

**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 DE GÉNIE CIVIL**

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

Spécialité : Génie Civil

Option : STRUCTURE.

Présenté par :

REBAH SADEK

MESSAOUDI ABDELDJABAR

*Sujet du mémoire*

**ETUDE DYNAMIQUE D'UNE PLAQUE SANDWICH  
COMPOSITE RENFORCEE PAR LE NANOTUBE DE  
CARBONE**

*Soutenu le ..... devant le jury composé de :*

Mr, H.BEKKI

Président

Mme, A.DRAOUI

Rapporteur

M, B.SERBAH

Examineur

M, Z.RENNAK

Examineur

PROMOTION : 2019/2020

# *Remerciements*

*Nous remercions avant tout Allah de nous avoir gardés en bonne santé afin de mener à bien ce projet de fin d'étude. Nous remercions également nos familles pour les sacrifices qu'elles ont faits pour que nous terminions nos études.*

*Nous exprimons toutes nos profondes reconnaissances à notre encadreur Mme Draoui qui nous a témoigné de sa confiance et de son aide et qui nous a aussi transmis sa passion pour la réalisation de ce travail.*

*Nous remercions aussi l'ensemble des enseignants de l'institut de génie civil qui ont contribué à notre formation.*

*Nous remercions également les membres des jurys pour l'effort qu'ils feront dans le but d'examiner ce modeste travail.*

*Nous remercions aussi tous nos amis pour leur aide, leur patience, leur compréhension et leur encouragement*

**SADEK & ABDELJABAR**

# Dédicaces

*Je dédie ce modeste travail :*

*A mes parents : source d'affectation de courage et d'inspiration qui ont autant sacrifié pour me voir atteindre ce jour.*

*A tous mes frères et mes soeurs*

*A toute la famille Rebah*

*A toute la promo 2020, et à tous mes amis sans exception.*

*A tous ceux que je porte dans mon cœur.*

**SADEK**

# Dédicaces

*Je dédie ce modeste travail :*

*A mes parents : source d'affectation de courage et d'inspiration qui ont autant sacrifié pour me voir atteindre ce jour.*

*A tous mes frères et mes soeurs*

*A toute la famille MESSAOUDI*

*A toute la promo 2020, et à tous mes amis sans exception.*

*A tous ceux que je porte dans mon cœur.*

**ABDELJABAR**

## Liste des symboles

$a$	Longueur de la plaque
$b$	Largeur de la plaque
$h$	Epaisseur de la plaque
$E_{11}^{cnt}, E_{22}^{cnt}$	Modules de YOUNG des nanotubes de carbone.
$E^p$	Modules de YOUNG du polymère.
$G_{12}^{cnt}$	Modules de cisaillement des nanotubes de carbone.
$G^p$	Modules de cisaillement de la polymère.
$V_{cnt}$	Fraction volumique des nanotubes de carbone.
$V_p$	Fraction volumique du la matrice.
$\eta$	L'efficacité des paramètres des nanotubes de carbone
$\vartheta$	Coefficient de poisson CNTRC
$\rho$	Masse volumique des CNTRC
$\rho^{cnt}$	Masse volumique des nanotubes
$\rho^p$	Masse volumique de la polymère.
$V_{cn}$	Fraction volumique efficace
$V_{cnt}^*$	Fraction volumique des CNTRC
$W_{cnt}$	Fraction massique de CNTs
$u(x, y, z)$	Composante de déplacement dans long de la direction x
$v(x, y, z)$	Composante de déplacement dans long de la direction y
$w(x, y, z)$	Composante de déplacement dans long de la direction z
$u, v$ et $w$	Composantes de déplacement
$\varepsilon_{xx}; \varepsilon_{yy}$	Déformation dans la direction x et y
$\gamma_{xy}$	Déformation de distorsion dans la direction x,y
$\sigma_{xx}, \sigma_{yy}$	Contrainte normale dans la direction x et y
$\tau_{xy}$	Contrainte tangentiel dans la direction x et y
$\theta$	Angle des fibres
$E_{ij}$	le module d'effectif de Young, le module de cisaillement et le
$G_{ij}$	Coefficient de Poisson de la couche le long des directions

$\vartheta_{ij}$	principales du Matériau respectivement
$\delta U$	Variation virtuelle de l'énergie de déformation totale
$\delta V$	Travail virtuel engendré par les forces extérieures
$\Pi$	L'énergie potentielle totale
$\sigma_{ij}$	Composantes du tenseur des contraintes initiales
$N$	Force normale
$\tilde{N}_{cr}$	Charge critique de flambage
$N_{\tilde{x}}, N_y$	Charge dans direction x et y
$M$	Moment fléchissant
$\{\sigma\}$	Tenseur de contrainte
$\{\varepsilon\}$	Tenseur de déformation
$[\bar{Q}]$	Matrice de rigidité réduite
$[\tilde{S}]$	Matrice de rigidité
i et j	Nombres naturels
$\partial$	Dérivée partielle
$\Delta$	Variation
$[\ ]$	Matrice
$\{ \}$	Vecteur colonne
$A_{ij}, B_{ij}, C_{ij}, D_{ij}$	<i>sont la rigidité de la plaque</i>
$\phi_x$ et $\phi_y$	Les rotations de la normale au plan moyen autour des axes x et y

# Liste des tableaux

## Chapitre II

**Tableau II.1 :** Principaux groupes fonctionnels intervenant en chimie macromoléculaire..3

**Tableau II.2 :** Les domaines d'application des polymères..... 11

## Chapitre IV

**Tableau IV.1:** Effet de la fraction volumique des NTC sur les flexions adimensionnelle ( $W$  du plaque sandwich carrée renforcée sous des charges uniformes..... **70**

**Tableau IV.2:** Comparaisons des fréquences adimensionnelles ( $\omega$ ) de plaque sandwich carrée renforcée sous des charges uniformes ( $V_{nt}^* = 0.17$ ) ..... **73**

# Liste des figures

## Chapitre I : Généralité sur les nano-charges ou nano-renforts

<b>Figure I.1 :</b> Les trois catégories de nano-charges : (a) une dimension, (b) deux dimensions et(c)trois dimensions [Hua.H 2010].....	7
<b>Figure I.2 :</b> Formes allotropiques du carbone.....	10
<b>Figure I.3 :</b> Représentation de la structure atomique du graphite.....	10
<b>Figure I.4 :</b> la structure du diamant.....	11
<b>Figure I.5 :</b> Représentation schématique des différentes formes allotropiques du carbone. structure d'un ballon de football C60 (b) C 70 (c) La@C 82 constitue la présence d'un métal dans la cage de carbone (d) nanotube de carbone mono-feuillet (e) nanotube de carbone multi-feuillets	11
<b>Figure I.6 :</b> Enroulement d'une feuille de graphène.....	12
<b>Figure I.7 :</b> Diagrammes schématiques d'un nanotube de carbone à paroi unique (SWCNT) et d'un nanotube de carbone à parois multiples (MWCNT).....	14
<b>Figure I.8 :</b> Une feuille de graphène laminée montrant la formation de différents types de nanotube de carbone à paroi simple.....	15
<b>Figure 1.9 :</b> MWNT vu en HRTEM .....	16
<b>Figure I.10 :</b> Configuration de décharge d'arc de plasma .....	20
<b>Figure I.11 :</b> Configuration d'ablation laser .....	21
<b>Figure I.12 :</b> Installation de dépôt chimique en phase vapeur; (a) mode de base et le mode de croissance b. Modes de croissance pour le mode de croissance CVD de pointe.....	23

## Chapitre II : Le polymère à base des nanotubes de carbone

<b>Figure II.1 :</b> Modèle schématique de la synthèse d'un polymère [CERCLÉ.C 2009] .....	2
<b>Figure II.2 :</b> Représentation de la chaîne d'un polymère linéaire .....	5
<b>Figure II.3 :</b> Représentation schématique d'un polymère Bidimensionnel, ici le Carbone graphite .....	5
<b>Figure II.4 :</b> Représentation schématique d'un polymère tridimensionnel .....	6
<b>Figure II.5 :</b> Représentation schématique d'un polymère thermoplastique .....	6
<b>Figure II.6 :</b> Thermodurcissable.....	7
<b>Figure II.7 :</b> Élastomères .....	8
<b>Figure II.8 :</b> Types de matrice .....	13



<b>Figure II.9</b> : Classification des nano-composites polymères selon le type de la nano-charge renforçant .....	14
<b>Figure II.10</b> : Représentation schématique du procédé polymérisation in situ.....	16
<b>Figure II.11</b> : Représentation schématique d'une extrudeuse à double vis pour le mélange en phase fondue de NTC avec des matrices thermoplastiques.....	16
<b>Figure 12.</b> : Représentation schématique de la méthode de traitement de mélange en solution ....	17

### Chapitre III : L'hypothèse de calcul

<b>Figure III.1</b> : composite une plaque de sandwich.....	2
<b>Figure III.2</b> : Cinématique de Love-Kirchho Le champ.....	4
<b>Figure III.3</b> : Illustration de la plaque de REISSNER-MINDLIN .....	5
<b>Figure III.4</b> : Description de la déformation d'une plaque selon les théories : classique (CLPT, FSDT, HSDT).....	6
<b>Figure III.6</b> Géométries de la plaque sandwich renforcée en âme .....	8
<b>Figure III.7</b> : Géométries des plaques sandwich renforcée en peaux .....	8

### Chapitre IV : Résultats et discussions

<b>Figure IV.1</b> : Effet du rapport géométrique (a/h) sur la flexion adimensionnelle ( $w$ ) de plaque sandwich carrée renforcée soumise à une charge uniforme ( $V_{crit}^* = 0.11$ ).....	71
<b>Figure IV.2</b> : Effet du rapport géométrique (a/h) sur la flexion adimensionnelle ( $w$ ) de plaque sandwich carrée renforcée soumise à une charge uniforme ( $V_{crit}^* = 0.17$ ).....	71
<b>Figure IV.3</b> : Première, deuxième et troisième fréquences adimensionnelles de la plaque sandwich carrée à âme renforcée soumise à une charge uniforme ( $V^* = 0.17$ ). .....	74
<b>Figure IV.4</b> : Première, deuxième et troisième fréquences adimensionnelles d'une plaque sandwich carrée a des peaux renforcées sous charge uniforme ( $V_{crit}^* = 0.17$ ). .....	75

---

# SOMMAIRE

Résume.....	i
Sommaire.....	iv
Liste des figures.....	vii
Liste des tableaux.....	ix
Liste des symboles .....	x
Introduction général .....	01
<b><i>Chapitre I : Généralité sur les nano-charges ou nano-renforts</i></b>	
I.1 Introduction.....	04
I.2 Les nano charges.....	04
I.2.1 Classification des nano-charges ou nano-renforts.....	04
1.2.1.1 Classification selon leurs familles.....	05
I.2.1.1.1 Les charges organiques.....	05
I.2.1.1.2 Les charges minérales.....	05
I.2.1.1.3 Les charges métalliques.....	06
I.2.1.2 Classification des nano-charges selon leur géométrie.....	07
I.2.1.2.1 Nano-charges à une dimension nanométrique.....	07
I.2.1.2.2 Nano-charges à deux dimensions nanométriques.....	08
I.2.1.2.3 Nano-charges à trois dimensions nanométriques.....	08
I.2.1.3 Classification selon leurs aspects.....	08
I.2.1.3.1 Les charges particulières renforçantes.....	08
I.2.1.3.2 Les charges particulières inertes.....	08
I.2.1.3.3 Les fibres qui peuvent être minérales ou organiques.....	08
I.3 Le carbone.....	08
I.3.1 Structure électronique.....	09
I.3.2 Formes du carbone.....	09
I.3.2.1 Le graphite.....	10
I.3.2.2 Le diamant.....	11
I.3.2.3 Les fullerènes.....	11
I.4 Nanotube de carbone.....	12
I.4.1 Découverte des nanotubes de carbone.....	12
I.4.2 Structure des nanotubes de carbone.....	14

---

I.4.2.1	Nanotubes de carbones mono-feuillets.....	14
I.4.2.1.1	Enroulement des nanotubes de carbone .....	14
I.4.2.1.2	Extrémités des nanotubes de carbone .....	15
I.4.2.2	Nanotubes de carbone multi-feuillets .....	16
I.4.2.2.1	Défauts des nanotubes de carbone .....	16
I.4.3	Propriétés des nanotubes de carbone .....	17
I.4.3.1	Propriétés mécaniques .....	17
I.4.3.2	Propriétés électriques.....	18
I.4.3.3	Propriétés chimiques.....	18
I.4.3.4	Propriétés physiques .....	19
I.4.3.5	Propriétés optiques.....	19
I.4.4	Synthèse des nanotubes de carbone .....	19
I.4.4.1	Méthodes à haute température .....	19
I.4.4.1.1	Ablation par arc électrique .....	19
I.4.4.1.2	Ablation par laser.....	20
I.4.4.1.3	Possibilités et limites des procédés dits « haute température » .....	21
I.4.4.2	Procédés à température modérée.....	22
I.4.4.2.1	Méthode par dépôt chimique en phase vapeur (CVD).....	22
I.4.4.2.2	La PECVD – une méthode CVD particulière.....	23
I.4.5	Les méthodes de purification du nanotube de carbone .....	23
I.4.5.1	Les méthodes chimiques de purification .....	23
I.4.5.2	Méthodes physiques de purification.....	24
I.4.5.3	Purification a plusieurs étapes.....	24
I.4.6	Applications des nanotubes de carbone .....	25
I.4.6.1	Application au Génie Civil .....	25
I.4.6.2	Autre application.....	26
I.4.7	Toxicité des nanotubes de carbone.....	27
I.4.8	État actuel de la technologie et les producteurs sur le marché.....	27
I.5	Conclusion.....	29

## **Chapitre II : Le polymère à base des nanotubes de carbone**

II.1	Introduction .....	32
II.2	Généralités sur les polymères .....	32
II.2.1	Structure des polymères.....	33

---

II.2.2 Classification des polymères.....	34
II.2.2.1 Selon leur nature chimique.....	34
II.2.2.2 Selon leur origine.....	35
II.2.2.2.1 Polymères naturels.....	35
II.2.2.2.1 Polymères artificielles.....	35
II.2.2.2.3 Polymères synthétiques.....	35
II.2.2.3 Selon leurs structures des chaînes (dimensionnalité).....	35
II.2.2.3.1 Celle des polymères linéaires (ou monodimensionnels).....	35
II.2.2.3.2 Celle des polymères bidimensionnels.....	36
II.2.2.3.3 Celle des polymères tridimensionnels.....	36
II.2.2.4 Selon leur comportement thermique.....	37
II.2.2.4.1 Polymères thermoplastiques.....	37
II.2.2.4.2 Les polymères thermodurcissables.....	38
II.2.2.4.3 Les élastomères.....	38
II.2.2.4.4 Les polymères thermostables.....	39
II.2.2.5 Selon les usages technologiques.....	39
II.2.2.6 Selon l'importance économique.....	40
II.2.2.6.1 Les polymères de grande diffusion.....	40
II.2.2.6.2 Les polymères à hautes performances.....	40
II.2.2.6.3 Les polymères techniques.....	40
II.2.3 Propriétés des polymères.....	40
II.2.3.1 Les Propriétés physiques.....	40
II.2.3.1.1 La masse volumique.....	40
II.2.3.1 Les Propriétés thermique.....	40
II.2.3.2 Applications des polymères.....	41
II.3 Les matériaux composites.....	43
II.3.1 Matrice.....	44
II.4 Matériaux nano-composites.....	44
II.4.1 Nano-composites à matrice céramique.....	44
II.4.2 Nano-composites à matrice polymère.....	45
II.4.3 Nano-composite polymère/Nanotube de carbone.....	45
II.4.3.1 Préparation des Nano-composites.....	46
II.4.3.1.1 Polymérisation in situ.....	46

II.4.3.1.2	Voie fondue .....	47
II.4.3.1.3	Mélange en solution .....	47
II.4.4	Alignement des nanotubes de carbone dans les nano-composites .....	48
II.4.4.1	Propriétés des nano-composites CNT / polymère.....	49
II.4.4.1.1	Propriétés mécaniques des nano-composites CNT / polymère .....	49
II.4.4.1.2	Propriétés électriques des nano composites CNT / polymère .....	50
II.4.4.2	Propriétés thermiques .....	52
II.4.4.2.1	Autre propriétés .....	52
II.4.4.2.1.1	Verrouillage micromécanique .....	52
II.4.4.2.1.2	Liaison chimique entre la charge et la matrice.....	53
II.4.4.2.1.3	Faible liaison de van der Waals entre la charge et la matrice.....	53
II.4.4.3	Application de nano composites NTC / polymère .....	53
II.4.5	Marchés.....	54
II.5	Conclusion.....	55

### **Chapitre III : Les hypothèse de calcul**

III.1	Introduction .....	57
III.2	Description des plaques .....	57
III.3	Les Sandwichs .....	58
III.4	Les hypothèses fondamentales de la théorie des poutres et des plaques.....	58
III.4.1	La théorie classique des plaques minces de Love-Kirchhoff (Classical Laminated Plate Theory CLPT).....	59
III.4.2	La théorie de déformation en cisaillement du premier ordre (First Order Shear Déformation Théory FSDT).....	60
III.4.3	La théorie de déformation en cisaillement d'ordre élevé (Higher Order Shear Deformation Theory HSDT) .....	61
III.5	Configuration géométrique et propriétés de la plaque sandwich renforcée .....	64
III.6	Équations de mouvement .....	67
III.7	Conclusion.....	73

### **Chapitre IV : Résultats et discussions**

IV.1	Introduction.....	75
IV.2	Résultats et discussions.....	75
IV.3	Conclusions.....	82

---

Conclusion générale .....	84
Bibliographie.....	86

# ملخص

في هذه الدراسة، تم تحليل ديناميكيات الألواح المركبة المقواة بالأنابيب النانوية الكربونية على أساس نظرية تشوه القص من الدرجة الأولى (FSDT). يتم أخذ نوعين من ألواح الساندويتش، وهما الساندويتش ذات اللب المتجانس والجلد المقوى والشطيرة ذات الجلد المتجانس واللب المقوى. يتم تعزيز كلا النوعين من الألواح بأنابيب نانوية كربونية أحادية الجدار بنوعين من توزيعات مواد التعزيز المحاذية لمحور واحد والتي تكون موحدة (UD-CNT) ومتدرجة وظيفياً (FG-CNT).

يتم اشتقاق المعادلات التحليلية والحصول على الحلول الدقيقة لتحليلات الانحناء والاهتزاز لهذه الصفائح. يتم التحقق من صحة النماذج الرياضية المقدمة والحلول الحالية عددياً بالمقارنة مع بعض النتائج المتوفرة في الأدبيات. تمت دراسة ومناقشة تأثير المعلمات المختلفة لألواح الساندويتش المقواة، مثل نسب الطول وكسر الحجم وأنواع التقوية وسمك اللوح على تحليلات الاهتزاز لألواح الساندويتش المركبة المقواة بالأنابيب النانوية الكربونية.

**الكلمات المفتاحية:** الأنابيب النانوية؛ سلاله القص التردد؛ ساندويتش.

## RÉSUMÉ

Dans la présente étude, dynamique des plaques sandwichs composites renforcées par des nanotubes de carbone a été analysé sur la base de la théorie de déformation de premier ordre par cisaillement des plaques (FSDT). Deux types des plaques en sandwich, à savoir le sandwich à âme homogène et peaux renforcés et le sandwich à peaux homogènes et âme renforcée sont pris en compte. Les deux types de la plaque sont renforcés par des nanotubes de carbone à paroi simple avec deux types de distributions de matériau de renforcement aligné de manière uni-axiale qui sont uniformément (UD-CNT) et fonctionnellement graduées (FG-CNT).

Les équations analytiques sont dérivées et les solutions exactes pour les analyses de flexion et de vibration des plaques de ce type sont obtenues. Les modèles mathématiques fournis et les solutions actuelles sont validés numériquement par comparaison avec certains résultats disponibles dans la littérature. Influence de divers paramètres des plaques sandwich renforcées, tels que les rapports de longueur, la fraction volumique, les types de renforcement et l'épaisseur de la plaque sur les analyses de vibration des plaques sandwichs composées renforcées avec des nanotubes de carbone sont étudiés et discutés.

**Mots - clés :** nanotubes ; déformation par cisaillement ; la fréquence ; sandwich.



## **ABSTRACT**

Based on the first order shear deformation plate theory (FSDT) in the present study, dynamic behavior of carbon nanotube-reinforced composite sandwich plates has been analysed. Two types of sandwich plates, namely, the sandwich with face sheet reinforced and homogeneous core and the sandwich with homogeneous face sheet and reinforced core are considered. The face sheet or core plates are reinforced by single-walled carbon nanotubes with two types of distributions of uniaxially aligned reinforcement material which uniformly (UD-CNT) and functionally graded (FG-CNT).

The analytical equations are derived and the exact solutions for bending and vibration analyses of such type's plates are obtained. The mathematical models provided and the present solutions are numerically validated by comparison with some available results in the literature. Influence of Various parameters of reinforced sandwich plates such as aspect ratios, volume fraction, types of reinforcement and plate thickness on the bending and vibration analyses of carbon nanotube-reinforced composite sandwich plates are studied and discussed.

**Keywords:** nanotubes; shear deformation; frequency; sandwich.

# INTRODUCTION GENERALE

## INTRODUCTION GENERAL :

La recherche de performances technique des matériaux spécifiques au besoin technologique a motivé les concepteurs pour rechercher des solutions scientifiques pouvant relever les défis imposés par les problèmes rencontrés en régime statiques et dynamiques. Pour cela, ils ont développé des matériaux renforcés à hétérogénéité particulières appelées matériaux composites. La croissance rapide d'applications des matériaux composites au cours de ces dernières années a fait naître beaucoup d'optimisme. Donc, les structures composites occupent actuellement une place considérable dans tous les secteurs industriels tels que, l'industrie aéronautique et aérospatiale, le transport terrestre et maritime, les articles et matériel de sport. Dans le domaine militaire, les constructions composites ont évolué comme l'une des composantes structurelles de base pour les composants porteurs d'hélicoptères et d'avions avancés. Dans ce contexte, on peut dire que la solution composite attire de plus en plus l'attention des opérateurs économique et industriel par le fait qu'elle permet de réaliser une bonne conception des structures porteuse caractérisée par une robustesse alliée à une légèreté économique, permettant ainsi d'augmenter la charge utile de service tout en réalisant une économie de carburant.

Le comportement dynamique est un paramètre important qui doit être pris en compte lors de la conception de structures. Dans ce contexte, la détermination des paramètres modaux, tels que, les fréquences propres et les modes de résonance, ainsi les amortissements modaux associés, permettent de localiser les problèmes liés aux vibrations aux différents types de chargement dynamique et de vérifier les solutions apportées par les méthodes de calcul approchées pour le contrôle de ces problèmes.

