, P. Kim, *Nature*, 438 201 (2005).
- [Zhang .Q.2006] Q. Zhang, S. Rastogi, D. Chen, D. Lippits, P.J. Lemstra, *Carbon*, 2006, 44, 778-785.
- [Zhang.M.2005] Zhang Mei et al., *Science* 309, 1215-1219 ,2005
- [Zhou.D. 1993] D. Zhou, A General solution to vibrations of beams on variable Winkler elastic foundation. *Computers & Structures* 47 (1993), 83-90.
- [Zidour.M. 2012] M .Zidour, Etude du comportement mécanique des nanotubes en carbone entourés par une matrice polymère, *Option : Structures et matériaux*, 2012 .