Plusieurs attachements aux structures composites sont souvent rencontrés dans les applications d'ingénierie. Telle que l'industrie l'aérospatiale, aéronautique et plus récemment dans les industries du transport. Ces pièces jointes affectent les réponses dynamiques des structures principales. Malgré ça, nombreux travaux ont été développés pour évaluer le comportement dynamique des composites stratifié et sandwich. Néanmoins, les effets de la masse attachée sur le comportement dynamique des composites dans les littératures sont très limités. Donc, l'objectif du présent travail est de remplir cette lacune par l'étude des effets de la masse attachée aux composites stratifiés et sandwich, en utilisant des approches expérimentales et numériques par la méthode des éléments finis. En conséquence, le présent travail est consacré à l'étude vibratoire des matériaux composites sandwichs, composite renforcée par le nanotube de carbone.

Le mémoire est divisée en quatre chapitres : Le premier chapitre portera une synthèse bibliographique sur les nanotubes de carbone. Le deuxième chapitre présentera une description générale sur les matériaux nano composites.

Le troisième chapitre regroupera les différentes théories des poutres tout en donnant les hypothèses de chaque théorie et en montrant les différences entre ces dernières et il décrira aussi d'une façon générale les fondations élastiques.

Le quatrième chapitre présentera les résultats numériques obtenus. Ils seront comparés avec d'autres résultats déjà obtenus par d'autres auteurs.

A la fin de ce manuscrit, la conclusion rappellera les résultats les plus marquants de ce travail et proposera des perspectives envisagées pour des futurs travaux.

**CHAPITRE I :**  
*GENERALITE SUR LES NANO-  
CHARGES OU NANO-  
RENFORTS*

**I1 Introduction :**

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

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

Dans notre cas, nous allons utiliser les CNT scomme renforts dans une matrice polymère. On parlera donc de nano-composites à base de nanotube de carbone.

**I2 Les nano charges :**

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

**I.2.1 Classification des nano-charges ou nano-renforts :**

L'incorporation d'une charge au sein d'une matrice permet d'agir sur plusieurs propriétés du matériau composite formé [ABDOULAY.S 2008] :

- propriétés physico-chimiques (résistances aux produits acido-basiques...),
- propriétés mécaniques (résistances aux chocs, à la compression, aux cisaillements...),
- propriétés électriques (amélioration de la conductivité ou de la résistance)
- facilité de mise en œuvre,

- réduction du coût...

### **I.2.1.1 Classification selon leurs familles :**

Les renforts sont répartis en trois familles qui sont [ABDOULAY.S 2008]:

Les charges organiques :

#### **I.2.1.1.1 Les charges organiques**

##### **a) Naturelles végétales**

Parmi ces charges, on spécifie les suivantes : Charges cellulosiques, utilisées en tant que charges pour le renforcement des polymères. Les avantages de ces matières cellulosiques sont leur coût peu élevé et leur faible densité

- Farine de bois : Une des charges les plus courantes et les moins coûteuses, elle s'emploie surtout pour les phéno- et les aminoplastiques. Le type de bois utilisé est très important, les meilleures charges en farine de bois s'obtenant avec des bois tendres tels que le bois de pin ou de sapin. Cette charge donne des pièces moulées assez résistantes, dotés d'une bonne résistance à l'humidité

- Flocon de coton : C'est une fibre courte de coton qui est peu utilisée pour le tissage en raison de sa longueur relativement petite. Elle améliore la résistance au choc des pièces moulées et diminue leur retrait au moulage. Elle est plus chère toutefois que la farine de bois. Farines d'écorces de fruits et de noyaux de fruits : Elles sont utilisées dans les matières thermoplastiques (Polypropylène PP, Polyéthylène haute densité PEHD, Copolymère Acrylonitrile-Butadiène-Styrène ABS) à un taux d'incorporation compris entre 9 et 23 %, ainsi que dans les résines phénoliques. [Miles1968]

##### **b) Synthétiques :**

On constate souvent une amélioration des caractéristiques des résines contenant des charges synthétiques sous forme de poudres de polymères par exemple, les caractéristiques de surface des résines polyesters renforcées sont améliorées par l'addition des matières thermoplastiques finement divisées, telles que le polyéthylène à un taux compris entre 1 et 2%. Le Polystyrène et les résines phénoliques incorporées dans le poly (Styrène butadiène), ont aussi introduit une augmentation du module d'élasticité à une température élevée. [Miles1968].

#### **I.2.1.1.2 Les charges minérale :**

Ces charges sont ajoutées aux résines thermoplastiques et thermodurcissables pour des raisons économiques. Elles modifient favorablement certaines propriétés telles que, la

rigidité et la transformabilité, dans cette classe, on trouve les craies et les carbonates, les silices, les talcs et les argiles comme exemple le kaolin et le mica, ces charges offrent certains avantages par rapport aux charges organiques mais les deux types de charges sont, à plusieurs points de vue, complémentaires l'un de l'autre. Les principaux avantages des charges inorganiques par rapport aux charges organiques résident en ce qu'elles confèrent une plus grande résistance à la chaleur, à l'eau et à l'électricité. Elles possèdent également une meilleure stabilité dimensionnelle et, donc, plus d'autres avantages selon le type de la charge utilisée et l'application choisie. [Naudin1996]

Et selon les applications et le renforcement souhaités, on peut citer deux différents types de charges:

- ✓ **Charges inertes ou faiblement renforçantes** : Des charges inorganiques de type ZnO, mica, craie naturelle, talc, CaCO<sub>3</sub> précipité et différents types de la silice naturelle, ces dernières ont été utilisées en premier lieu dans les caoutchoucs naturels pour obtenir des couleurs claires et pour diminuer le prix des produits finis, ces charges ont été satisfaisante jusqu'au début des années 1940, du fait qu'à cette époque l'industrie des caoutchoucs n'utilisaient que les charges naturelles.
- ✓ **Charges renforçantes** : L'introduction des caoutchoucs synthétiques au début des années 1950 et leur utilisation croissante ont nécessité le développement et la production des charges inorganiques renforçantes (noir de carbone, les silices de synthèses). [Zoukrami2009]

Ce type de charges servent à améliorer certaines propriétés de ce matériau telles que le module d'élasticité (ou module d'Young) et de cisaillement, la résistance à la rupture, la résistance au choc, la dureté et la résistance à l'abrasion. Elles peuvent être utilisées pour modifier les propriétés électriques ou également diminuer la perméabilité aux gaz et aux liquides. [Bénard2013]

#### **I.2.1.1.3 Les charges métalliques :**

Les poudres métalliques (argent, nickel, cuivre, aluminium) généralement utilisés pour améliorer les caractéristiques de conductivité de composites. Elles présentent un faible facteur de forme et donc nécessitent de grandes concentrations pour obtenir un réseau conducteur. Les composites contenant des particules métalliques dans leur composition, sont élaborés dans l'objectif d'obtenir un niveau de conductivité maximal. Les charges métalliques



possèdent un coefficient de dilatation thermique élevé et s'oxydent facilement, du fait, de leur énergie de surface très élevée. Ces charges vieillissent donc très mal dans un environnement oxydant, elles présentent une densité très grande comparativement avec la poudre de noir de carbone et un coût économique très élevé, ce sont les raisons qui restreignent leurs utilisations. [Hassar2013]

Les charges métalliques possèdent un coefficient de dilatation thermique élevé et s'oxydent facilement, du fait, de leur énergie de surface très élevée. Ces charges vieillissent donc très mal dans un environnement oxydant, elles présentent une densité très grande comparativement avec la poudre de noir de carbone et un coût économique très élevé, ce sont les raisons qui restreignent leurs utilisations. [Hassar2013]

### I.2.1.2 Classification des nano-charges selon leur géométrie :

Les nano charges sont des particules ayant au moins une de leurs dimensions inférieures à 100 nm, elles peuvent être classées en trois catégories en fonction de leur géométrie (Figure I.1)

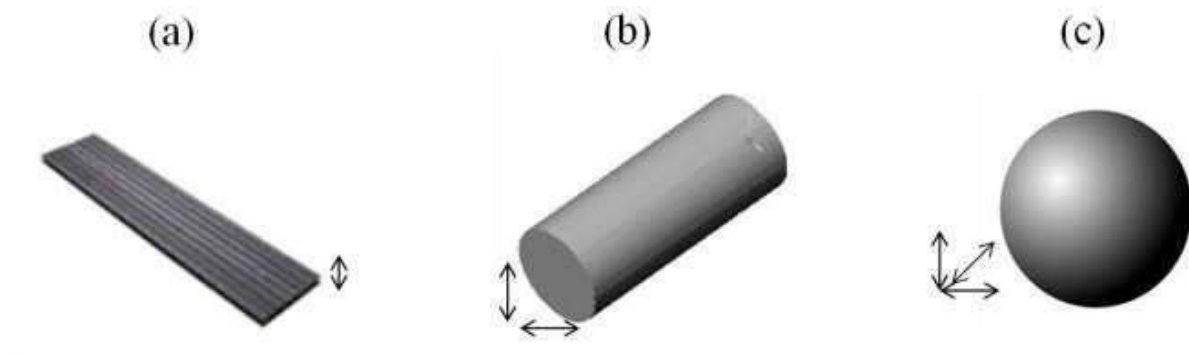


Figure I.1 : Les trois catégories de nano-charges : (a) une dimension, (b) deux dimensions et (c) trois dimensions [Hua.H 2010].

#### I.2.1.2.1 Nano-charges à une dimension nanométrique (plaques/lamelles/feuilletts) (Figure. I.1a):

Dans ce cas, une des dimensions est de l'ordre du nanomètre; ces charges se présentent sous forme de plan d'épaisseur de l'ordre du nanomètre, de dimensions latérales allant de quelques dizaines à plusieurs centaines de nanomètres et d'un facteur de forme (longueur/largeur) au moins égal à 25. Ces charges lamellaires peuvent être aussi bien des argiles naturelles (montmorillonite) ou synthétiques (laponite) que des phosphates de

métaux de transition (phosphate de zirconium).

Les argiles sont généralement utilisées à des taux inférieurs à 10% en masse en raison de l'augmentation importante de la viscosité avec le taux de la charge élevé [LASMI.S 2014].

**I.2.1.2.2 Nano-charges à deux dimensions nanométriques (nanotubes et nano-fibres) (Figure. I.1b) :**

Les deux dimensions de la nanocharge sont de l'ordre du nanomètre et la troisième est largement plus grande ( $> 100$  nm), formant ainsi une structure fibrillaire telle que celle des nanotubes de carbone ou des whiskers de cellulose. Le facteur de forme (longueur/diamètre) est d'au moins 100. De tels nanocharges conduisent à des matériaux ayant des propriétés exceptionnelles, en particulier en matière de rigidité.

**I.2.1.2.3 Nano-charges à trois dimensions nanométriques (nanoparticules sphériques) (Figure. I.1c) :**

Les trois dimensions de la nanocharge sont de l'ordre du nanomètre. Il s'agit de nanoparticules isodimensionnelles (nanoparticules sphériques telles que la silice). [Miles1968] Pour améliorer les propriétés mécaniques et barrière, des nanocharges fortement anisotropes sont préférées (structures lamellaires). Par contre, une structure fibrillaire favorisera plutôt la rigidité. Du fait de leur très petite taille, certaines nanocharges sphériques augmentent la rigidité du composite tout en conservant la transparence de la matrice. [Naudin1996]

### **I.2.1.3 Classification selon leurs aspects:**

On peut également les classer selon leurs aspects. On distingue ainsi [ABDOULAY.S 2008] :

#### **I.2.1.3.1 Les charges particulières renforçantes :**

Dont certaines peuvent permettre de modifier la masse volumique du composite, ses propriétés électriques, mécaniques et physico- chimiques. Elles sont généralement de petites tailles et peuvent être sphériques, en paillettes, ...

**I.2.1.3.2 Les charges particulières inertes** qui, de par leur faible coût, réduisent le prix du composite. Ce sont essentiellement des minéraux comme le carbonate de calcium, la craie, la silice ou le kaolin. Ce type de charge peut éventuellement augmenter la dureté et la résistance à la rupture du composite,

**I.2.1.3.3 Les fibres qui peuvent être minérales (verre, carbone, céramique) ou organiques :** et conférer au composite un module de Young, une résistance à la rupture ou une conductivité électrique élevés.

## **I.3 Le carbone :**

Le carbone est un élément très peu abondant dans l'écorce terrestre, ou il est classé 19ème (0,2% en masse). Il doit son importance au fait qu'il forme à lui seul plus de composés que tous les éléments réunis car il peut se lier à d'autres atomes de carbone pour former des chaînes et des cycles complexes. Les composés du carbone sont innombrables, ce qui a conduit les chimistes à créer un domaine particulier pour les étudier : la Chimie Organique. Le carbone est un élément absolument nécessaire à l'existence des êtres vivants (échange constant de carbone (CO<sub>2</sub>) avec leur milieu extérieur, composé de l'ADN) et à la synthèse de très nombreuses molécules dans l'industrie chimique. Dans la classification de Mendeleïev, il se trouve sur la deuxième ligne, en sixième colonne, et porte le numéro atomique  $Z = 6$ . Sa configuration électronique est donc  $1s^2 2s^2 2p^2$ . Ceci implique que 4 électrons non appariés peuvent créer des liaisons : le carbone est tétravalent. Sa masse molaire est de 12,0107g/mol.

Dans la nature, le carbone existe sous trois formes allotropiques : amorphe (suie), graphite et diamant. Les scientifiques ont cependant réussi à créer de nouveaux types de carbone, les fullerènes et les nanotubes, dont les propriétés diffèrent de celles du carbone naturel. Nous allons donc ici étudier en détails cet élément et ses différentes formes.

### **I.3.1 Structure électronique :**

Le carbone possédant six électrons adopte une configuration électronique à l'état fondamental  $1s^2 2s^2 2p^2$ . Il possède quatre électrons sur sa couche de valence, ce qui lui permet de former quatre liaisons covalentes, dont des liaisons de type (première liaison avec un atome) ou de type (seconde ou troisième liaison). Les liaisons de type sont toujours accompagnées d'une liaison de type. Le recouvrement des fonctions électroniques dans une liaison est plus faible. Ces liaisons sont donc moins « solides ».

### **I.3.2 Formes du carbone :**

Huit formes du carbone : diamant, graphite lonsdaléite, buckminster fullerène et deux autres fullerènes, amorphe, et nanotube de carbone.

Le diamant et le graphite sont les deux formes allotropiques les plus répandues du carbone, elles diffèrent par leur aspect et leurs propriétés. Cette différence est due à leur structure.

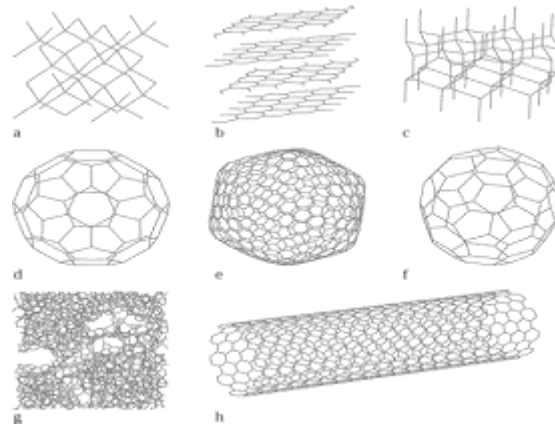


Figure I.2 : Formes allotropiques du carbone

Nous distinguons trois formes allotropiques du carbone : le graphite, le diamant et les fullerènes.

### I.3.2.1 Le graphite :

Le graphite présente une structure lamellaire constituée d'un empilement de feuillets. Chaque feuillet, ou plan de graphène, est constitué d'atomes de carbone en état d'hybridation  $sp^2$ , formant un réseau hexagonal de paramètre de maille 0,243 nm, la longueur de la liaison C-C étant de 0,142 nm. Il existe deux façons d'empiler les plans de graphène sur eux-mêmes, résultant en deux formes cristallines différentes de graphite. La forme cristalline stable est le graphite hexagonal [Maali2006]. Les plans de graphène sont empilés, comme sur la figure 2.1. La distance inter-feuillets est de 0,335 nm. L'autre forme cristalline possible est le graphite rhomboédrique, phase métastable du graphite hexagonal. Les plans de graphène sont ici aussi empilés, mais chaque plan est décalé d'une longueur de liaison par rapport au plan précédent. La distance inter-feuillets est également de 0,335 nm. Le graphite se rencontre rarement sous la forme d'un monocristal, bien que la croissance de monocristaux macroscopiques soit possible. Le graphite courant, celui des mines de crayon, est un polycristal, constitué de cristallites de graphite hexagonal orientés aléatoirement.

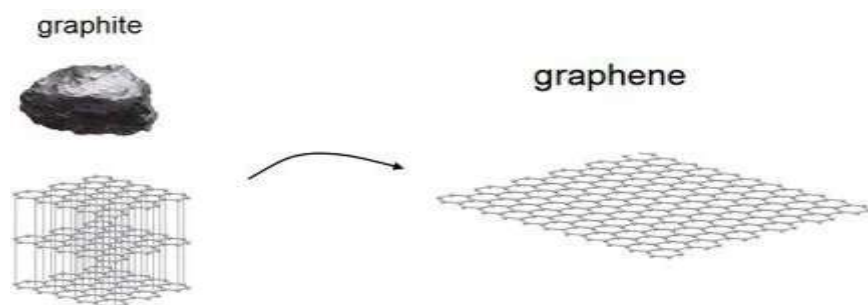


Figure I.3 : Représentation de la structure atomique du graphite

### I.3.2.2 Le diamant :

Possède une structure cubique à faces centrées avec la moitié des sites tétraédriques occupés (Figure I.4). Chaque atome est lié à quatre autres atomes de carbone par des liaisons hybridées  $sp^3$  formant ainsi des tétraèdres réguliers. Ainsi, contrairement au cas du graphite, tous les électrons de valence sont impliqués dans les liaisons covalentes. C'est cette structure rigide qui fait du diamant le minéral naturel le plus dur qui soit [GARRIDO.E 2012].

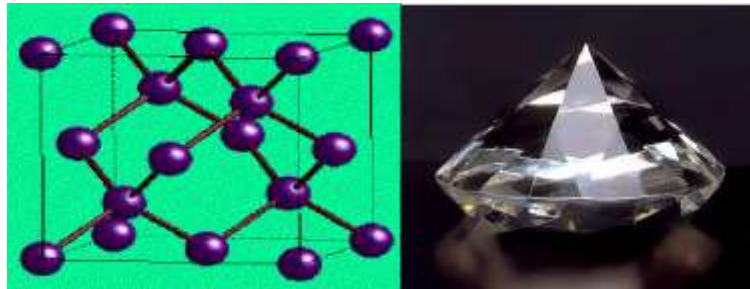


Figure I.4 : la structure du diamant

### I.3.2.3 Les fullerènes :

Un fullerène est une molécule composée de carbone pouvant prendre une forme sphérique, ellipsoïdale, d'un tube (appelé nanotube) ou d'un anneau. Les fullerènes sont similaires au graphite, et sont composés de feuilles d'anneaux hexagonaux liés, mais contenant des anneaux pentagonaux et parfois heptagonaux, ce qui empêche la feuille d'être plate. Le premier fullerène découvert, le  $C_{60}$  est composé de 12 pentagones et de 20 hexagones, chaque sommet correspondant à un atome de carbone et chaque côté à une liaison covalente. Il a une structure identique au dôme géodésique. Pour cette raison, il est appelé « buckminsterfullerène », en l'honneur de Buckminster Fuller qui a conçu le dôme géodésique, ou « footballène » [RIZK.S 2009].

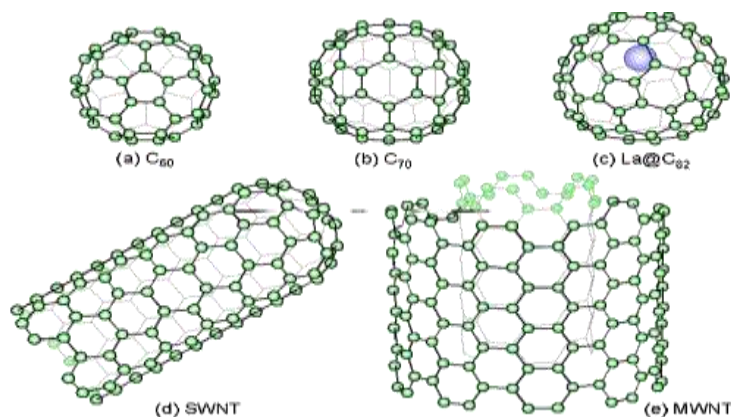


Figure I.5 : Représentation schématique des différentes formes allotropiques du carbone. (a) structure d'un ballon de football C60 (b) C 70 (c) La@C 82 constitue la présence d'un métal dans la cage de carbone (d) nanotube de carbone mono-feuillet (e) nanotube de carbone multi-feuillets

#### I.4 Nanotube de carbone :

Les nanotubes de carbone sont une forme allotropique du carbone appartenant à la famille des fullerènes [David R 2009]. Ils sont composés d'un ou plusieurs feuillets d'atomes de carbone enroulés sur eux-mêmes formant un tube. Le tube peut être fermé ou non à ses extrémités par une demi-sphère. On distingue les nanotubes de carbone simple-feuillet (SWNT ou SWCNT, pour Single-Walled (Carbon) Nanotubes) et multi-feuillets (MWNT ou MWCNT, pour Multi-Walled (Carbon) Nanotubes). L'étude des conditions de synthèse des fullerènes C60 par Iijima en 1991 conduit à la découverte des nanotubes de carbone [AUBRY.C 2009], définis comme un enroulement de feuilles de graphène sur elles-mêmes (Figure I.6). Un nanotube monofeuillet (SWNT) consiste en l'enroulement d'une seule feuille de graphène.

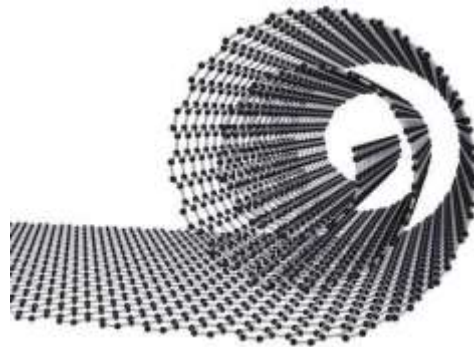


Figure I.6 Enroulement d'une feuille de graphène

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

##### I.4.1 Découverte des nanotubes de carbone :

En 2006, un éditorial de Marc Monthieux et Vladimir Kuznetsov du journal Carbon a décrit l'intéressante et pourtant méconnue origine des nanotubes de carbone. Une très grande partie des revues de toute nature attribuent, à tort, la découverte de tubes nanométriques composés de feuillets de graphite à Sumio Iijima (NEC) en 1991 [BEATRIZ.C 2008]. En effet, dès la découverte du feu il y a environ 500 000 ans, il s'en produisait déjà (en infime quantité) dans la suie des foyers, où, fractionnées sous l'effet de la chaleur, les molécules de carbone voient leurs atomes se recombinaient d'innombrables façons, donnant naissance tantôt à de minuscules gouttes amorphes, tantôt à des nanostructures géodésiques [Haynes.W 2011].

La première observation réelle de nanotubes semble dater de 1952, année où Radushkevich et Lukyanovich ont publié des images claires de tubes de carbone d'environ cinquante nanomètres de diamètre dans le Journal of Physical Chemistry [CHUNG.L 2002] (soviétique). Cette découverte ne s'est pas répandue, l'article étant publié en russe, les scientifiques de l'ouest n'ayant plus à cause de la guerre froide un accès que restreint aux publications de l'Académie des sciences d'URSS car elles n'étaient plus traduites en anglais [SOLYOM.J 2007].

Comme on l'a dit, des nanotubes de carbone furent produits bien avant cette date, mais c'est l'invention du microscope électronique en transmission qui rendra possible la visualisation directe de ces structures.

Les nanotubes de carbone furent donc produits et observés sous différentes conditions, bien avant 1991. Un article d'Oberlin, Endo et Koyama publié en 1976 montre clairement des fibres de carbone creuses (hollow carbon fibres) de taille nanométrique, obtenues à partir de méthodes CVD [SciFinder 2009].

En 1981, un groupe de scientifiques soviétiques publia les résultats de la caractérisation chimique et structurale de nanoparticules de carbone produites par dismutation thermocatalytique de monoxyde de carbone. En utilisant des images MET et aux rayons X, les auteurs suggérèrent que leurs « cristaux tubulaires multi-couche de carbone » étaient formés par enroulement de couches de graphène en cylindres. De plus, ils supposèrent que durant cet enroulement, plusieurs dispositions du réseau hexagonal du graphène étaient possibles. Ils envisagèrent deux possibilités : une disposition circulaire (nanotubes de type « fauteuil ») et une disposition en spirale (nanotubes chiraux) [Étymol. et Hist 1787].

En 1993, Sumio Iijima et Donald S. Bethune d'IBM en Californie réussissent indépendamment à synthétiser des nanotubes monofeuillets [Louis-Bernard 1932]. Si Iijima

obtient ses nanotubes monofeuillets en phase gazeuse, Bethune utilise quant à lui une technique de covaporisation de carbone et de cobalt.

#### I.4.2 Structure des nanotubes de carbone :

Il existe deux types de nanotubes de carbone :

- les nanotubes de carbone monofeuillets, (en anglais single-walled carbon nanotubes, SWNT ou SWCNT) ;
- les nanotubes de carbone multifeuillets, (multi-walled carbon nanotubes, MWNT ou MWCNT).

On parle aussi de nanotubes de carbone double-feuillets (double-walled carbon nanotubes, DWNT ou DWCNT) aux propriétés à mi-chemin entre les deux types précédents.

Un SWNT non supporté a un diamètre compris entre 0,44 et 6 nanomètres pour une longueur variable, pouvant aller jusqu'à plusieurs micromètres [Ferchault.R 1722].

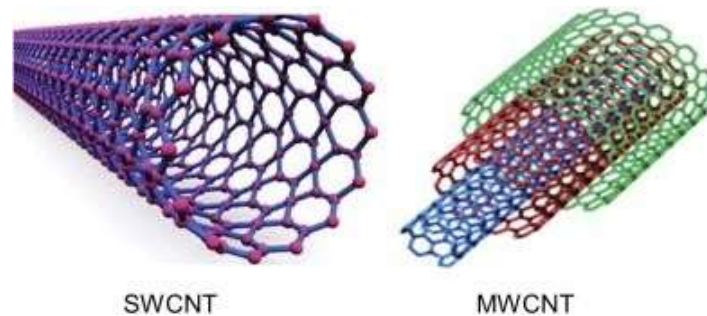


Figure I.7 : Diagrammes schématiques d'un nanotube de carbone à paroi unique (SWCNT) et d'un nanotube de carbone à parois multiples (MWCNT)

##### I.4.2.1 Nanotubes de carbones mono-feuillets (SWNT, single-walled nanotubes) :

La structure d'un nanotube de carbone mono-feuillet peut être représentée par un feuillet de graphène enroulé sur lui-même et fermé ou non à ses deux extrémités par une demi-sphère. La façon dont le feuillet de graphène est replié sur lui-même définit un paramètre, appelé chiralité, qui fixe la structure du nanotube. La chiralité permet de caractériser les différents types de nanotubes existants.

###### I.4.2.1.1 Enroulement des nanotubes de carbone :



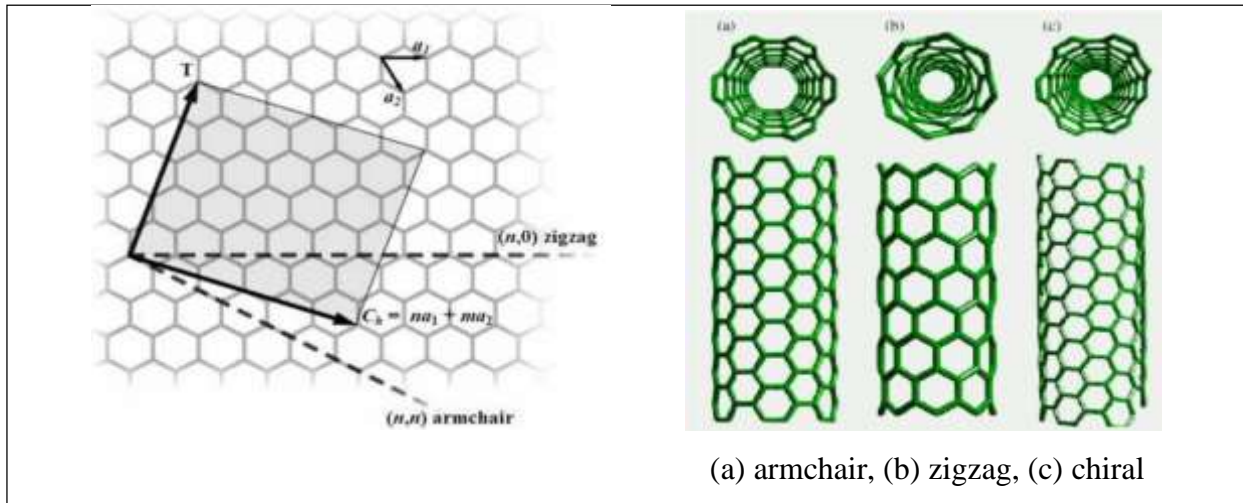


Figure I.8 : Une feuille de graphène laminée montrant la formation de différents types de nanotube de carbone à paroi simple

Structure de type nid d'abeille du graphène. Soient  $a_1$  et  $a_2$  deux vecteurs directeurs du système cristallin. On définit  $m$  et  $n$ , deux entiers, tels que le vecteur de chiralité  $C_h$ , axe selon lequel s'enroule le nanotube, soit  $C_h = n a_1 + m a_2$ .

Le nanotube mono-feuillet peut être modélisé par l'enroulement d'une feuille de graphène sur elle-même. Cette feuille de graphène présente une structure de type nid d'abeille, dont on peut donner deux vecteurs directeurs,  $a_1$  et  $a_2$ . On définit ensuite le vecteur de chiralité,  $C_h$ , axe selon lequel le graphène s'enroule pour former le nanotube. Ce vecteur peut donc être décomposé en deux composantes, selon les vecteurs  $a_1$  et  $a_2$ . Soient  $m$  et  $n$  les scalaires tels que  $C_h = n a_1 + m a_2$ .

Selon la valeur de ces deux scalaires, trois types d'enroulements, donc trois types de nanotubes peuvent être décrits :

- si  $m = 0$ , le nanotube a une structure de type « zig-zag » ;
- si  $m = n$ , le nanotube a une structure de type « chaise ou armchair » ;
- dans tous les autres cas, le nanotube est « chiral ».

Ces différences de chiralité donneront aux nanotubes de carbone des propriétés différentes. Notamment, en ce qui concerne les propriétés électriques. Un nanotube de carbone de type « chaise » possède un comportement électrique métallique par exemple. D'autres chiralités ont des comportements semi-conducteurs [BECQUIREL 1865].

#### I.4.2.1.2 Extrémités des nanotubes de carbone :

On obtient ainsi un tube ouvert à ses deux extrémités, il reste donc à le fermer. Pour cela il faut introduire des défauts de courbure dans le plan de graphène, il s'agit ici de pentagones.

Ces pentagones introduisent une courbure de  $112^\circ$  dans le feuillet et les lois mathématiques d'Euler montrent qu'il faut un minimum de douze pentagones pour fermer le feuillet (soit six pentagones à chaque extrémité du tube). Les études montrent que la molécule de  $C_{60}$  contient justement douze pentagones et vingt hexagones : il s'agit donc du plus petit fullerène possible. Cependant, alors qu'une distribution théorique régulière de ces pentagones donne une forme hémisphérique, on observe le plus souvent une pointe de forme conique.

#### I.4.2.2 Nanotubes de carbone multifeuillets (MWNT, multi-walled nanotubes) :

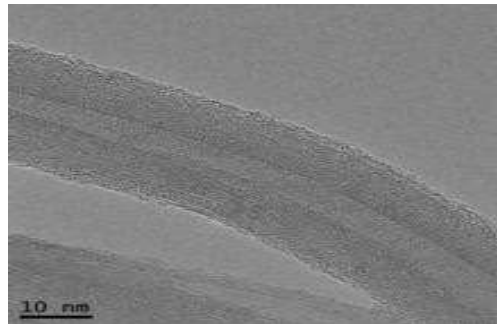


Figure 1.9 : MWNT vu en HRTEM.

Il existe deux modèles pour décrire la structure des nanotubes multi-feuillets :

- le modèle poupée russe : les plans de graphène sont arrangés en cylindres concentriques ;
- le modèle parchemin : un seul feuillet de graphène est enroulé sur lui-même, comme une feuille de papier.

La distance de feuillet à feuillet est de 0,34 nm [GREENWOOD.N 1994].

##### I.4.2.2.1 Défauts des nanotubes de carbone :

Comme dans de nombreux matériaux, l'existence de défauts affecte ses propriétés.

Certains sont présents dans la géométrie du plan de graphène :

- vides atomiques (atomes manquant dans la structure du graphène). De tels défauts peuvent affecter la résistance physique des nanotubes (dans les cas plus graves la faire baisser de 15 %) [Greenwood.N 1994] ;
- Stone Wales defect : au lieu de former des hexagones, les atomes de carbone se réarrangent en pentagones ou en heptagones.

D'autres existent dans la structure du nanotube et se manifestent par la présence de tubes tordus, cassés ou de parois incomplètes.

La présence de défauts dans la structure des nanotubes de carbone peut être mise en évidence par spectroscopie Raman. Le rapport des intensités des pics de la bande D ( $1325\text{ cm}^{-1}$ ) et de

la bande G ( $1\ 580\ \text{cm}^{-1}$ ) donne une indication sur la qualité de l'échantillon considéré. Plus le rapport D/G est petit, moins les nanotubes de carbone comportent de défauts. On considère que si ce rapport est inférieur à 0,25, les nanotubes de carbone ont très peu de défauts.

Tous ces défauts ont bien évidemment un impact significatif sur les propriétés mécaniques, thermiques et électriques des nanotubes.

### **I.4.3 Propriétés des nanotubes de carbone :**

Les nanotubes de carbone suscitent un énorme intérêt dans le monde de la recherche autant fondamentale qu'appliquée car leurs propriétés sont exceptionnelles à bien des égards. D'un point de vue mécanique, ils présentent à la fois une excellente rigidité (mesurée par le module de Young), comparable à celle de l'acier, tout en étant extrêmement légers. Des points de vue électrique et optique, les nanotubes mono-feuillets ont la particularité tout à fait exceptionnelle de pouvoir être soit métalliques soit semi-conducteurs en fonction de leur géométrie (angle d'enroulement de la feuille de graphène).

Ces propriétés extraordinaires sont cependant à modérer car ces objets de taille nanométrique ne sont jamais utilisés seuls mais dispersés dans une matrice hôte. Le composite ainsi formé verra ses propriétés mécaniques, électriques, thermiques, etc., changer en fonction du taux d'incorporation et de la qualité de la dispersion. Par exemple, une matrice polymère diélectrique verra sa conductivité électrique augmenter à la suite de l'ajout de nanotube de carbone si le seuil de percolation électrique est dépassé. L'intérêt majeur du nanotube de carbone est son très haut facteur de forme (ratio diamètre sur longueur). Cette forme particulière permet de changer les propriétés d'une matrice hôte avec des taux infimes de nanoparticules. Le taux de nanotubes de carbone dans un composite final dépasse rarement le pourcent massique.

#### **I.4.3.1 Propriétés mécaniques :**

Les nanotubes de carbone présentent des propriétés mécaniques étonnantes grâce aux liaisons covalentes C-C qui sont à la base de leur structure. Pour pouvoir exploiter les nanotubes dans des applications il est nécessaire d'étudier leurs différents comportements mécaniques tels que les réponses élastiques et inélastiques ou leurs résistances à la traction et à la fracture. Le comportement élastique a été étudié par Treacy en analysant l'amplitude des vibrations intrinsèques d'un nanotube SWNT dans un microscope électronique à transmission. Les résultats montrent que le module de Young est de l'ordre de 1,05 TPa. Le groupe de recherche de Wong a déterminé le module de Young de divers MWNT en utilisant

un microscope à force atomique (AFM) et en mesurant leurs mouvements latéraux au passage du cantilever. La valeur obtenue de 1,26 Tpa, est légèrement supérieure à celle des SWNT et bien plus élevée que celle des fibres de carbone (230 GPa). De plus, il faut observer que la résistance à la traction pour les deux types de nanotubes est de l'ordre de 150 GPa, largement plus élevée que celle d'autres matériaux « classiques » tels que les fibres de carbone, l'acier, le bois ou les résines époxydes. Ces deux caractéristiques, ajoutées au fait que les nanotubes de carbone présentent des densités très faibles (densité réelle de 1,9 pour un des échantillons de MWNT), font des CNT d'excellents candidats pour un emploi dans les composites structuraux [CORRIAS.M 2005].

#### **I.4.3.2 Propriétés électriques :**

Les propriétés électriques des nanotubes de carbone dépendent directement de leur chiralité. Seuls les nanotubes dits « chaise » sont conducteurs, tous les autres sont semi-conducteurs. Le gap de la bande interdite des nanotubes semi-conducteurs varie en fonction de leur chiralité et de leur diamètre. Si les vecteurs chiraux sont tels que  $n - m = 3j$  où  $j$  est un entier non nul, le gap est faible et, au vu de l'agitation thermique, ces nanotubes sont considérés comme conducteurs à température ambiante. Des méthodes ont été développées pour trier les nanotubes en fonction de leur type (métallique vs. semi-conducteur) et permettent de viser des applications spécifiques.

Des mesures à deux ou quatre pointes sur des MWNT ont montré des valeurs de conductivité électrique à température ambiante comprises entre  $10^4$  et  $10^7$  S m<sup>-1</sup>. Cette grande variabilité s'explique par la complexité d'une telle mesure et les différentes géométries des nanotubes étudiés. Pour comparaison, la valeur de conductivité électrique du métal le plus conducteur (l'argent) est de  $6,3 \times 10^7$  S m<sup>-1</sup>. D'autres études ont montré que les nanotubes de carbone deviennent supraconducteurs à basse température.

#### **I.4.3.3 Propriétés chimiques :**

Les nanotubes sont des structures creuses, que l'on peut remplir avec d'autres composés chimiques, ce qui en fait des récipients clos à l'échelle nanométrique.

Les nanotubes de carbone sont relativement peu réactifs et une modification chimique de leur surface fait souvent appel à des espèces fortement réactives (oxydants forts, réducteurs forts, espèces radicalaires par exemple). C'est pourquoi une chimie de greffage de nanotubes basée sur des interactions non covalentes s'est fortement développée ces dernières années

(adsorption de tensioactifs, enroulement de polymères, d'ADN, adsorption de pyrènes, etc.) [HIRSCH.H 2002].

#### **I.4.3.4 Propriétés physiques :**

Une rigidité très élevée et une large déformabilité leur confèrent des propriétés d'absorption d'énergie surpassant celles des matériaux existants, tels le Kevlar et la soie d'araignée. De telles fibres pourraient être incorporées dans des matériaux de protection ultraperformants et légers (pare-chocs, gilets pare-balles, etc.).

#### **I.4.3.5 Propriétés optiques :**

Le matériau le plus noir jamais conçu par l'homme est un tapis de nanotubes disposés verticalement, réalisé par des chercheurs de l'université Rice autour du professeur Pulickel Ajayan ; avec un indice de réflexion de 0,045 %, il est trente fois plus sombre que le carbone, ce qui lui permet d'absorber 99,955 % de la lumière qu'il reçoit. Cet albédo est trois fois supérieur à ce que permettait l'alliage de nickel-phosphore qui était le matériau réputé le plus sombre. Ces inventions pourraient intéresser les secteurs militaire, de la communication, de l'énergie (solaire notamment), de l'observation, des colorants, etc.

### **I.4.4 Synthèse des nanotubes de carbone :**

Il existe plusieurs procédés de synthèse. On peut citer deux grandes familles : les synthèses à haute température, et les synthèses à moyenne température, ou CVD (Chemical Vapor Deposition).

#### **I.4.4.1 Méthodes à haute température :**

C'est la méthode préférentielle pour obtenir des nanotubes monofeuillets. Sous des conditions de température et de pression élevées, on fait évaporer du carbone (du graphite, le plus souvent) dans une atmosphère de gaz rare, en général de l'hélium ou de l'argon.

##### **I.4.4.1.1 Ablation par arc électrique :**

L'arc électrique est historiquement la première méthode qui a permis la synthèse des NTC. Le principe consiste à appliquer entre deux électrodes de graphite séparées d'environ 1 mm une différence de potentiel de l'ordre de la vingtaine de volts [Ebbesen 1992].

La méthode historique utilisée par Sumio Iijima établit en fait un arc électrique entre deux électrodes de graphite. Une électrode, l'anode, se consume pour former un plasma dont

la température peut atteindre 6 000 °C. Ce plasma se condense sur l'autre électrode, la cathode, en un dépôt caoutchouteux et filamenteux évoquant une toile d'araignée très dense et contenant les nanotubes. C'est un procédé peu coûteux et assez fiable. Cependant le processus est tellement complexe qu'au final on n'a que peu de contrôle sur le résultat. De plus, la haute température nécessaire au procédé ne permettait pas d'obtenir en grande quantité un matériau exploitable (les nanotubes ont tendance à fondre partiellement et à s'agglutiner).

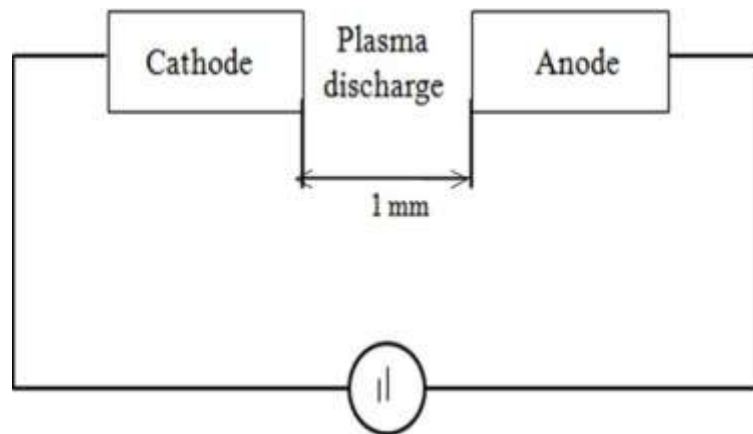


Figure I.10 : Configuration de décharge d'arc de plasma

#### I.4.4.1.2 Ablation par laser :

L'ablation laser est basée -comme l'arc électrique- sur la sublimation du graphite. La méthode présentée en 1995 par Guo *et al.* [Guo, T. 1995 (1)], consiste à focaliser le faisceau d'un laser pulsé sur une cible de graphite placée dans un four à 1200°C. Des agrégats de quelques atomes sont ainsi expulsés de la cible. Un flux de gaz inerte permet d'évacuer les produits de synthèse vers un collecteur, refroidi par un circuit d'eau [GOHIER.A 2007].

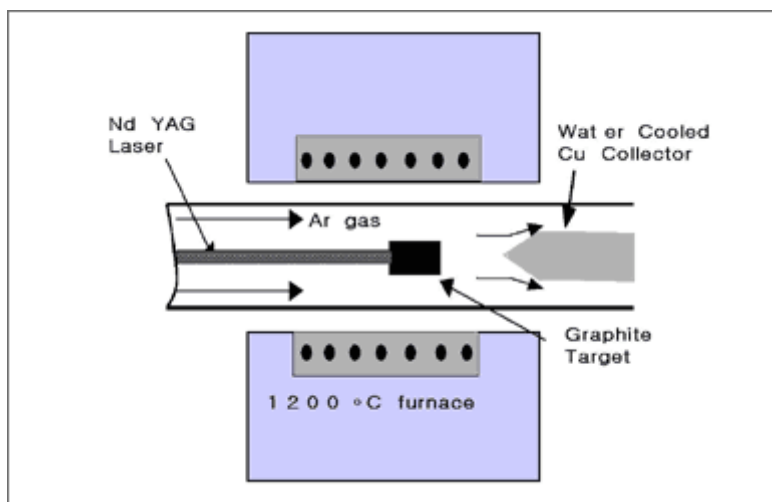


Figure I.11 : Configuration d'ablation laser

#### I.4.4.1.3 Possibilités et limites des procédés dits « haute température » :

Les procédés dits « haute température » sont restés jusqu'en 1996 les seuls moyens de production de SWNT. L'arc électrique et l'ablation laser permettent de synthétiser de très grandes quantités de SWNT de manière très sélective. De par sa simplicité de mise en œuvre, l'arc électrique est d'ailleurs une des méthodes les plus efficaces pour la production de masse. Dans les deux procédés « haute température », les SWNT obtenus sont assemblés en fagots et possèdent un diamètre souvent autour de 1,4 nm. De nombreuses études ont été menées pour définir les paramètres pouvant influencer leur diamètre. C'est en jouant sur la nature du catalyseur, en utilisant des alliages contenant notamment du soufre ou des métaux lourds, que les résultats les plus significatifs sont obtenus. D'autres paramètres de synthèse nature du gaz, puissance du laser peuvent être aussi ajustés pour influencer le diamètre des SWNT. Il est ainsi possible de déplacer les distributions en diamètre des SWNT (mais non de contrôler finement la chiralité des SWNT). L'arc électrique est une technique précurseur dans de nombreux domaines de synthèse concernant les nanotubes. C'est par exemple la méthode qui a permis pour la première fois la synthèse de manière très sélective de nanotubes double-feuillet (DWNT). C'est encore cette méthode qui a présenté les premiers nanotubes multi-feuillet dopés (azote/bore). La synthèse de SWNT dopés est elle aussi possible par ce moyen. Malgré les nombreuses possibilités et réussites exposées ci-dessus, il existe un handicap majeur commun aux techniques dites « haute température ». En effet, l'utilisation de nanotubes produits par ces méthodes nécessite des phases de purification, de dispersion et de nano-manipulation. Pour ces raisons, les procédés par dépôt chimique en phase vapeur

apparaissent beaucoup plus appropriés en vu de leur intégration comme composant actifs dans les nano-dispositifs [THESS1996].

#### **I.4.4.2 Procédés à température modérée :**

Si les premières études sur la croissance de nanotubes de carbone se sont focalisées dans un premier temps sur les méthodes à « haute température », les méthodes par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) se sont révélées être extrêmement prometteuses. En effet, elles semblent prêtes à relever les différents défis existants dans le domaine de la synthèse et semblent par conséquent plus adaptées pour concrétiser les espoirs portés sur les nanotubes dans le domaine applicatif.

##### **I.4.4.2.1 Méthode par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) :**

Le dépôt chimique en phase vapeur en présence de catalyseur (C-CVD) consiste en la de composition catalytique de précurseurs carbonés (hydrocarbures par exemple) sur des particules catalytiques, a base de métaux de transition (Co, Fe, Ni) et de taille nanométrique, a des températures variant entre 800 et 1200°C. Ce procédé conduit a l'obtention de SWNTs et MWNTs. Selon les catalyseurs employés, il est toutefois possible de ne produire qu'un seul des deux types de nanotubes. En adaptant les catalyseurs, il est également possible de contrôler le nombre de parois et d'obtenir des nanotubes doubles ou triples parois [FLAHAUT.E 2003]. Bien que les nanotubes ainsi produits contiennent des défauts structuraux qui provoquent une ondulation longitudinale plus ou moins prononcée, cette méthode présente l'avantage de produire de très longs nanotubes de carbone. Un autre avantage notable du procédé CVD réside dans la possibilité d'un apport continu en source de carbone, ce qui autorise des productions de nanotubes a grande échelle. C'est d'ailleurs ce procédé qui est utilise par les principaux producteurs industriels. Une des variantes du procédé de synthèse par dépôt chimique en phase vapeur est le procédé HiPCO [ HAFINER.J 1998] (High Pressure CO (carbon monoxide)), il consiste a décomposer un précurseur carbonyle [Fe(CO)<sub>5</sub>] dans un flux de monoxyde de carbone a des pressions pouvant atteindre 10atm et des temperatures comprises entre 800 et 1200°C. En se décomposant, le précurseur forme des particules de fer a partir desquelles des faisceaux de SWNTs croissent. Cette méthode présente l'avantage de produire des nanotubes exempts d'impuretés carbonées et ou les particules catalytiques (fer) peuvent être relativement facilement éliminées par traitement acide [CHIANG.I 2001], mais reste difficile a mettre en œuvre a grande échelle.



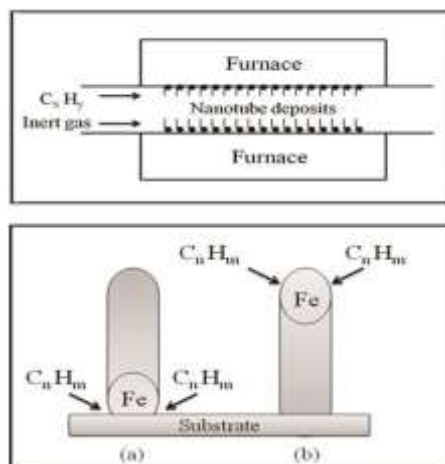


Figure I.12 : Installation de dépôt chimique en phase vapeur; (a) mode de base et le mode de croissance b. Modes de croissance pour le mode de croissance CVD de pointe

#### I.4.4.2.2 La PECVD – une méthode CVD particulière :

la PECVD repose sur le même principe catalytique que la CVD, elle n'en reste pas moins une méthode singulière. Deux aspects principaux la différencient et lui confèrent ses particularités et de son originalité : la présence d'électrons libres dans la phase gazeuse qui favorise une chimie différente de celle présente en CVD. Le champ électrique au niveau du porte-substrat (imposé ou résiduel), qui influence la croissance des NTC.

#### I.4.5 Les méthodes de purification du nanotube de carbone :

Les NTC synthétisés par les techniques décrites dans le paragraphe précédent contiennent des impuretés diverses, notamment des formes carbonées (du carbone amorphe, des fibres de carbone, des fullerènes...) et des catalyseurs métalliques résiduels. Le taux d'impuretés est d'autant plus élevé que le diamètre des NTC produits est faible [HOU. P-X 2008]. Les méthodes de purification des NTC peuvent être classées dans trois catégories : méthodes chimiques, méthodes physiques et une combinaison des deux méthodes.

##### I.4.5.1 Les méthodes chimiques de purification

Les formes carbonées généralement contenues dans les NTC s'oxydent plus facilement que les NTC eux mêmes, notamment le carbone amorphe et le fullerène. Ceci est dû à la présence de liaisons pendantes et à des défauts dans leurs structures. En utilisant le principe d'une oxydation sélective, plusieurs techniques d'oxydation ont été développées : l'oxydation en phase vapeur, l'oxydation en phase liquide et l'oxydation électrochimique. L'oxydation en

phase vapeur se fait normalement dans une gamme de température allant de 225 à 760°C sous atmosphère oxydante. Les oxydants en phase vapeur les plus utilisés sont : l'air, un mélange de Cl<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O et HCl, un mélange de Ar, O<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O, un mélange de O<sub>2</sub>, SF<sub>6</sub> et C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>F<sub>4</sub>. L'oxydation en phase vapeur est une méthode simple qui permet d'extraire en plus du carbone amorphe, une partie des catalyseurs métalliques et des particules de graphite. L'oxydation en phase liquide permet d'éliminer préférentiellement les catalyseurs métalliques présents après la synthèse. Le plus souvent, elle est réalisée grâce à l'acide nitrique qui permet, par exemple, de réduire en 4 heures à reflux, le taux de 1 % massique. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est également utilisé pour la purification des NTC, mais le problème de cet oxydant est sa faible capacité à éliminer les catalyseurs métalliques. Pour cette raison il est souvent utilisé en combinaison avec un traitement à l'acide chlorhydrique. Le problème de cette méthode de purification est l'élimination de MnO<sub>2</sub> qui résulte de la réaction. Enfin, on peut utiliser un mélange H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HNO<sub>3</sub> qui permet d'obtenir des NTC plus courts avec des fonctions carboxyliques aux extrémités. En conclusion, l'oxydation en phase liquide permet une meilleure élimination des impuretés que l'oxydation en phase vapeur et également la fonctionnalisation des NTC, ce qui augmente l'activité chimique des nanotubes et favorise leur dispersion [SEMAAN.C 2002].

#### **I.4.5.2 Méthodes physiques de purification :**

Les méthodes physiques de purification présentent l'avantage de préserver la structure intrinsèque des NTC, ce qui est important pour profiter des propriétés notamment électriques de ces derniers. Différentes techniques ont été utilisées comme la filtration, la centrifugation et la séparation par FFF (field-flow fractionation).

La séparation par filtration est basée sur la différence d'aspect de forme et de solubilité entre les NTC, les carbones amorphes, les fullerènes et les particules métalliques. Les particules de petites tailles ainsi que les particules solubles sont récupérées dans le filtrat tandis que les NTC (présentant un grand aspect de forme) demeurent dans le résidu. La séparation par FFF permet le triage des particules en fonction de leurs dimensions. Cette technique permet ainsi de séparer les NTC suivant leur taille. Elle peut s'appliquer sur une large quantité de produit. Cette technique permet ainsi d'obtenir des NTC bien définis qui peuvent être utilisés dans des applications précises telles que la nanoélectronique. Le problème des méthodes physiques est la dispersion préalable en solution des NTC, qui requiert l'ajout d'un agent dispersant ou d'un traitement acide afin de fonctionnaliser les NTC avant la purification [CHUN.J 2008].

#### **I.4.5.3 Purification a plusieurs étapes :**

Comme indiqué dans les paragraphes précédents une technique seule ne permet pas de retirer toutes les impuretés. Plusieurs techniques chimiques et physiques sont donc souvent combinées afin d'obtenir des NTC purs avec un rendement élevé. Bandow et al ont purifié les SWCNT en combinant la microfiltration [BANDOW.S 1997] avec une oxydation en phase gazeuse (sous air). La microfiltration permet ainsi de retirer les particules solubles ainsi que les fullerènes puis, le traitement à 450°C sous air permet d'éliminer les particules métalliques. Les NTC obtenus sont purs à plus de 90 %. Le point clé dans une purification à plusieurs étapes est de savoir bien choisir les différentes techniques pour l'application finale désirée.

#### **I.4.6 Applications des nanotubes de carbone :**

##### **I.4.6.1 Application au Génie Civil :**

Le graphène a fait son entrée dans le monde scientifique en 2004, à Manchester, où il a été isolé pour la première fois. Ceci a valu un prix Nobel, en 2010, à Andre Geim et Konstantin Novoselov. Le graphène est un super matériau dans le sens où il a des propriétés physico-chimiques partagées avec d'autres matériaux, mais a un degré d'efficacité beaucoup plus grand. Le graphène est un cristal d'atomes de carbones 12 qui sont tous regroupés dans un même plan. C'est une sorte de feuillet de carbone, dont un gramme pourrait recouvrir l'équivalent d'un terrain de football. Les nanotubes de carbone sont censés avoir une rigidité et une résistance axiale élevées grâce à leur liaison carbone-carbone sp<sup>2</sup>. L'application pratique des nanotubes nécessite l'étude de la réponse élastique, du comportement élastique, du flambement, du rendement la force à la rupture. Les nanotubes sont les fibres plus rigides connues, avec un module de Young de 1,4 Pa. Par effet de comparaison, le module de Young de l'acier est de 210 GPa (1 GPa=Pa) et du Kevlar est de l'ordre de 112 GPa. L'autre paramètre important est la contrainte de rupture qui est la valeur maximale de contrainte que le matériau tient avant de se déformer ou de rompre. Alors que l'acier et le Kevlar possèdent des valeurs respectives de l'ordre de 400 Mpa et 3000 Mpa, (1 Mpa=10Pa) la contrainte de rupture des graphènes est de l'ordre de 1300000 MPa et celle des nanotubes de carbone peut varier de 11000 MPa à 63000 MPa selon le type, leur chiralité et le nombre de couches. On s'aperçoit que les graphènes et nanotubes de carbones sont des structures extrêmement résistantes, mais le graphène surpasse ce que les ingénieurs du génie civil côtoient. Les propriétés physiques présentées précédemment confèrent au graphène une résistance aux contraintes au moins cent fois supérieur que l'acier. Dans le Génie Civil, on pourrait donc imaginer des structures comme des bâtiments ou encore des grattes ciel en

graphène. Ces bâtiments pourraient être résistants aux séismes, être beaucoup plus grands, ce qui rentrerait dans l'enjeu des protections de l'environnement : réduire l'impact de l'Homme sur les sols, et donc les paysages. De plus, le bâtiment pourrait être beaucoup plus léger, en raison de la faible densité du graphène comparé aux autres matériaux couramment utilisés dans le Génie Civil. Cette même propriété pourrait donner naissance un jour à des ponts, moins coûteux, plus grands, préservés par les incroyables propriétés du graphène [Fonseca.A 2011].

Certains scientifiques, dès la découverte du graphène, ont rêvé d'un ascenseur entre la Terre et la Lune. D'autres aspects nous semblent cependant plus intéressants : des villes entières restent à bâtir, comme en Afrique, ou en Inde.

Le manque de pierre dans certaine partie du monde ont empêché le développement de structures résistantes. L'acheminement de graphène vers ces terres, dans lesquelles les populations souffrent dans des bidonvilles. Il faudra construire sur des superficies limitées afin de ne pas agrandir les zones urbaines et de détruire les écosystèmes voisins. Alors le graphène nous permet de rêver des des bâtiments, d'une surface au sol de 400 m<sup>2</sup> mais d'une hauteur de plusieurs milliers de mètres de haut. Des bâtiments solides, moins coûteux et utiles à l'homme, car il ne faut pas perdre de vue l'objectif du génie civil: suivre les progrès de l'humanité et en assurer le confort dans ses villes, ses déplacements, ses foyers [FONSECA.A 2011].

#### **I.4.6.2 Autre application :**

Grâce à leurs propriétés physiques, les nanotubes de carbone sont susceptibles à l'avenir d'être utilisés dans de nombreux domaines, notamment :

- dans les vêtements : possibilité de faire des vêtements (normaux) plus résistants et imperméables ou dans la confection de gilets pare-balles. Il serait également possible de créer des vêtements autonettoyants ;
- dans le polyéthylène : des chercheurs ont découvert qu'en mettant des nanotubes dans du polyéthylène, celui-ci devenait jusqu'à 30 % plus élastique ;
- dans certains équipements sportifs pour remplacer la fibre de carbone (raquettes de tennis, vélos, kayaks, etc.) ;
- dans le stockage de l'hydrogène (par absorption), notamment dans le cadre des piles à combustible ; mais cette propriété est controversée [David.L 2004];
- dans le domaine militaire, particulièrement pour la construction de canon électrique ;

- ou encore dans un domaine qui relève actuellement de la science-fiction, la construction d'un ascenseur spatial.

Il s'agit ici d'exploiter la cavité protectrice que forme le nanotube de carbone :

- réservoirs à hydrogène (contenant ce dernier à l'état gazeux ou sous forme d'hydrure métallique), de façon à stocker celui-ci de façon plus efficace qu'actuellement (en bouteille) ;
- le 19 mai 2006, des chercheurs de l'université de Berkeley et de Livermoer, en Californie, ont trouvé une nouvelle application pour les nanotubes : ils pourraient servir à séparer différents gaz ou liquides. En effet, ces chercheurs ont démontré que les molécules passaient bien plus facilement à travers ces tubes que dans d'autres pores de taille équivalente.

#### **I.4.7 Toxicité des nanotubes de carbone :**

De par leurs dimensions nanométriques, les NTC présentent un risque potentiel pour la santé. Lors de tests utilisant des conditions d'exposition extrêmes, des effets similaires à ceux de l'amiante ont été observés, tels que des réactions d'inflammations pulmonaires [DONAIDSON.K 2006]. Ces effets étant fortement dépendants de la nature des tubes (longueur, nombre de parois, voie de synthèse...), les études de toxicologie s'avèrent très complexes à mettre en œuvre. Le problème rencontré avec les NTC, mais également avec toutes les autres nanoparticules, réside dans leur très grande surface spécifique. En effet, ce paramètre va être responsable d'une augmentation de la réactivité du matériau, et donc de sa toxicité. Des effets de toxicité cellulaire ont également été observés [MONTEIRO.R 2005]. Toutefois, les méthodes de préparation, de purification, de dispersion, le type de catalyseur utilisé, les protocoles d'exposition et de très nombreux autres paramètres ayant une influence sur la réaction de l'organisme à l'exposition aux NTC, il est très difficile de conclure quant à leur réel danger pour la santé. Notons également que quelques effets positifs, tel que des propriétés antibactériennes, ont pu être observés [FLORENT.S 2011].

#### **I.4.8 État actuel de la technologie et les producteurs sur le marché :**

En juin 2005, des chercheurs du Nanotech Institute de l'université de Dallas (Texas, États-Unis) et de la Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation (Csiro, Australie), sous la houlette de Mei Zhang, ont publié un article dans la revue Science indiquant qu'ils avaient mis au point une méthode permettant de produire un à sept mètres par

minute de nanotubes de quelques centimètres de long et quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur. Ce processus devrait permettre de faire tomber la principale barrière à la mise en application de cette matière, qui pourra participer à l'émergence rapide de nouveaux produits finis.

En 2005, l'équipe de Ray Baughman de l'université du Texas à Dallas aux États-Unis a publié une méthode permettant de produire jusqu'à dix mètres de nano-ruban par minute. Bien que l'on sache fabriquer des nano-rubans depuis quelques années, leur fabrication était jusque-là fastidieuse et longue.

Transparents, les nano-rubans ont d'autres propriétés assez spectaculaires. Après un simple lavage à l'éthanol, le ruban ne fait que cinquante nanomètres d'épaisseur et un kilomètre carré ne pèse que trente kilogrammes.

Cette production accélérée pourrait permettre d'utiliser les rubans de nanotube dans plusieurs domaines, comme dans l'industrie automobile (un ruban de nanotube sera coincé entre les vitres des voitures et en l'alimentant en courant, il les dégivrera) ou l'audiovisuel pour fabriquer des écrans enroulables.

Des recherches en cours étudient la possibilité de remplacer le filament des ampoules électriques, normalement en tungstène par un nano-ruban. À température égale, le filament en nanotube aurait un rendement lumineux supérieur à celle du tungstène car en plus de l'émission lumineuse due à l'effet de corps noir se rajoute un effet de luminescence. Toutefois une commercialisation de ces ampoules n'est pas envisagée avant 2010.

Au mois d'avril 2007, des chercheurs de l'université de Cincinnati aux États-Unis ont annoncé avoir synthétisé des nanotubes de près de 2 cm de long, soit 900 000 fois leur section. Les chercheurs Vesselin Shanov et Mark Schulz, assistés du post-doctorant Yun Yeo Heung et de quelques étudiants, ont utilisé la méthode de la déposition chimique de couches minces de leur matériau par vapeur, dans un fourneau appelé « EasyTube 3000 ». Selon ces chercheurs, ce n'est qu'un début.

Au mois de juin 2013, des chercheurs de l'université de Tsinghua à Beijing en Chine ont annoncé avoir synthétisé des nanotubes de 55 cm. Les chercheurs ont utilisé la méthode de déposition chimique en phase vapeur. Les nanotubes synthétisés par ces chercheurs sont constitués d'un à trois feuillets et leur structure est prétendument parfaite [ RUFAN.Z 2013].

Au mois de septembre 2013, des chercheurs de l'université de Stanford, en collaboration avec IBM, ont développé le premier ordinateur possédant un processeur composé de nanotubes en carbone. En effet, le processeur est composé de nanotubes de dix à deux cents nanomètres de

long. D'après les chercheurs, ce premier processeur est comparable au Intel 4040, construit dans les années 1970. Selon certains représentants de l'industrie, cette expérience est le début d'une nouvelle ère de processeurs [Haynes.W 2013].


L'américain Hyperion Catalysis produit des nanotubes de carbones multi-feuillets vendus uniquement en pré-mélanges dans des résines thermoplastiques à une teneur voisine de (15 à 20%). Il ne divulgue pas ses capacités de production mais évoque plusieurs tonnes par an. Il vient de commercialiser des fluors polymères et des élastomères dans sa gamme très axée sur les propriétés de conductivité. En 2004, Thomas Swan (*Grande-Bretagne*) a lancé la production de nanotubes mono et multi-feuillets pour des applications variées (composites, papier, stockage d'énergie, etc.). Fin 2005, Bayer (*Allemagne*) a franchi le stade commercial avec le lancement des Baytubes (nanotubes multi-feuillets). Sa capacité de production est voisine de 30 tonnes par an et devait doubler d'ici la fin de l'année 2007. Raymor (*Canada*) s'est, quant à lui, spécialisé dans la production de nanotubes mono feuillet avec une capacité de production d'environ 4 tonnes par an. Celle ci devait tripler au cours de l'année 2007 et deux unités Supplémentaires devraient être opérationnelles en 2008. Avec sa nouvelle unité de production d'une capacité de 10 tonnes par an inaugurée début 2006, le groupe chimique français Arkema s'engage également dans la fabrication de nanotubes de carbones multi-feuillets à l'échelle industrielle. Il a pour objectif de se doter d'un pilote de production avec une capacité de 200 tonnes par an courant 2009 et de passer en 2015 à une étape d'industrialisation de masse. Sa gamme de produits comprend également deux prés composites directement vendus sous forme de granulés (*nanotubes multi- feuillets mélangés à un polymère*). Les autres acteurs sont principalement des petites entreprises essaimées de laboratoires universitaires telles que Nanocyl (*Belgique*), créée en 2002, qui produit environ 30 tonnes de nanotubes multi-feuillets par an [Zidour.M 2012].

## **I.5 Conclusion :**

Ce premier chapitre, est consacré à une présentation générale sur les nano-charges, les carbones et les nanotubes de carbone. Nous commencerons par décrire la définition et la nature des nano-charges ensuite on s'intéresse sur l'histoire de carbone ainsi que leur formation puis nous exposons leur structure électronique et Les formes traditionnelles tel que

le graphite, le diamant et le fullerène. En second lieu nous nous focalisons sur les nanotubes de carbone et leur découverte puis nous montons leur structure. Après avoir présenté leurs propriétés mécaniques, thermiques, optiques et électroniques, nous transmettrons 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. Enfin on met en évidence l'état actuel de technologie et le travail des certains chercheurs sur les nanotubes de carbone. Dans notre cas, nous allons utiliser les CNTs comme renforts dans une matrice polymère. On parlera donc de nano-composites à base de nanotube de carbone.





**Chapitre II :**  
*Le polymère à base des  
nanotubes de carbone*

**II.1 Introduction :**

Un nano composite est un matériau solide multi phase dont une des phases a au moins une dimension inférieure à 100 nanomètres. Un nano composite est généralement la combinaison d'une matrice massive avec une phase de renfort nanométrique de propriétés différentes résultantes des différences structurales et chimiques.

Les propriétés mécaniques des nano composites sont différentes de celles des matériaux composites traditionnels à cause d'un rapport surface/volume élevé du renfort, et de son facteur de forme important. Le renfort peut être sous forme de particules (minéraux), de feuillets (argiles exfoliées) ou de fibres (nanotubes de carbone). L'interface matrice-renfort présente une grande surface qui est typiquement un ordre de grandeur plus grand que celle dans le cas d'un matériau composite traditionnel. Cette interface implique qu'une faible quantité de renfort nanométrique peut avoir un effet observable sur les propriétés macroscopiques du composite. Par exemple, l'ajout de nanotubes de carbone améliore les conductivités électrique et thermique d'un matériau composite. D'autres types de nanoparticules peuvent conduire à l'amélioration des propriétés optiques, diélectriques, la résistance au feu, ou des propriétés mécaniques.

En général, le renfort nanométrique est dispersé dans la matrice lors de l'élaboration du composite. Le taux massique de nanoparticules introduit est souvent très faible (entre 0,5 % et 5 %) à cause du seuil de percolation faible. Ceci est typiquement le cas pour les nanoparticules non-sphériques avec un facteur de forme élevé (par exemple, les argiles sous forme de feuillets, ou les nanotubes de carbone sous forme de fibres).

Selon le constituant de la matrice, il existe plusieurs types de nano composites :

- nano composites à matrice polymère ;
- nano composites à matrice céramique ;
- nano composites à matrice métallique.

**II.2 Généralités sur les polymères :**



**Tableau II.1** : Principaux groupes fonctionnels intervenant en chimie macromoléculaire

Groupes	Structures	Fonctionnalité
Groupe vinyle	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \backslash \\ \quad \quad \text{C} = \text{C} \quad / \\ \text{H} \quad / \quad \quad \backslash \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \text{H} \end{array}$	2
Groupe hydroxyle	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H} - \text{C} - \text{O} \quad \backslash \\   \quad \quad \quad \quad \quad \quad \text{H} \\ \text{H} \end{array}$	1
Groupe carbonyle	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \backslash \\ \quad \quad \text{C} = \text{O} \\ \text{H} \quad / \end{array}$	2
Groupe Amine	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \backslash \\ \quad \quad \text{N} - \text{O} \\ \text{H} \quad / \end{array}$	1 ou 2

La fonctionnalité d'un monomère désigne son nombre de sites réactifs qui est caractéristique très importante. Lorsqu'un monomère ou un ensemble de monomères possèdent une fonctionnalité moyenne inférieure à 2, il ne se forme que des composés de faibles masses moléculaires (appelés oligomères) non utilisables comme matériaux. Par contre, une fonctionnalité supérieure ou égale 2 permet une synthèse de polymères linéaire. Lorsque ces derniers sont solubles dans les solvants organiques, ils sont appelés matériaux thermoplastiques.

## II.2.2 Classification des polymères :

Il existe plusieurs modes de classification des polymères qui peuvent être classés selon divers critères :

### II.2.2.1 Selon leur nature chimique :

On distingue [ATMANI 2016] :

- a. Polymères minéraux ;
- b. Polymères organiques ;

c. Polymères mixtes.

### II.2.2.2 Selon leur origine :

Les polymères classés selon l'origine peuvent être [ Fontanille.M 2010]:

**II.2.2.2.1 Polymères naturels :** ce sont des composés organiques formant la matière vivante, comme les protéines, les acides nucléiques, la cellulose, la chitine...etc.

**II.2.2.2.2 Polymères artificielles :** obtenus par modification chimique d'un polymère naturel, exemple: méthylcellulose.

**II.2.2.2.3 Polymères synthétiques:** ce sont les matières plastiques, les élastomères, les fibres, les adhésifs.

### II.2.2.3 Selon leurs structures des chaînes (dimensionnalité) :

Les polymères peuvent encore être classés en trois catégories :

#### II.2.2.3.1 Celle des polymères linéaires (ou monodimensionnels) :

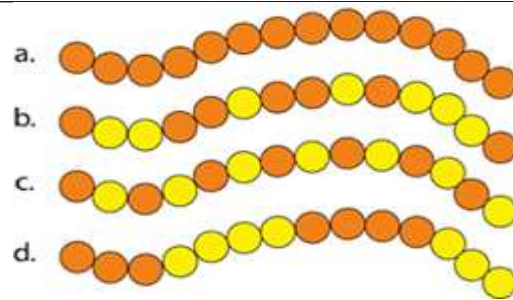
Les polymères linéaires sont constitués de grandes chaînes de monomères reliés entre eux par des liaisons covalentes. Ces macromolécules sont liées entre elles par des liaisons secondaires qui assurent la stabilité du polymère. Ces liaisons secondaires sont des liaisons ou pont hydrogène ou des liaisons 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 poids propre : il présente alors le comportement d'un liquide visqueux

La température à laquelle se produit cette évaluation s'appelle température de transition vitreuse

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

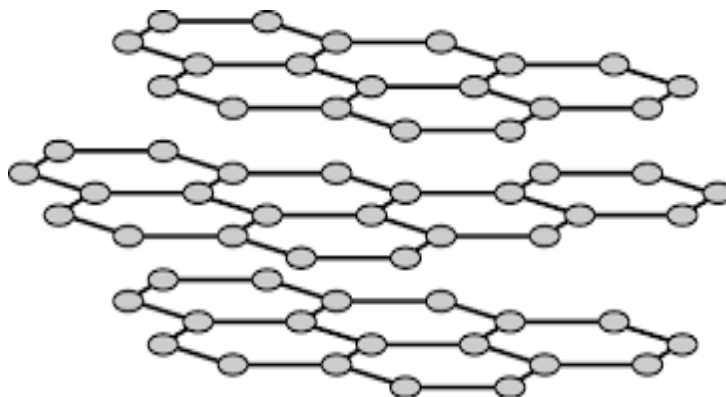
La figure II.2 donne différents exemples de polymères linéaires



*Figure II.2 : Représentation de la chaîne d'un polymère linéaire*

### II.2.2.3.2 Celle des polymères bidimensionnels :

Des chaînes homopolymériques ou copolymériques peuvent se greffer sur d'autres chaînes au cours de la polymérisation (figure II.3). Au-dessus de la température de transition vitreuse, ces matériaux présenteront un comportement visqueux plus marqué que les polymères linéaires [BENSAID.M 2015].

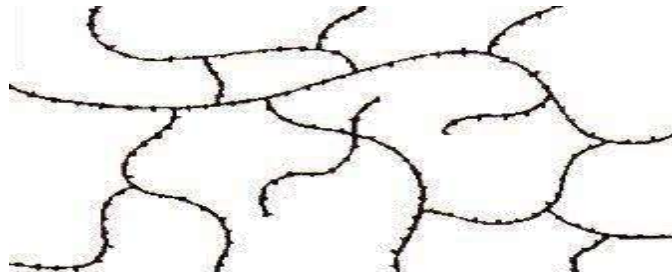


*Figure II.3 : Représentation schématique d'un polymère bidimensionnel, ici le carbone graphite*

### II.2.2.3.3 Celle des polymères tridimensionnels :

La réticulation correspond à la formation de liaisons chimiques suivant les différentes directions de l'espace, au cours d'une polymérisation de polymères linéaires, qui conduit à la formation d'un réseau tridimensionnel [Wiess.P 2010] (voir

figure II.4).



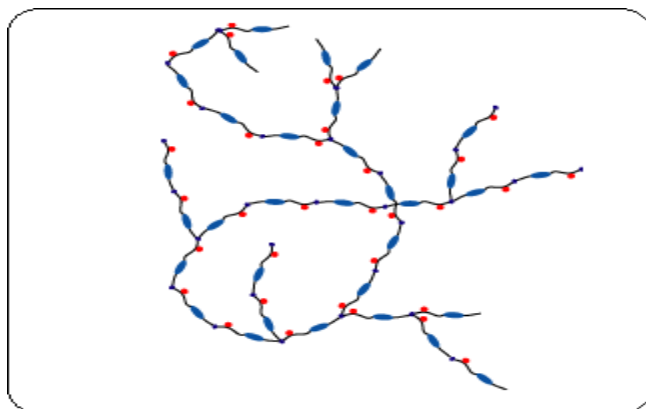
**Figure II.4 :** Représentation schématique d'un polymère tridimensionnel

#### II.2.2.4 Selon leur comportement thermique :

Les propriétés des polymères permettent des usages très variés. On peut ainsi les regrouper dans quatre familles :

##### II.2.2.4.1 Polymères thermoplastiques :

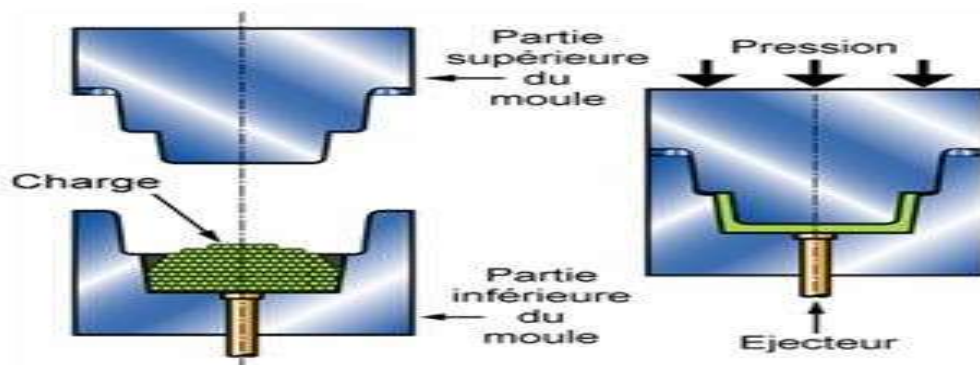
Un thermoplastique est un polymère linéaire ou ramifié pouvant être ramolli par chauffage et durci par refroidissement dans un intervalle de température spécifique. Ces polymères peuvent cristalliser thermoplastes amorphes ou thermoplastes semi-cristallins comme le polyéthylène (PE), le poly (chlorure de vinyle) (PVC) ou le polystyrène (PS) sont mis en forme par diverses techniques comme l'injection, l'injection-soufflage, l'extrusion ou le roto moulage. (Voir Fig. II.5). Dans la majorité des cas, le polymère ayant la forme désirée récupère son état partiellement cristallin ou amorphe après refroidissement.



**Figure II.5 :** Représentation schématique d'un polymère thermoplastique

### II.2.2.42 Les polymères thermodurcissables :

Un thermodurcissable est un produit (poudre à mouler solide ou résine liquide) transformé irréversiblement par polymérisation en un réseau tridimensionnel infusible et insoluble que l'on qualifie de thermo durci. Il est souvent d'usage, dans l'industrie, d'employer abusivement le terme thermodurcissable pour désigner à la fois le système réactif initial, soluble et fusible et le produit final et infusible. Le réactif initial peut être composé d'un monomère ou d'un mélange de monomères (résines aminoplastes et phénoplastes, silicone,...) ou plus fréquemment d'un mélange de Polymère linéaire de faible masse molaire et de monomère (résine époxy, résines polyesters Insaturés,...). . Dans tous les cas, la réticulation s'effectue sous l'action de la chaleur et / ou de catalyseurs. Ces polymères amorphes ont une température de transition vitreuse élevée (80 °C à + de 150 °C) mais, du fait de la réticulation, ne présentent pas d'état caoutchouteuse ni d'état liquide. La mise en œuvre des thermodurcissables est donc moins aisée que celle des thermoplastiques car il faut impérativement effectuer la mise en forme en même temps que la réaction chimique de réticulation. Cependant, les thermodurcissables présentent une résistance mécanique, chimique et thermique plus élevées que les thermoplastiques. .



*Figure II.6 : Thermodurcissable*

### II.2.2.43 Les élastomères :

Un élastomère est un polymère présentant des propriétés « élastiques », obtenues après réticulation. Il supporte de très grandes déformations avant rupture. Le terme de caoutchouc est un synonyme usuel d'élastomère.

Les matériaux élastomères tels que les pneumatiques sont souvent à base de caoutchouc naturel (sigle NR) et de caoutchouc synthétique (coupage).



Le caoutchouc naturel est resté longtemps le seul élastomère connu.

En 1860, le chimiste anglais Charles Hanson Greville Williams montre que ce matériau est un *polyisoprénoïde*.

Le premier brevet sur la fabrication du caoutchouc synthétique est déposé le 12 septembre 1909 par le chimiste allemand Fritz Hofmann.

En toute rigueur, les élastomères ne font pas partie des matières plastiques.



*Figure II.7 : Élastomères*

#### **II.2.2.4 Les polymères thermostables :**

Ce sont des polymères qui conservent leurs propriétés quelques minutes à 600°C, quelques heures à 400°C, plus de 100 heures à 300°C et plus de 30000 heures à 220°C [R. Perrin 2011].

#### **II.2.2.5 Selon les usages technologiques :**

On peut distinguer [BEHRENS.G 1995] :

- Les fibres synthétiques (nylon, tergal) ou naturelles (coton, soie) ;
- Les plastiques : ce sont les plastiques au sens large, regroupant les thermodurcissables et les thermoplastiques ;
- Elastomères : Doués de propriétés élastiques et / ou caoutchoutiques ;
- Caoutchoucs synthétiques : polymères du butadiène de l'isoprène chloroprène.
- Caoutchoucs naturels.

**II.2.2.6 Selon l'importance économique :**

Pour les polymères, comme pour tous produits industriels, il existe une corrélation entre le tonnage et le prix, ceci permet de distinguer trois grandes catégories de polymères commerciaux :

**II.2.2.6.1 Les polymères de grande diffusion :**

Dont le volume des ventes et de production est élevé et dont le prix est faible. Comme : PE, PP, PS, PVC [BEHRENS.G 1995] :

**II.2.2.6.2 Les polymères à hautes performances :**

Dont le volume des ventes est le plus faible et les prix les plus élevés.

**II.2.2.6.3 Les polymères techniques :**

Dont le volume et le prix sont intermédiaires entre les deux catégories précédentes, comme : polyamides, Polyéthylène.

**II.2.3 Propriétés des polymères :****II.2.3.1 Les Propriétés physiques :**

Les propriétés physiques des matériaux polymères sont une moyenne de celles des composants quand il s'agit de masse volumique ou de la reprise d'humidité. Pour le reste, ces matériaux sont souvent inhomogènes et il n'y a pas de règle d'addition pour prévoir les propriétés à partir de celles des composants [SAEEDI.M 2014]

Avant tout, rappelons qu'il existe une grande variété de matières plastiques, tout comme il existe un grand nombre d'alliages métalliques, une des caractéristiques physiques générales des polymères est :

**II.2.3.1.1 La masse volumique :**

La masse volumique des matières plastiques est peu élevée. La légèreté des polymères est sans aucun doute une des qualités qui a le plus largement contribué à leur diffusion.

En ce qui concerne le rapport (résistance à la traction / masse volumique), certains polymères sont en fait supérieurs bien à des matériaux métalliques [CARREGA.M 2009].

La faible masse volumique des plastiques est due au faible poids atomique des principaux atomes de leurs chaînes (principalement l'hydrogène et le carbone)

**II.2.3.2 Les Propriétés thermiques :**

La température de transition vitreuse "Tg" et la température de fusion "Tf" sont les deux températures fondamentales nécessaires dans l'étude des matériaux polymères.

La température de transition vitreuse est partiellement importante pour les polymères amorphes, notamment les thermoplastiques amorphes, pour lesquels, il n'existe aucune force de cohésion importante autre que l'enchevêtrement. Les températures caractéristiques d'un seul et même matériau peuvent alors être classées de la façon suivante :

Température de transition vitreuse < Température de cristallisation < Température de fusion < Température de décomposition thermique

Selon la température à laquelle il est soumis, un matériau polymère peut présenter des comportements mécaniques différents. Ceci peut se produire pour les thermoplastiques semi cristallins dans un domaine même étroit de la température [CARREGA.M 2009]

### **II.2.3.3 Applications des polymères :**

Les polymères constituent une des principales révolutions techniques. Ceux-ci sont utilisés pour un nombre extraordinaires d'applications à tous les échelons de la vie (voir tableau II.2).

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

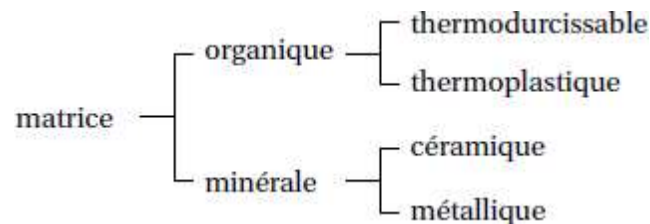
Domaines	Exemples
<b>Le secteur de la construction</b>	Les portes, conduites d'eau et l'assainissement, peinture des murs des planchers et des plafonds, revêtement du sol
<b>Industrie de l'emballage</b>	Bouteilles, pots de yaourt, boîtes aux lettres, problème thermique, gainage films vidéo
<b>Médecine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

### **II.3 Les matériaux composites :**

Un matériau composite peut être défini comme l'association d'une ou de plusieurs phases discontinues réparties dans une même phase continue. L'assemblage final donne un nouveau matériau dont on attend des propriétés supérieures à celles qu'auraient les constituants élémentaires pris séparément. Dans une terminologie issue du vocabulaire de la résistance des matériaux, les constituants de la phase discontinue sont appelés de manière générique : « renforts ». Le rôle essentiel des renforts est d'assurer la tenue mécanique du composite. La phase continue est appelée « matrice ». En premier lieu, la matrice garantit la cohésion de la structure et la transmission des efforts mécaniques aux renforts. Elle fournit également une protection à ces derniers contre diverses agressions chimiques qui pourraient provenir de l'environnement extérieur. D'un point de vue général, les matériaux qui constituent la matrice peuvent être des métaux, des céramiques ou des polymères. On peut utiliser des renforts de type particulaire ou fibreux (fig.I-1). On distingue les fibres courtes (longueur : 0,1 mm à 1mm), longues (longueur : 1 mm à 50 mm) et continues (longueur supérieure à 50 mm). Dans la suite, nous ne nous intéresserons qu'à la famille de composites faisant l'objet de cette thèse : fibres longues et matrice polymère.

**Matrice :**

La matrice est, avec les renforts, l'un des deux principaux constituants des matériaux composites. C'est le terme désignant la résine polymérisée dont le rôle est de maintenir les renforts en place et de leur assurer la cohésion et la protection. Elle permet également la transmission des efforts mécaniques vers les renforts. La matrice est généralement homogène et isotrope ; on distingue les matrices céramiques, les matrices métalliques, les matrices minérales et les matrices organique



*Figure II.8 : Types de matrice*

**II.4 Matériaux nano-composites :**

Les nano composites 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 nano composites 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.

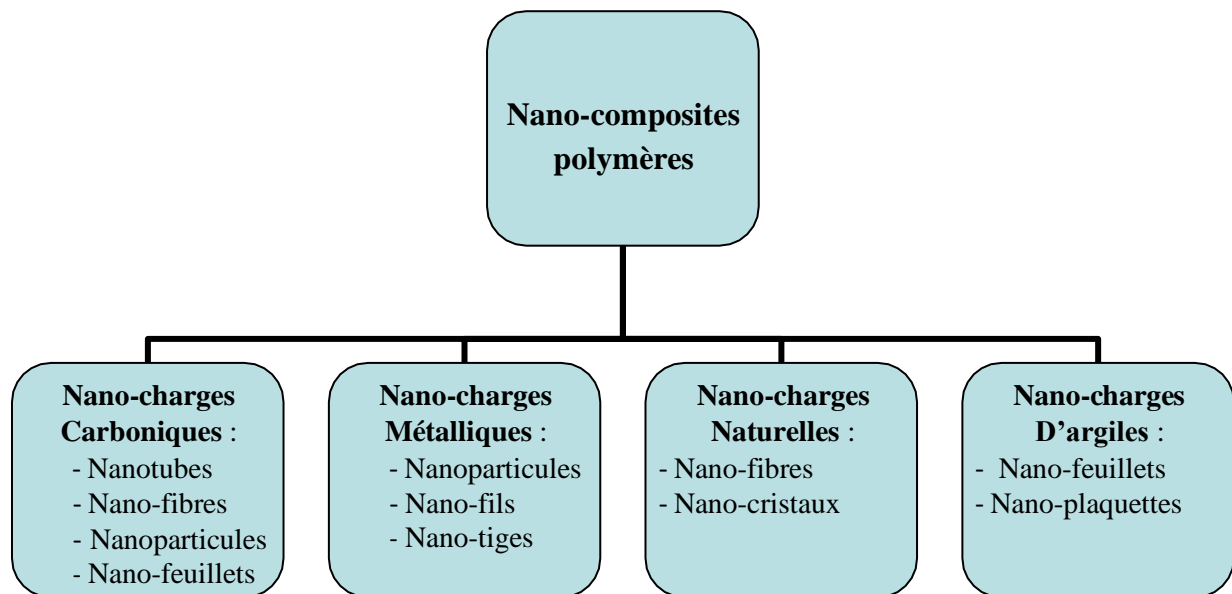
On peut classer les nano-composites en deux grandes familles selon la nature de la matrice :

**II.4.1 Nano-composites à matrice céramique :**

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 hautes températures [BRIAN.F 2004].

### II.4.2 Nano-composites à matrice polymère

La deuxième grande famille de nano-composites regroupe les matériaux à matrices polymères. On peut classer les nano-composites à matrice polymères en quatre sous-familles (ce sont les classes les plus importantes) selon le type de la nano-charge incorporée dans la matrice (Figure II.9) et leur intérêt scientifique [ALAMI.M 2015].



*Figure II.9 : Classification des nano-composites polymères selon le type de la nano-charge renforçant*

### II.4.3 Nano-composite polymère/Nanotube de carbone :

Grâce à leurs excellentes propriétés électriques, thermiques et mécaniques, les NTC peuvent être utilisées comme agents de renforcement pour les nano-composites de hautes performances. Ajayan et al sont les premiers qui ont rapporté des nano-composites polymères en utilisant les NTC comme nano-charges. Puis, le nombre d'articles et de brevets dans les composites polymères contenant des NTC est en augmentation chaque année. Presque toutes les matrices polymères ont été utilisées pour ce type de matériaux composites, en incluant les thermoplastiques, les résines thermodurcissables, les polymères solubles dans l'eau, les polymères cristallins liquides. Les propriétés des composites polymères qui peuvent être améliorées grâce à la présence des nanotubes de carbone comprennent la résistance à la traction, le module de young, la ténacité, la température de transition vitreuse, la conductivité thermique, la conductivité électrique, la résistance au solvant, les propriétés optiques [EL

ACHAY.M 2012], etc. Il est nécessaire de développer de procédés pour optimiser l'incorporation des nanotubes de carbone dans les matrices.

Pour y parvenir, quatre paramètres sont déterminants [LUCAS.A 2009] :

- Les propriétés structurales : le facteur de forme et la qualité (quantité de défauts et d'impuretés) ;
- L'état de dispersion au sein de la matrice ;
- Le degré d'alignement dans une direction donnée ;
- Les propriétés adhésives avec la matrice, pour optimiser le transfert de contrainte.

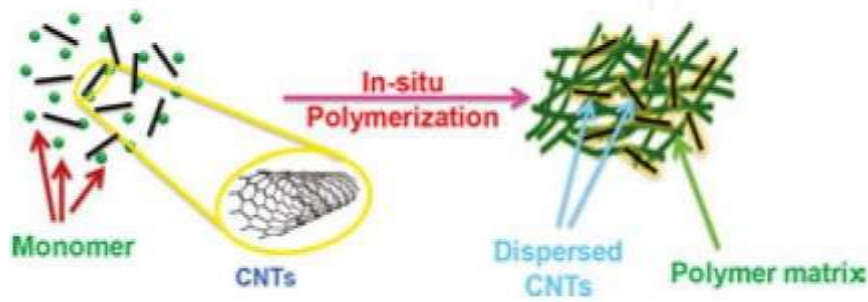
#### **II.4.3.1 Préparation des Nano-composites :**

Les choix du procédé de mise en œuvre sont primordiaux pour la fabrication des nano-composites car ils conditionnent la microstructure et ont une influence sur les propriétés physico-chimiques, mécaniques et autres. En effet chaque procédé fait intervenir des paramètres (température, temps de séchage, solvant, etc...) qui affectent la microstructure du nano-composite [GAIKWAD.S 2018]. Il existe dans la littérature trois (3) procédés (polymérisation *in situ*, voie fondue et mélange en solution) qui ont leurs avantages et inconvénients.

##### **II.4.3.1.1 Polymérisation in situ :**

Le premier procédé de fabrication est la polymérisation *in situ*. On trouve dans la littérature des données qui montrent son utilisation dès les années 1965 [MAPE.M 2003]. Il est divisé en plusieurs étapes. On ajoute dans un premier temps les renforts aux monomères dissouts dans un solvant. Les renforts sont dispersés dans la solution (solvant + monomères) par ultrasons ou par agitation mécanique. Après la phase de dispersion vient ensuite la polymérisation. A la fin du procédé, il ne reste plus qu'à extraire le monomère résiduel par dégazage sous vide par exemple. L'avantage de ce procédé est qu'il permet également d'obtenir une bonne dispersion des renforts grâce au fait qu'elles sont introduites dans le monomère fondu qui a une faible viscosité.

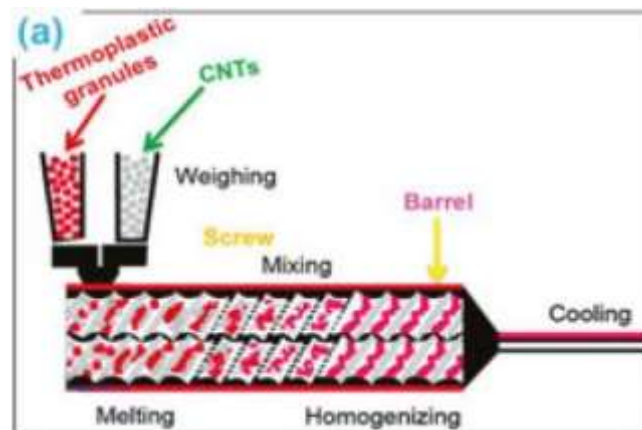




*Figure II.10 : Représentation schématique du procédé de polymérisation in situ*

### II.4.3.1.2 Voie fondue :

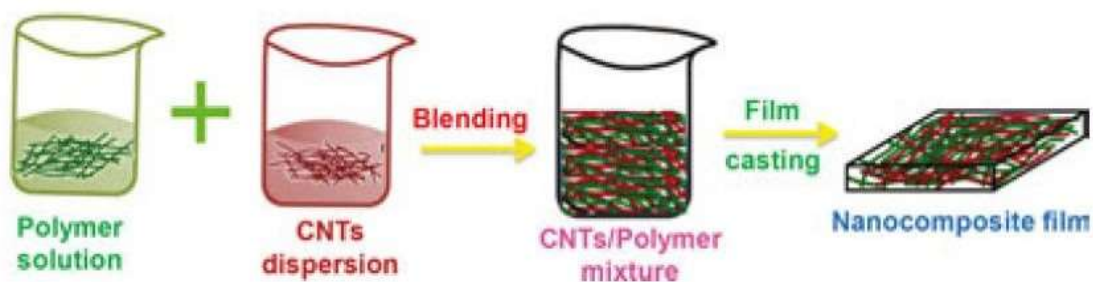
Le second procédé est celui par voie fondue. Ce procédé est facilement industrialisable car il permet une production en continue. La fabrication des nano-composites se fait par extrusion-injection. Ce procédé permet grâce à des températures et des efforts de cisaillement élevés de fondre le matériau. En plus, il est possible de maîtriser les efforts de cisaillement (notamment à l'aide d'extrudeuse bi-vis), les temps et les températures de mélanges. L'avantage de cette méthode est qu'elle permet de maîtriser les paramètres influençant la dispersion des charges dans la matrice. Son inconvénient est que l'état de dispersion qu'il permet d'obtenir est de l'ordre du micromètre [Hu.G 2003], ce qui n'est pas adapté aux nano-composites. L'état de dispersion peut être amélioré en augmentant les efforts de cisaillement mais cela conduit à une dégradation de la matrice.



*Figure II.11 : Représentation schématique d'une extrudeuse à double vis pour le mélange en phase fondue de NTC avec des matrices thermoplastiques.*

### II.4.3.1.3 Mélange en solution :

Le troisième procédé est le mélange en solution. Il est particulièrement adapté pour la fabrication des composites en faibles quantités de renforts, ce qui est le cas des nano-composites. Il consiste à mélanger les renforts et le polymère dans un solvant. La dispersion des renforts se fait généralement par ultrasons. Cette méthode implique d'utiliser un solvant compatible avec la matrice et les renforts. Bien que efficace pour disperser les renforts, cette méthode a la réputation de détruire les chaînes macromoléculaires par une exposition non maîtrisée aux ultrasons. Il est également difficile d'éliminer totalement le solvant. Une des solutions pour contourner ces inconvénients est l'utilisation des ultrasons pour disperser les charges dans le solvant et l'ajout du polymère au mélange hors du bain ultrason. Afin de conserver la dispersion obtenue par ultrason et peut-être de l'améliorer, il est nécessaire d'utiliser un agitateur magnétique pour mélanger les charges et le polymère après le bain ultrason [ZOU..Q 2017].



*Figure 12. Représentation schématique de la méthode de traitement de mélange en solution.*

#### II.4.4 Alignement des nanotubes de carbone dans les nano-composites :

Les propriétés supérieures des NTC offrent des possibilités intéressantes pour les nouveaux nano-composites, mais la limitation importante pour certaines applications potentielles des NTC provient du fait que les nanotubes orientés de manière aléatoire, noyés dans des matrices polymères, ont présenté des conductivités électriques et thermiques nettement inférieures à celles attendues [FISCHER.J 1997]. L'alignement des nanotubes peut être obtenu avant la fabrication du composite ou pendant la fabrication du composite ou après la fabrication du composite par polymérisation in situ. Haggenueller et al. (2000) ont essayé une combinaison de méthodes de coulée en solution et de mélange à l'état fondu pour disperser des CNT à paroi unique dans des films de PMMA, puis filées à l'état fondu pour donner des fibres. Cependant, seul le procédé de mélange à l'état fondu s'est révélé efficace pour former des fibres continues. Ma et al. (2008) ont étudié l'alignement et la dispersion de

composites fonctionnalisés à base de nanotubes de PMMA induit par un champ électrique et ont obtenu une amélioration significative de la qualité de la dispersion et de la stabilité de l'alignement pour les MWCNT oxydés par rapport aux MWCNT vierges. Camponeschi et al. (2007) ont constaté que l'orientation et l'alignement des NTC incorporés dans l'époxy sous un champ magnétique augmentaient et montraient une amélioration des propriétés mécaniques des nano composites résultants. Gao et al. (2004) ont préparé des fibres SWCNT / poly (vinyl pyrrolidone) par électrofilature à l'aide de forces électrostatiques et ont constaté que les SWCNT présentaient un bon alignement et une bonne dispersion. Xie et al. (2005) ont montré qu'une dispersion et un alignement améliorés des NTC dans les matrices de polymères améliorent considérablement les propriétés mécaniques, électriques, thermiques, électrochimiques, optiques et super-hydrophobes des nano-composites NTC / polymère. Safadi et al. (2002) ont préparé des films nano-composites PS / MWCNT par centrifugation à grande vitesse (2200 tr / min) et ont révélé que les MWCNT étaient alignés selon des angles spécifiques par rapport à la direction radiale: 45 ° et 135 ° en moyenne. La présence d'environ 2,5% en volume de MWCNT double le module de traction et transforme le film d'isolant en conducteur.

#### **II.4.4.1 Propriétés des nano-composites CNT / polymère :**

Grâce à leurs excellentes propriétés électriques, thermiques et mécaniques, les NTC peuvent être utilisées comme agents de renforcement pour les nano-composites de hautes performances. Ajayan et al sont les premiers qui ont rapporté des nano-composites polymères en utilisant les NTC comme nano-charges. Puis, le nombre d'articles et de brevets dans les composites polymères contenant des NTC est en augmentation chaque année. Presque toutes les matrices polymères ont été utilisées pour ce type de matériaux composites, en incluent les thermoplastiques, les résines thermodurcissables, les polymères solubles dans l'eau, les polymères cristallins liquides. Les propriétés des composites polymères qui peuvent être améliorées grâce à la présence des nanotubes de carbone comprennent la résistance à la traction, le module de young, la ténacité, la température de transition vitreuse, la conductivité thermique, la conductivité électrique, la résistance au solvant, les propriétés optiques [EL ACHAY.M 2012], etc

##### **II.4.4.1.1 Propriétés mécaniques des nano-composites CNT / polymère :**

Comme discuté ci-dessus, les excellentes propriétés mécaniques des NTC suggèrent que l'incorporation d'une très petite quantité de NTC dans une matrice polymère peut conduire à des matériaux de structure ayant un module et une résistance significativement élevés. Des progrès importants ont été réalisés dans l'amélioration des propriétés mécaniques de la matrice polymère en mélangeant une petite fraction de NTC. Qian et al. (2000) ont rapporté que l'ajout de 1% en poids de MWCNT dans le polymère par la méthode d'évaporation en solution entraîne des améliorations de 36–42 et ~ 25% du module de traction et de la résistance à la traction, respectivement. Biercuk et al. (2002) ont également signalé une augmentation de 3,5 fois la résistance à la pénétration (dureté de Vickers) lors de l'ajout de 2% en poids. % SWCNT en résine époxy. Cadek et al. (2002) ont également constaté une amélioration significative du module et de la dureté (1,8 fois et 1,6 fois) lors de l'ajout de 1% en poids de MWCNT dans la matrice polymère. La dispersion et l'alignement homogènes des NTC dans la matrice polymère ont eu un effet significatif sur les propriétés des composites résultants. Velasco-Santos et al. (2003) ont rapporté qu'en augmentant la dispersion de NTC en utilisant une polymérisation in situ, le module de stockage des nano-composites PMMA / MWCNT à 1% en poids de MWCNT à 90 ° C augmentait de 1135%.

Bien que l'addition de NTC conduise à une amélioration des propriétés mécaniques de la matrice polymère, l'amélioration reste bien en dessous de la valeur attendue. Au stade actuel, les propriétés extraordinaires des NTC ne sont pas encore pleinement utilisées dans les composites polymères. De nombreux travaux de recherche ont indiqué qu'une faible adhérence entre la matrice et le nanotube est le facteur limitant pour conférer les excellentes propriétés mécaniques des nanotubes dans les composites. Le transfert de charge de la matrice aux NTC jouant un rôle clé dans les propriétés mécaniques du nano-composite, une bonne liaison interfaciale est très importante. Le transfert de charge entre la matrice et la charge dépend de la contrainte de cisaillement interfaciale entre les deux [SCHADLER.L 1998].

#### **II.4.4.12 Propriétés électriques des nano composites CNT / polymère :**

Dotés de propriétés mécaniques exceptionnelles, les NTC possèdent également une conductivité électrique intrinsèque très élevée. La conductivité électrique des différents NTC variait de  $10^7$  à  $10^8$  S / m, ce qui est comparable à celle des métaux [EBBESEN.T 1996]. La conductivité électrique très élevée des NTC a contribué à conférer une conductivité à un matériau hautement isolant tel qu'un polymère en fabriquant des nano composites polymères. L'amélioration de la conductivité électrique du polymère isolant de plusieurs ordres de grandeur a été obtenue avec une très faible charge (0,021% en poids) de nanotubes

dans les matrices de polymère, ce qui a contribué à préserver d'autres aspects de la performance des polymères tels que la clarté optique, les propriétés mécaniques. Par conséquent, ces matériaux conducteurs sont de plus en plus demandés dans différents domaines d'application, tels que les revêtements conducteurs transparents, la dissipation électrostatique, la peinture électrostatique et les applications de protection contre les interférences électromagnétiques.

La conductivité électrique des nano composites polymères renforcés aux NTC dépend de nombreux facteurs, notamment le type de NTC, le rapport de longueur, la fonctionnalisation de surface et la teneur en NTC. La conductivité électrique du nano composite augmente avec l'augmentation de la charge en NTC jusqu'à une concentration de charge critique où une augmentation spectaculaire de la conductivité est observée. Cette concentration critique de charge est appelée concentration de seuil de percolation électrique. À la concentration de seuil de percolation, la charge forme un réseau conducteur tridimensionnel au sein de la matrice, ce qui permet à un électron de passer d'une charge à une autre, ce qui surmonte la résistance élevée offerte par la matrice polymère isolante. Étant donné que la formation de réseaux de percolation dépend à la fois de la conductivité intrinsèque et du facteur de forme de la charge, les nano-composites nanotube / polymère présentent un seuil de percolation très bas en raison de la conductivité élevée et du facteur de forme élevé des NTC. Bryning et al. (2005) ont étudié l'effet du rapport d'aspect sur la concentration du seuil de percolation en préparant des nano-composites SWCNT / époxy avec des nanotubes provenant de deux sources différentes, HiPco et four à laser, présentant des rapports d'aspect de ~ 150 et ~ 380 respectivement. Ils ont signalé un seuil de percolation plus faible avec les nanotubes à rapport d'aspect élevé. Une observation similaire a également été faite par Bai & Allaoui (2003) ils ont constaté une diminution de plus de 8 fois de la concentration seuil dans les composites MWCNT / époxy lorsque la longueur du MWCNT était augmentée de 1 à 50  $\mu\text{m}$ . En général, la concentration minimale du seuil de percolation pour le SWCNT / nano-composite polymère est de 0,0021% en poids dans une matrice époxy [MARTIN.A 2004]. Pour différents systèmes de polymères, elle variait de 0,0021 à 15% en poids de charge en NTC [BAUHOFER.W 2009]. Ces études montrent que la concentration de seuil de percolation et la conductivité nano-composite dépendent également du type de polymère, de la méthode de synthèse, du rapport de longueur des CNT, du démêlage des agglomérats de CNT, de la distribution spatiale uniforme des différents CNT et du degré d'alignement [BRYNING.M 2005]. Un autre facteur qui affecte considérablement la

conductivité électrique des nano-composites est la fonctionnalisation chimique des NTC car elle perturbe la conjugaison étendue des nanotubes et réduit ainsi la conductivité électrique des nanotubes isolés. Sulong et al. (2009 ) ont montré que l'incorporation de MWCNT fonctionnalisés acides et octadécylés dans une matrice époxy diminuait la conductivité électrique des nano-composites. Des résultats similaires ont également été rapportés par [PARK.C 2002]. Par conséquent, il est important d'optimiser les conditions de modification ou le réactif afin d'obtenir une dégradation minimale des propriétés électroniques des NTC.

#### **II.4.4.2 Propriétés thermiques :**

Les propriétés thermiques d'un composite sont tout aussi importantes que ses propriétés mécaniques et électriques car il donne plus de liberté dans la sélection des conditions de traitement et du domaine d'application. Il a été observé que l'incorporation de NTC dans les matrices polymères entraînait une augmentation des températures de transition vitreuse, de fusion et de décomposition thermique en raison de la mobilité entravée des chaînes et des segments des polymères. Pour améliorer l'endurance thermique des nano composites CNT / polymère, un tensioactif en tant qu'agent mouillant a également été incorporé. Gong (2000 ) et Velasco-Santos et al. (2003) ont indiqué que l'addition de 1% en poids de NTC avec un agent tensioactif dans une matrice époxy et en PMMA augmentait la température de transition vitreuse d'environ 25 et environ 40 ° C. La stabilité thermique et la température de fusion des matrices polymères ont été améliorées en présence de NTC. En raison de l'excellente conductivité thermique des NTC, leur incorporation améliore considérablement les propriétés de transport thermique des nano-composites polymères, ce qui a pour conséquence son utilisation en tant que cartes de circuit imprimé, connecteurs, matériaux d'interface thermique, dissipateurs de chaleur et autres systèmes de gestion thermique à hautes performances. Choi et al. (2003 ) ont rapporté une augmentation de 300% de la conductivité thermique de la matrice époxy à la température ambiante sous une charge de 3% en poids de SWCNT et une augmentation supplémentaire (10%) lorsque aligné magnétiquement [CHOI.E 2003].

##### **II.4.4.2.1 Autre propriétés :**

Dotés de propriétés exceptionnelles des nano-composites, ils sont aussi possèdent d'autres propriétés essentiels, on peut citer :

##### **II.4.4.2.1.1 Verrouillage micromécanique :**

Il s'agit de la quantité de transfert de charge due à l'emboîtement mécanique qui est très médiocre dans les composites à nanotubes en raison de la surface lisse au niveau atomique des nanotubes. Comme les NTC présentent certains défauts de surface, tels que des diamètres variables et des courbures / torsions dues à des défauts non hexagonaux, le long des NTC, l'enchevêtrement mécanique joue un rôle dans l'adhérence NTC – polymère.

#### **II.4.4.2.1.2 Liaison chimique entre la charge et la matrice :**

Une liaison chimique ionique ou covalente améliore de manière significative l'interaction interfaciale entre la matrice et la charge qui permet un transfert de contrainte.

#### **II.4.4.2.1.3 Faible liaison de van der Waals entre la charge et la matrice :**

L'interaction de van der Waals découle de la proximité moléculaire et constitue le seul mode d'interaction entre les NTC et la matrice en l'absence de liaison chimique.

Par conséquent, la formation d'une liaison chimique entre les NTC et le polymère peut améliorer considérablement les propriétés mécaniques des nano-composites. Récemment, Blake et al. (2004) ont mis au point des MWCNT fonctionnalisés au butyl-lithium qui peuvent être liés par covalence au polypropylène chloré (CPP). Le CPP / MWCNT a ensuite été composé avec une solution de CPP / tétrahydrofurane (THF) pour obtenir des nano-composites CPP / MWCNT. Ils ont montré que lors de l'addition de 0,6% en volume de MWCNT, le module était augmenté de trois fois et la résistance à la traction et la ténacité (mesurées par l'aire sous la courbe contrainte-déformation) augmentées de 3,8 fois (de 13 à 49 MPa) et 4 fois (de 27 à 108 J / g), respectivement. Bal & Samal (2007) ont montré que les NTC fonctionnalisés par une amine sont complètement dispersés dans la matrice polymère par rapport aux NTC non modifiés. Un arrachement télescopique a également été observé dans le cas de MWCNT fonctionnalisés [GOJNY.F 2005]. Il a été observé que, bien que les NTC aient été retirés de la matrice, le mur extérieur restait toujours dans la matrice. Ceci est possible car seules des forces de van der Waals faibles sont présentes entre les différents tubes concentriques du MWCNT, le tube externe étant lié de manière covalente à la matrice. Un tel processus d'arrachement suggère qu'un transfert de charge efficace se produit de la matrice au tube externe, en raison de la forte liaison covalente entre la matrice époxy et le CNT.

#### **II.4.4.3 Application de nano composites NTC / polymère :**

Grâce à leur excellente gamme de propriétés, les NTC ont ouvert une nouvelle ère de matériaux multifonctionnels avancés. L'incorporation de NTC dans les matrices polymères

fournit des matériaux qui pourraient être utilisés pour de nombreuses applications d'ingénierie à haute performance. À l'heure actuelle, l'utilisation la plus répandue des nano composites à base de CNT est l'électronique. Ces nano composites pourraient être utilisés pour protéger des interférences électromagnétiques et en tant que composants de décharge électrostatique. La capacité d'absorption des micro-ondes des nanotubes pourrait être exploitée pour chauffer des structures de logement temporaires et pourrait avoir des applications dans l'exploration spatiale. De fines couches de nanotubes sur du plastique pourraient également être utilisées dans des composites conducteurs transparents. La résistance mécanique élevée de ces nano composites pourrait être utilisée pour fabriquer des articles de sport haut de gamme tels que des raquettes de tennis, des battes de baseball, etc. et offrant ainsi des performances supérieures.

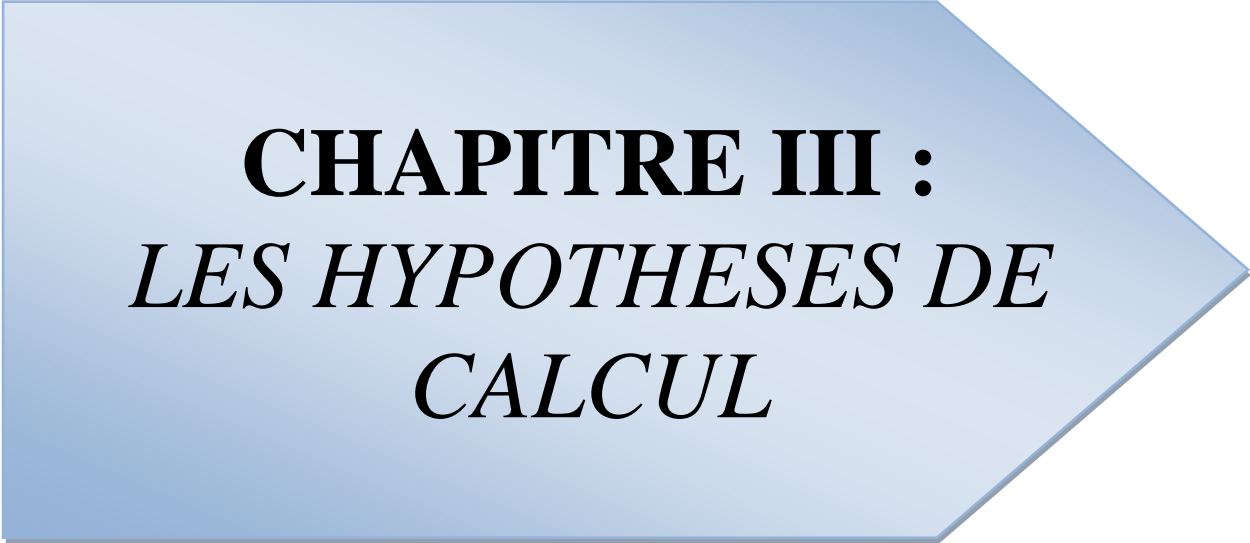
#### **II.4.5 Marchés :**

En bref, le marché le plus important pour les nano-composites à base de CNT sera sans aucun doute celui des applications à haute valeur pouvant absorber les coûts supplémentaires, y compris les secteurs commerciaux tels que le génie civil (des structures comme des bâtiments ou encore des grattes ciel en matériaux nano-composites), l'électronique, l'aérospatiale (qui nécessite des composites légers, à haute résistance et résistant aux températures et à la chaleur) et l'énergie (par exemple, dans des joints en caoutchouc renforcés de nanotubes pour de grandes plates-formes de récupération d'huile). Une fois que le coût des nanotubes sera comparable à celui de la fibre de carbone (ou même à celui d'un agent de renforcement beaucoup moins cher, le noir de carbone), des produits tels que des pneus en caoutchouc remplis de nanotubes pourraient devenir une réalité qui comprend des secteurs commerciaux tels que l'électronique, en particulier l'aérospatiale (ce qui nécessite des composites légers, à haute résistance et résistant aux températures élevées) et l'énergie (par exemple, les joints en caoutchouc renforcés de nanotubes pour les grandes plates-formes de récupération d'huile ou comme des joints utilisée dans le secteur des bâtiments et travaux public).



**II.5 Conclusion :**

Des études sur les nano-composites NTC / polymère suggèrent que les NTC ont un grand potentiel pour modifier les propriétés des matrices polymères. La qualité des nano-composites NTC / polymère dépend de nombreux facteurs, notamment le type de NTC, la chiralité, la pureté, la densité de défauts, le facteur de forme, le pourcentage de charge, la dispersion, l'alignement et l'adhésion interfaciale entre le nanotube et la matrice polymère. De nombreux travaux de recherche ont été menés pour améliorer la qualité des NTC et des techniques de traitement. Le plus grand défi pour réaliser tout le potentiel des NTC consiste à obtenir une dispersion homogène de ceux-ci de manière à disposer d'une surface de charge maximale pour le transfert de charge entre charge et matrice. La fonctionnalisation des nanotubes constitue un moyen pratique d'améliorer la dispersion et le transfert des contraintes entre les NTC et la matrice polymère mais il faut encore améliorer ce domaine pour préserver les propriétés intrinsèques des NTC. La tâche réelle de dispersion des NTC dans la matrice polymère est réalisée au cours de sa fabrication. Les trois principales techniques de traitement, à savoir la polymérisation en solution, en fusion et in situ, ont leurs avantages uniques dans la fabrication de nano-composites CNT / polymère. Bien que le mélange en solution produise un composite de haute qualité, le mélange en fusion est beaucoup plus simple et constitue une option pour une production à grande échelle. Récemment, la polymérisation in situ montre également un grand potentiel pour la fabrication de nano-composites CNT / polymère. Le succès de la technique de traitement est directement lié à la performance du composite. L'amélioration maximale des propriétés mécaniques de la matrice polymère est observée en cas de polymérisation in situ qui produit une liaison covalente entre les NTC et la matrice polymère. . Nous pouvons donc enfin conclure que les NTC sont une matière de remplissage idéale pour la fabrication de composites polymères.



**CHAPITRE III :**  
*LES HYPOTHESES DE  
CALCUL*

**Introduction :**

Les plaques sont des structures très utilisées dans l'industrie sous marines, l'aérospatial, le génie civil, le domaine de l'énergie, etc. Tous ces domaines sont stratégiquement et économiquement très importants. C'est pour cette raison que les plaques ont fait l'objet d'un très grand nombre de travaux depuis plus un siècle.

L'utilisation de plus en plus importante montre la nécessité impérieuse de l'étude de leur comportement mécanique et devient donc d'une grande importance et aide les ingénieurs à concevoir de meilleures structures. L'analyse vibratoire est une thématique actuelle importante, tant d'un point de vue académiques qu'industrielle, d'où il est nécessaire de passer par des méthodes d'homogénéisation classiques pour déterminer le comportement équivalent d'un matériau hétérogène.

Les matériaux composites sandwichs disposent d'atouts importants par rapport aux matériaux traditionnels. Ils apportent de nombreux avantages fonctionnels : légèreté, résistance mécanique et chimique, maintenance réduite, liberté de formes. Ils permettent d'augmenter la durée de vie de certains équipements grâce à leurs propriétés mécaniques et chimiques. Ils contribuent au renforcement de la sécurité grâce à une meilleure tenue aux chocs et au feu. Ils offrent une meilleure isolation thermique ou phonique et, pour certains d'entre eux, une bonne isolation électrique. Ils enrichissent aussi les possibilités de conception en permettant d'alléger des structures et de réaliser des formes complexes, aptes à remplir plusieurs fonctions. Dans chacun des marchés d'application (automobile, bâtiment, électricité, équipements industriels,...), ces performances remarquables sont à l'origine de solutions technologiques innovantes [ARBAOUI. J.E, 2009]. Dans ce chapitre on va présenter les définitions de la plaque et le sandwich ensuite on cite les fameuses théories qui décrivent le comportement des plaques en matériaux composites, où on va suivre l'évolution de ces théories en illustrant les principes, les applications et l'insuffisance de chaque théorie. Enfin on exposant la problématique de notre travail, en présentant la configuration géométrique d'une plaque en sandwich renforcée par un nanotube de carbone avec un développement mathématique détaillé afin de déterminer la formulation théorique.

**Description des plaques :**

Les plaques sont des éléments structuraux de forme plane avec une épaisseur assez petite voir négligeable par rapport aux autres dimensions, soumises en général à des charges qui provoquent des déformations de flexion en plus de l'étirement. Dans la plupart des cas,

l'épaisseur ne dépasse pas l'un dixième de la plus petite dimension dans le plan. En raison de la petitesse de la dimension d'épaisseur, il est souvent nécessaire de faire appel à l'élasticité tridimensionnelle pour la modélisation des plaques [BENNOUN.M 2016].

A côté des structures linéaires (poutres et cadres), on rencontre fréquemment, dans la construction, des structures qui s'étendent sur une surface plane ou courbe (structures bidimensionnelles). Dans ce cas, deux dimensions dominent la troisième (l'épaisseur). Si la surface est courbe, on parle de coque ou de coupole. Si la surface est plane, on doit distinguer entre :

- Les voiles plans ou les charges agissant essentiellement dans le plan du voile ;
- Les dalles, où les charges agissent essentiellement perpendiculairement à la surface.

Ce type de structures est rencontré très fréquemment dans la construction. Dans le bâtiment, cette forme de structure est même prédominante.

### Les Sandwichs :

Les matériaux sandwichs résultent généralement de l'association de deux semelles ou peaux de faible épaisseur, constituées deux matériaux à haute résistance et haut module et d'une âme beaucoup Plus épaisse et de faible densité. Ils ont pour avantages: une grande rigidité, une Résistance à la rupture élevée associées à un faible poids par unité de surface. Malgré une activité de Recherche et de développement sur ces matériaux, le comportement au cours de l'endommagement Reste peu connu. Le matériau sandwich possède une grande légèreté en flexion et c'est un excellent Isolant thermique (figure III.1) [ASSARAR.M 2007].

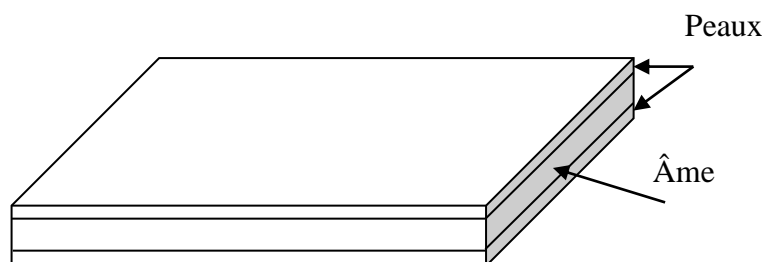


Figure III.1 Composite une plaque de sandwich

### Les hypothèses fondamentales de la théorie des poutres et des plaques :

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

### La théorie classique des plaques minces de Love-Kirchhoff (Classical Laminated Plate Theory CLPT) :

On parle d'une plaque mince, lorsque la flèche générée par les déformations de cisaillement reste négligeable devant la flèche générée par la courbure de la plaque. Dans le cas d'une plaque homogène isotrope, la part de cisaillement dans la flèche est directement liée à l'élanement ( $L/h$ ). La théorie CLPT (Classical laminated plate theory) se présente comme la plus simple des approches. Cette théorie se base sur les hypothèses de Love Kirchhoff [KIRCHOFF.G 1950], selon lesquelles une droite normale au plan moyen de la plaque reste perpendiculaire après déformation (figure III.2), ce qui revient à négliger les effets de déformation en cisaillement transverse [CUGNONI.J 2004].

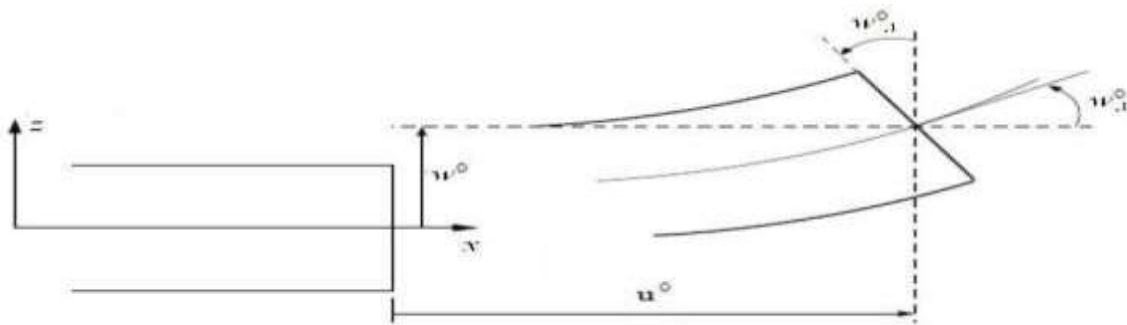


Figure III.2 Illustration de la plaque de Love-Kirchhoff

Le champ de déplacements de Love-Kirchhoff s'écrit alors, (III.1)

$$\begin{cases} u(x, y, z) = u_0(x, y) - z \frac{\partial w_0}{\partial x} \\ v(x, y, z) = v_0(x, y) - z \frac{\partial w_0}{\partial y} \\ w(x, y, z) = w_0(x, y) \end{cases} \quad (\text{III.1})$$

Avec :  $u_0$  et  $v_0$  : Les déplacements de membrane dans les directions x et y, respectivement,  $w_0$

La flèche de la plaque, et  $\frac{\partial W_0}{\partial x}$  et  $\frac{\partial W_0}{\partial y}$  : Les rotations dues à la flexion (sans cisaillement).

Le plan principal de la plaque est le plan (o, x, y) et l'épaisseur est orienté selon l'axe  $z \in [-h/2; +h/2]$

Puisque ce modèle ne tient pas en compte l'effet de cisaillement transverse, il donne des résultats imprécis pour les plaques épaisses.

### **La théorie de déformation en cisaillement du premier ordre (First Order Shear Déformation Théory FSDT) :**

La théorie de déformation en cisaillement du premier ordre a prolongé la théorie classique des plaques en tenant compte l'effet de cisaillement transverse, dans ce cas les contraintes et les déformations sont constantes à travers l'épaisseur de la plaque, ce qui oblige l'introduction d'un facteur de correction. Les études sur la théorie de déformation en cisaillement du premier ordre (FSDT) peuvent être référées dans [REISSNER.E 1945 et MINDLIN.R.D 1951] qui a mené au modèle de plaque de REISSNER-MINDLIN. Ainsi que [REDDY.J.N 1999]. L'hypothèse cinématique de MINDLIN est la suivante :

La normale reste droite mais non perpendiculaire à la surface moyenne (à cause de l'effet du cisaillement transverse) dans la configuration déformée (Figure III.3).

Le champ de déplacements de REISSNER-MINDLIN s'écrit :

$$\begin{cases} u(x, y, z) = u_0(x, y) - z\phi_x(x, y) \\ v(x, y, z) = v_0(x, y) - z\phi_y(x, y) \\ w(x, y, z) = w_0(x, y) \end{cases} \quad (\text{III.2})$$

Avec  $\phi_x$  et  $\phi_y$  : Les rotations de la normale au plan moyen autour des axes x et y

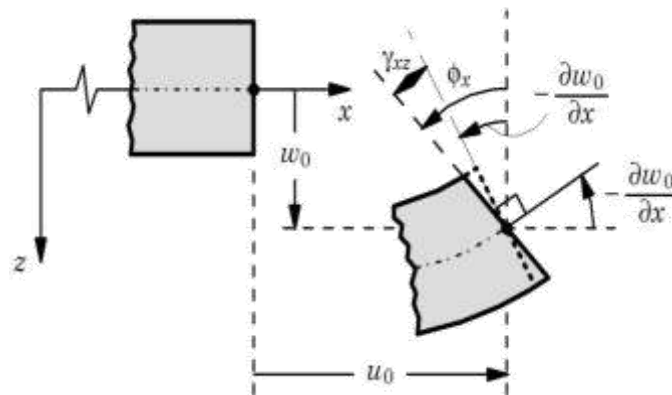


Figure III.3 : Illustration de la plaque de REISSNER-MINDLIN

Le champ de déplacement définis dans l'expression ci-dessus permet de reprendre la théorie classique des plaques décrite dans la dernière section par le remplacement,  $\phi_x = -\frac{\partial w_0}{\partial x}$

$$\phi_y = -\frac{\partial w_0}{\partial y}$$

D'ailleurs pour éviter l'introduction d'un facteur de correction, des théories de déformation en cisaillement d'ordre élevée ont été développées.

Avec ce choix de la forme des champs de déplacements, les déformations transversales  $\gamma_\alpha^0$  sont constantes en « z ». Les contraintes de cisaillement sont donc uniformes à n'importe quel point suivant l'épaisseur et ça évitent la discontinuité entre les couches dans les composites conventionnels. Cette mauvaise description d'uniformité de distribution des contraintes oblige à introduire des coefficients correcteurs pour mieux prendre en compte, dans l'écriture de l'énergie, les effets du cisaillement transversal [WHITNEY.J.M 1973]. Les résultats obtenus dépendent essentiellement du choix empirique dans des situations complexes des coefficients correcteurs et l'étude des plaques épaisses reste aléatoire par ce type d'approche cinématique.

### La théorie de déformation en cisaillement d'ordre élevé (Higher Order Shear Deformation Theory HSDT) :

Cette classe de théories plus fines a pour base un développement du déplacement dans l'épaisseur l'ordre deux ou plus. Ces théories sont particulièrement bien adaptées à la modélisation du comportement des plaques épaisses ou poutres courtes, où la déformation transverse joue un rôle prédominant. La plupart de ces modèles utilisent un développement en

série de Taylor, la théorie d'ordre élevé est basée sur une distribution non linéaire des champs dans l'épaisseur (figure III.4). Par conséquent, on tient compte des effets de la déformation transversale de cisaillement et/ou de la déformation normale transversale. Ces modèles n'exigent pas des facteurs de correction. Les références sur de tels modèles peuvent être trouvées dans [HILDERBRAND.F.B1949- Kant.T 2002]. Le champ de déplacement est généralement écrit comme suit :

$$\begin{cases} u(x, y, z) = u_0(x, y) - z \frac{\partial w_0}{\partial x} + f(z) \phi_x \\ v(x, y, z) = v_0(x, y) - z \frac{\partial w_0}{\partial y} + f(z) \phi_y \\ w(x, y, z) = w_0(x, y) \end{cases} \quad (\text{III.3})$$

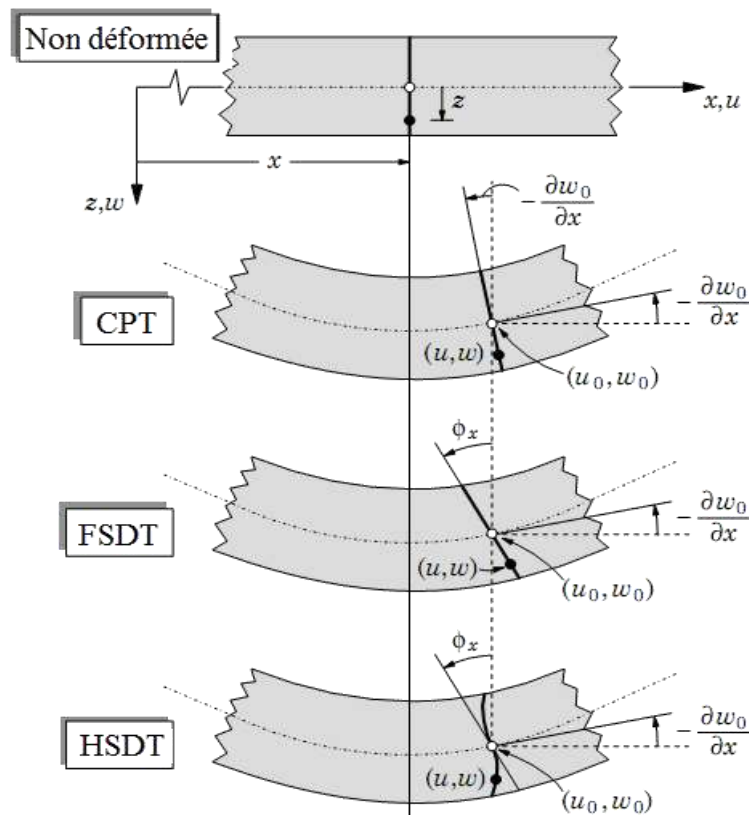


Figure III.4 : Description de la déformation d'une plaque selon les théories : classique (CLPT, FSDT, HSDT)



Dans la littérature, on trouve plusieurs approches pour la fonction  $f(z)$ , citons L'approche d'Ambartsumyan [AMBARTSUMYAN.S.A 1969] avec :

$$f(z) = \frac{z}{2} \left( \frac{h^2}{4} - \frac{z^2}{3} \right) \quad (\text{III.4})$$

L'approche de Reissner [REISSNER.E 1945], Panc et Kaczkowski avec ;

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

L'approche de Levinson, Murthy [REDDY.J.N 1999] et [MURTHY.M.V.V1981] avec :

$$f(z) = z \left( 1 - \frac{4z^2}{3h^2} \right) \quad (\text{III.6})$$

Dans le modèle de REDDY, le champ de déplacement membranaire est cubique et le déplacement normal  $w$  est constant [REDDY.J.N 1984]. Ce modèle donne une bonne approximation pour les contraintes de cisaillement transverse par rapport à la solution élastique tridimensionnelle dans le cas homogène [DUONG.V.A 2008]. La distribution des contraintes de cisaillement transversal est parabolique suivant l'épaisseur. Les conditions aux limites sur les surfaces libres sont satisfaites.

L'approche de Touratier [TOURATIER.M 1991] avec :

$$f(z) = \frac{h}{\pi} \sin\left(\frac{z}{h}\right) \quad (\text{III.7})$$

TOURATIER propose le modèle "sinus" (SSDT) qui est différent des autres modèles d'ordre supérieur puisqu'il n'utilise pas de fonction polynomiale. Une fonction trigonométrique sinusoïdale est donc introduite pour modéliser la répartition des contraintes de cisaillement suivant l'épaisseur. Les contraintes de cisaillement transverses déterminées par les modèles (sinus) prennent une forme sinusoïdale dans l'épaisseur de la poutre. Récemment, Afaq et al, proposent un modèle exponentiel (ESDPT) avec une cinématique plus riche [AFAQ.K.S 2003].

La fonction de distribution de cisaillement transverse est de la forme suivante:

$$f(z) = z e^{-2\left(\frac{z}{h}\right)^2} \quad (\text{III.8})$$

Le choix de la fonction exponentielle permet un développement en puissance pair et impair de la variable « z », alors que la fonction (sinus) ne permet qu'un développement en puissance impair [TOURATIER.M 1969]. La version hyperbolique de la théorie de déformation de cisaillement d'ordre élevé (The hyperbolic shear deformation plate theory HSDPT) développée par [AIT ATMANE.H 2010] est obtenue en prenant :

$$f(z) = \frac{\cosh(\pi/2)}{\cosh(\pi/2)-1} z - \frac{(h/\pi)\sinh\left(\frac{\pi}{h} z\right)}{[\cosh(\pi/2)-1]} \text{ et } \varphi_z = 0 \quad (\text{III.9})$$

### Configuration géométrique et propriétés de la plaque sandwich renforcée :

Comme indiqué sur les Figure (III.6) et (III.7), considérons le cas d'une épaisseur uniforme, une plaque composite composée de trois couches hétérogènes se référant à des coordonnées (x, y, z) de longueur a, de largeur b et d'épaisseur h. Dans cette étude, les faces supérieure et inférieure de la plaque sandwich sont à  $z = \pm h / 2$ , La plaque en sandwich est composée de trois couches élastiques, à savoir, la couche 1, la couche 2 et la couche 3 de bas en haut de la plaque sont désignées par  $h_1 = -h / 2$ ,  $h_2$ ,  $h_3$ ,  $h_4 = h / 2$ , respectivement.

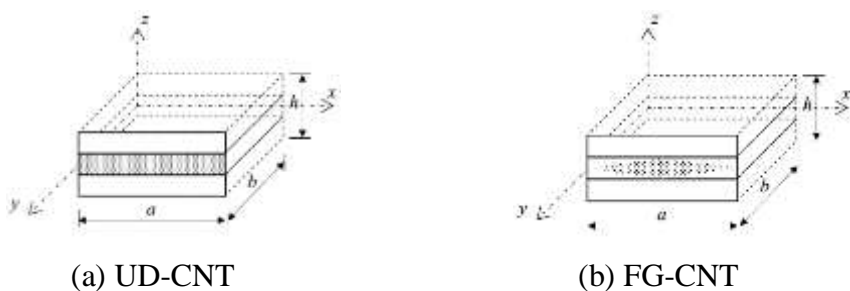
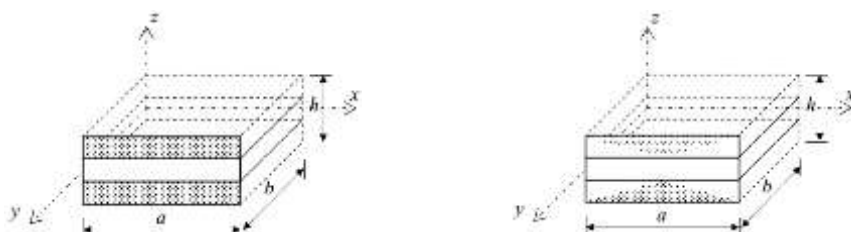


Figure III.6 Géométries de la plaque sandwich renforcée en âme



(a) UD-CNT

(b) FG-CNT

Figure III.7 : Géométries des plaques sandwich renforcée en peaux.

On suppose que les plaques sandwichs sont renforcées par deux types différents de distribution alignée de nanotubes de carbone sur toute l'épaisseur de la plaque. La couche UD-CNT représente la distribution uniforme et la couche FG-CNT est la distribution fonctionnellement graduée des CNT. La densité de NTC dans la zone est constante et la fraction volumique varie en fonction de l'épaisseur des couches. Les propriétés matérielles du CNTRC, du mélange de NTC et d'un polymère isotrope peuvent être estimées selon la règle du mélange [ESAWI.A.M.K2007]. Dans la présente étude, selon la règle du mélange en introduisant les paramètres d'efficacité du CNT ( $\eta_1, \eta_2, \eta_3$ ), le module de Young effectif et le module de cisaillement de la couche CNTRC peuvent être exprimés par [SHEN.H.S 2009].

$$E_{11} = \eta_1 V_{cnt} E_{11}^{cnt} + V_p E^p \quad (\text{III.12a})$$

$$\frac{\eta_2}{E_{22}} = \frac{V_{cnt}}{E_{22}^{cnt}} + \frac{V_p}{E^p} \quad (\text{III.12b})$$

$$\frac{\eta_3}{G_{12}} = \frac{V_{cnt}}{G_{12}^{cnt}} + \frac{V_p}{G^p} \quad (\text{III.12c})$$

Où  $E_{11}^{cnt}, E_{22}^{cnt}$  et  $G_{12}^{cnt}$  indiquent les modules de Young et le module de cisaillement des SWCNT, respectivement, et  $E^p$  et  $G^p$  représentent les propriétés de la matrice isotrope.  $\eta_1, \eta_2$  et  $\eta_3$  sont les paramètres d'efficacité de matrice / CNT,  $V_{cnt}$  et  $V_p$  sont les fractions volumiques des nanotubes de carbone et de la matrice, respectivement, et il est à noter que la somme des fractions volumiques des deux constituants est égale à l'unité. Pour d'autres propriétés en termes de coefficient de Poisson ( $\nu$ ) et de masse volumique ( $\rho$ ), celles-ci peuvent être écrites comme suit:

$$\nu_{12} = V_{cnt} \nu_{12}^{cnt} + V_p \nu^p, \quad \rho = V_{cnt} \rho^{cnt} + V_p \rho^p \quad (\text{III.13})$$

On suppose que la fraction volumique de deux plaques sandwich obéit à une fonction utilisée pour décrire les distributions des CNT alignés dans le sens de l'épaisseur des plaques sandwich décrites aux figures (III.6) et (III.7):

Pour plaque sandwich renforcée en âme :

$$\begin{array}{l} \hat{\text{âme}} \\ \text{UD-CNT} \end{array} \left\{ \begin{array}{ll} V^{(1)} = 0 & z \in [h_1, h_2] \\ V^{(2)} = V_{cnt}^* & z \in [h_2, h_3] \\ V^{(3)} = 0 & z \in [h_3, h_4] \end{array} \right. \quad (\text{III.14a})$$

$$\begin{array}{l} \hat{\text{âme}} \\ \text{FG-CNT} \end{array} \left\{ \begin{array}{ll} V^{(1)} = 0 & z \in [h_1, h_2] \\ V^{(2)} = 2 \left( \frac{|z|}{h_2} + 1 \right) V_{cnt}^* & z \in [h_2, h_3] \\ V^{(3)} = 0 & z \in [h_3, h_4] \end{array} \right. \quad (\text{III.14b})$$

Pour les plaques sandwichs renforcées dans les peaux

$$\text{UD-CNT} \left\{ \begin{array}{ll} V^{(1)} = V_{cnt}^* & z \in [h_1, h_2] \\ V^{(2)} = 0 & z \in [h_2, h_3] \\ V^{(3)} = V_{cnt}^* & z \in [h_3, h_4] \end{array} \right. \quad (\text{III.15a})$$

$$\text{FG-CNT} \left\{ \begin{array}{ll} V^{(1)} = 2 \left( \frac{h_2 - |z|}{h_2 - h_1} \right) V_{cnt}^* & z \in [h_1, h_2] \\ V^{(2)} = 0 & z \in [h_2, h_3] \\ V^{(3)} = 2 \left( \frac{|z| - h_3}{h_4 - h_3} \right) V_{cnt}^* & z \in [h_3, h_4] \end{array} \right. \quad (\text{III.15b})$$

Où  $V_{cnt}^*$  est la fraction volumique de NTC donnée, qui peut être obtenue à l'aide de l'équation suivante:

$$V_{cnt}^* = \frac{W_{cnt}}{W_{cnt} + \left( \rho^{cnt} / \rho^m \right) (1 - W_{cnt})} \quad (\text{III.16})$$

Où  $W_{cnt}$  est la fraction massique du nanotube de carbone dans la plaque nano-composite. Dans cette étude, les paramètres d'efficacité du CNT ( $V_{cnt}^*$ ) associé à la fraction volumique donnée sont [ZHU.P 2012] :

$$\eta_1 = 0.149 \text{ et } \eta_2 = \eta_3 = 0.934 \text{ pour } V_{cnt}^* = 0.11 ;$$

$$\eta_1 = 0.150 \text{ et } \eta_2 = \eta_3 = 0.941 \text{ pour } V_{cnt}^* = 0.14 ;$$

$$\eta_1 = 0.149 \text{ et } \eta_2 = \eta_3 = 1.381 \text{ pour } V_{cnt}^* = 0.17 .$$

**Équations de mouvement :**

Pour décrire le comportement dynamique des plaques sandwichs du CNTRC. La théorie des plaques de déformation par cisaillement de premier ordre (FSDT) a été utilisée pour produire les équations de mouvement utilisées. Le champ de déplacement basé sur la théorie d'un point situé en  $(x, y, z)$  dans les plaques en sandwich du CNTRC est donné ci-dessous:

$$\begin{Bmatrix} u(x, y, z, t) \\ v(x, y, z, t) \\ w(x, y, t) \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} u_0(x, y, t) \\ v_0(x, y, t) \\ w_0(x, y, t) \end{Bmatrix} + z \begin{Bmatrix} \phi_x \\ \phi_y \\ 0 \end{Bmatrix} \quad (\text{III.17})$$

Dans lequel  $u_0$ ,  $v_0$  et  $w_0$  sont les déplacements suivant les directions  $x$ ,  $y$  et  $z$  dans le plan médian de la plaque,  $t$  est le temps.

$\phi_x$  et  $\phi_y$  : sont les rotations totale de courbure de la section transversale en un point quelconque de le plan de référence, à savoir la théorie de la déformation par cisaillement du premier ordre (FSDT). Si le dernier terme de l'équation (III.17) est négligé, les déplacements sont réduits à la théorie des plaques classique (CPT).

Déformations linéaires dans le plan et transversales sont données par :

$$\begin{Bmatrix} \varepsilon_{xx} \\ \varepsilon_{yy} \\ \gamma_{xy} \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} \frac{\partial u_0}{\partial x} \\ \frac{\partial v_0}{\partial y} \\ \frac{\partial u_0}{\partial y} + \frac{\partial v_0}{\partial x} \end{Bmatrix} + z \begin{Bmatrix} \frac{\partial \phi_x}{\partial x} \\ \frac{\partial \phi_y}{\partial y} \\ \left( \frac{\partial \phi_x}{\partial y} + \frac{\partial \phi_y}{\partial x} \right) \end{Bmatrix} \quad (\text{III.18a})$$

$$\begin{Bmatrix} \gamma_{xz} \\ \gamma_{yz} \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} \phi_x + \frac{\partial w_0}{\partial x} \\ \phi_y + \frac{\partial w_0}{\partial y} \end{Bmatrix} \quad (\text{III.18b})$$

L'expression des relations constitutives est écrite sous la forme

$$\begin{Bmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{yz} \\ \sigma_{xz} \\ \sigma_{xy} \end{Bmatrix} = \begin{bmatrix} Q_{11} & Q_{12} & 0 & 0 & 0 \\ Q_{12} & Q_{22} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & Q_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & Q_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & Q_{66} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} \varepsilon_{xx} \\ \varepsilon_{yy} \\ \varepsilon_{yz} \\ \gamma_{xz} \\ \gamma_{xy} \end{Bmatrix} \quad (\text{III.19})$$

Où  $Q_{ij}$  sont les constants élastiques transformés

$$Q_{11} = \frac{E_{11}}{1 - \nu_{12}\nu_{21}}, Q_{22} = \frac{E_{22}}{1 - \nu_{12}\nu_{21}}, Q_{12} = \frac{\nu_{21}E_{11}}{1 - \nu_{12}\nu_{21}} \quad (\text{III.20a})$$

$$Q_{66} = G_{12}, Q_{55} = G_{13}, Q_{44} = G_{23} \quad (\text{III.20b})$$

Le principe de Hamilton est appliqué pour produire les équations du mouvement.

$$\int_0^t (\delta U + \delta V + \delta K) dt = 0 \quad (\text{III.21})$$

Où,  $\delta U$ ,  $\delta V$  et  $\delta K$  sont la variation virtuelle de l'énergie de déformation, le travail virtuel effectué par des forces externes et l'énergie cinétique virtuelle.

Tout d'abord, l'expression de l'énergie de déformation virtuelle est:

$$\delta U = \sum_{n=1}^3 \int_{h_n}^{h_{n+1}} \int_A (\sigma_{xx} \delta \varepsilon_{xx} + \sigma_{yy} \delta \varepsilon_{yy} + \sigma_{xy} \delta \gamma_{xy} + \sigma_{yz} \delta \gamma_{yz} + \sigma_{xz} \delta \gamma_{xz}) dA dx \quad (\text{III.22})$$

En substituant Eq. (III.18) dans Eq. (III.22), on obtient

$$\begin{aligned} \delta U = \int_A \left\{ N_{xx} \delta u_{0,x} - M_{xx} \delta \varphi_{x,x} + P_{xz} \delta (\varphi_x + w_{0,x}) + N_{yy} \delta v_{0,y} + M_{yy} \delta \varphi_{y,y} + P_{yz} \delta (\varphi_y + w_{0,y}) + \right. \\ \left. N_{xy} (\delta u_{0,y} + \delta v_{0,x}) + M_{xy} \delta (\varphi_{x,y} + \varphi_{y,x}) \right\} dx dy \end{aligned} \quad (\text{III.23})$$

Où les résultats des forces et les moments peuvent être définis comme suit:

$$(N_{xx}, N_{yy}, N_{xy}) = \sum_{n=1}^3 \int_{h_n}^{h_{n+1}} (\sigma_{xx}, \sigma_{yy}, \sigma_{xy}) dz \quad (\text{III.24a})$$

$$(M_{xx}, M_{yy}, M_{xy}) = \sum_{n=1}^3 \int_{h_n}^{h_{n+1}} z (\sigma_{xx}, \sigma_{yy}, \sigma_{xy}) dz \quad (\text{III.24b})$$

$$(P_{xz}, P_{yz}) = \sum_{n=1}^3 \int_{h_n}^{h_{n+1}} (\sigma_{xz}, \sigma_{yz}) dz \quad (\text{III.24c})$$

En substituant Eq. (III.19) dans Eq. (III.24), on obtient les contraintes résultantes sous la forme de composants de rigidité de matériau et de déplacement.

$$\begin{Bmatrix} N_{xx} \\ N_{yy} \\ N_{xy} \end{Bmatrix} = \begin{bmatrix} A_{11} & A_{12} & 0 \\ A_{12} & A_{22} & 0 \\ 0 & 0 & A_{66} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} \frac{\partial u_0}{\partial x} \\ \frac{\partial v_0}{\partial y} \\ \frac{\partial u_0}{\partial y} + \frac{\partial v_0}{\partial x} \end{Bmatrix} + \begin{bmatrix} B_{11} & B_{12} & 0 \\ B_{12} & B_{22} & 0 \\ 0 & 0 & B_{66} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} \frac{\partial \phi_x}{\partial x} \\ \frac{\partial \phi_y}{\partial y} \\ \left( \frac{\partial \phi_x}{\partial y} + \frac{\partial \phi_y}{\partial x} \right) \end{Bmatrix} \quad (\text{III.25a})$$

$$\begin{Bmatrix} M_{xx} \\ M_{yy} \\ M_{xy} \end{Bmatrix} = \begin{bmatrix} B_{11} & B_{12} & 0 \\ B_{12} & B_{22} & 0 \\ 0 & 0 & B_{66} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} \frac{\partial u_0}{\partial x} \\ \frac{\partial v_0}{\partial y} \\ \frac{\partial u_0}{\partial y} + \frac{\partial v_0}{\partial x} \end{Bmatrix} + \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & 0 \\ C_{12} & C_{22} & 0 \\ 0 & 0 & C_{66} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} \frac{\partial \phi_x}{\partial x} \\ \frac{\partial \phi_y}{\partial y} \\ \left( \frac{\partial \phi_x}{\partial y} + \frac{\partial \phi_y}{\partial x} \right) \end{Bmatrix} \quad (\text{III.25b})$$

$$\begin{Bmatrix} P_{yz} \\ P_{xz} \end{Bmatrix} = \begin{bmatrix} D_{44} & 0 \\ 0 & D_{55} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} \phi_y + \frac{\partial w_0}{\partial y} \\ \phi_x + \frac{\partial w_0}{\partial x} \end{Bmatrix} \quad (\text{III.25c})$$

Où  $A_{ij}, B_{ij}, C_{ij}, D_{ij}$  sont la rigidité de la plaque, définie par

$$[A_{ij}, B_{ij}, C_{ij}] = \sum_{n=1}^3 \int_{h_n}^{h_{n+1}} Q_{ij} [1, z, z^2] dz; \quad i, j = 1, 2, 6 \quad (\text{III.26a})$$

$$[D_{ij}] = \sum_{n=1}^3 \beta \int_{h_n}^{h_{n+1}} Q_{ij} dz; \quad i, j = 4, 5 \quad (\text{III.26b})$$

Où  $\beta = 5/6$  est le facteur de correction de la déformation en cisaillement en fonction de la forme de la section.

Pour les plaques CNTRC soumises à un chargement par flexion  $q$ , le travail virtuel effectué

par des chargements externes est le suivant:

$$\delta V = - \int_A q \delta w_0 dx dy \quad (III.27)$$

L'énergie cinétique virtuelle du système peut être exprimée comme suit:

$$\delta K = \int_V \rho(z) [\dot{u} \delta \dot{u} + \dot{v} \delta \dot{v} + \dot{w} \delta \dot{w}] dx dy dz = \int_V \{ I_0 (\dot{u}_0 \delta \dot{u}_0 + \dot{v}_0 \delta \dot{v}_0 + \dot{w}_0 \delta \dot{w}_0) + I_1 (\dot{u}_0 \delta \dot{\phi}_x + \dot{v}_0 \delta \dot{\phi}_y + \dot{\phi}_x \delta \dot{u}_0 + \dot{\phi}_y \delta \dot{v}_0) + I_2 (\dot{\phi}_x \delta \dot{\phi}_x + \dot{\phi}_y \delta \dot{\phi}_y) \} dx dy \quad (III.28)$$

$$\text{Où } [I_0, I_1, I_2] = \sum_{n=1}^3 \int_{h_n}^{h_{n+1}} \rho(z) [1, z, z^2] dz$$

En remplaçant les équations. (III.23), (III.27) et (III.28) dans l'équation (III.21), puis l'intégration par parties et la collecte des coefficients de  $\delta u_0$ ,  $\delta v_0$ ,  $\delta w_0$ ,  $\delta \phi_x$  et  $\delta \phi_y$  conduisent aux équations de mouvement suivantes.

$$\delta u_0 : \frac{\partial N_{xx}}{\partial x} + \frac{\partial N_{xy}}{\partial y} = I_0 \ddot{u}_0 + I_1 \ddot{\phi}_x \quad (III.29a)$$

$$\delta v_0 : \frac{\partial N_{yy}}{\partial y} + \frac{\partial N_{xy}}{\partial x} = I_0 \ddot{v}_0 + I_1 \ddot{\phi}_y \quad (III.29b)$$

$$\delta w_0 : \frac{\partial P_{xz}}{\partial x} + \frac{\partial P_{yz}}{\partial y} + q = I_0 \ddot{w}_0 \quad (III.29c)$$

$$\delta \phi_x : \frac{\partial M_{xx}}{\partial x} - P_{xz} + \frac{\partial M_{xy}}{\partial y} = I_1 \ddot{u}_0 + I_2 \ddot{\phi}_x \quad (III.29d)$$

$$\delta \phi_y : \frac{\partial M_{yy}}{\partial y} - P_{yz} + \frac{\partial M_{xy}}{\partial x} = I_1 \ddot{v}_0 + I_2 \ddot{\phi}_y \quad (III.29e)$$

La méthode de Navier est utilisée pour formuler les solutions sous forme fermée aux problèmes de flexion et de vibration des plaques CNTRC simplement supportées. En suivant la procédure de solution de Navier, nous supposons la forme de solution suivante pour les fonctions de déplacement développées en double série trigonométrique qui satisfait les conditions aux limites,



$$\begin{aligned}
u_0(x, y, t) &= \sum_{M=1}^{\infty} \sum_{N=1}^{\infty} U_{MN} e^{i\omega t} \cos(\alpha x) \sin(\zeta y) \\
v_0(x, y, t) &= \sum_{M=1}^{\infty} \sum_{N=1}^{\infty} V_{MN} e^{i\omega t} \sin(\alpha x) \cos(\zeta y) \\
w_0(x, y, t) &= \sum_{M=1}^{\infty} \sum_{N=1}^{\infty} W_{MN} e^{i\omega t} \sin(\alpha x) \sin(\zeta y) \\
\phi_x(x, y, t) &= \sum_{M=1}^{\infty} \sum_{N=1}^{\infty} \Theta_{xMN} e^{i\omega t} \cos(\alpha x) \sin(\zeta y) \\
\phi_y(x, y, t) &= \sum_{M=1}^{\infty} \sum_{N=1}^{\infty} \Theta_{yMN} e^{i\omega t} \sin(\alpha x) \cos(\zeta y)
\end{aligned} \tag{III.30}$$

$$\text{Où } \alpha = \frac{M\pi}{a} \text{ et } \zeta = \frac{N\pi}{b} . i = \sqrt{-1}$$

Où  $U_{MN}$  et  $V_{MN}$ ,  $W_{MN}$ ,  $\Theta_{xMN}$   $\Theta_{yMN}$  sont des paramètres arbitraires et  $\omega$ , la fréquence de vibration libre.

La charge transversale ( $q$ ) est également étendue comme suit:

$$q(x, y) = \sum_{M=1}^{\infty} \sum_{N=1}^{\infty} Q_{MN} \sin(\alpha x) \sin(\zeta y) \tag{III.31}$$

Pour différents types de charges agissant sur les plaques CNTRC peuvent être définis comme

$$\text{for sinusoidal load} \quad Q_{MN} = q_0, (M = N = 1) \tag{III.32}$$

$$\text{for uniform load} \quad Q_{MN} = \frac{16q_0}{MN\pi^2}, (M = N = 1,3,5\dots) \tag{III.33}$$

En substituant l'Eq. (III.30) dans l'Eq. (III.29), on obtient les solutions sous forme fermée qui sont présentées sous la forme matricielle suivante.

$$\left( \begin{array}{ccccc}
s_{11} & s_{12} & s_{13} & s_{14} & s_{15} \\
s_{12} & s_{22} & s_{23} & s_{24} & s_{25} \\
s_{13} & s_{23} & s_{33} & s_{34} & s_{35} \\
s_{14} & s_{24} & s_{34} & s_{44} & s_{45} \\
s_{15} & s_{25} & s_{35} & s_{45} & s_{55}
\end{array} \right) - \omega^2 \left( \begin{array}{ccccc}
m_{11} & m_{12} & m_{13} & m_{14} & m_{15} \\
m_{12} & m_{22} & m_{23} & m_{24} & m_{25} \\
m_{13} & m_{23} & m_{33} & m_{34} & m_{35} \\
m_{14} & m_{24} & m_{34} & m_{44} & m_{45} \\
m_{15} & m_{25} & m_{35} & m_{45} & m_{55}
\end{array} \right) \left\{ \begin{array}{c}
U_{MN} \\
V_{MN} \\
W_{MN} \\
\Theta_{xMN} \\
\Theta_{yMN}
\end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{c}
0 \\
0 \\
q_{mn} \\
0 \\
0
\end{array} \right\} \tag{III.34}$$

Où

$$\begin{aligned}
s_{11} &= -A_{11}\alpha^2 + A_{66}\zeta^2, & s_{12} &= -\alpha\zeta(A_{12} + A_{66}), & s_{13} &= 0, & s_{14} &= -B_{11}\alpha^3 - B_{66}\zeta^2, \\
s_{15} &= -B_{12}\alpha\zeta - B_{66}\alpha\zeta, & s_{21} &= s_{12}, & s_{22} &= -A_{66}\alpha^2 - A_{22}\zeta^2, & s_{23} &= 0, & s_{24} &= -B_{12}\alpha\zeta - B_{66}\alpha\zeta, \\
s_{25} &= -B_{66}\alpha^2 - B_{22}\zeta^2, & s_{31} &= s_{13}, & s_{32} &= s_{23}, & s_{33} &= -D_{55}\alpha^2 - D_{44}\zeta^2, & s_{34} &= -D_{55}\alpha, \\
s_{35} &= -D_{44}\zeta, & s_{41} &= s_{14}, & s_{42} &= s_{24}, & s_{43} &= s_{34}, & s_{44} &= -C_{11}\alpha^2 - C_{66}\zeta^2 - D_{55}, \\
s_{45} &= -\alpha\zeta(C_{12} + C_{66}), & s_{51} &= s_{15}, & s_{52} &= s_{25}, & s_{53} &= s_{35}, & s_{54} &= s_{45}, & s_{55} &= -D_{44} - C_{66}\alpha^2 - C_{22}\zeta^2
\end{aligned} \tag{III.35}$$

Et

$$\begin{aligned}
m_{11} &= m_{22} = m_{33} = -I_0, & m_{44} &= m_{55} = I_2, & m_{12} &= m_{21} = 0, & m_{13} &= m_{31} = 0, & m_{14} &= m_{41} = I_1, \\
m_{15} &= m_{51} = 0, & m_{23} &= m_{32} = 0, & m_{24} &= m_{42} = 0, & m_{25} &= m_{52} = I_1, & m_{34} &= m_{43} = 0, \\
m_{35} &= m_{53} = 0, & m_{45} &= m_{54} = 0,
\end{aligned} \tag{III.36}$$

Les paramètres adimensionnels utilisés pour présenter les résultats numériques des analyses de flexion et de vibration des plaques CNTRC sont les suivants.

$$\text{Où } D_0 = \frac{E^p h^3}{12[1 - (\nu^p)^2]}$$

Pour l'analyse vibratoire :

$$\bar{\omega} = \omega h \sqrt{\rho^p / E^p} \tag{III.38}$$

**Conclusion :**

Dans ce chapitre on a décrit les différentes théories des plaques pour simplifier les problèmes rencontrés, une comparaison des théories classiques, du premier ordre et d'ordre élevé a été faite pour décrire la déformation de cisaillement des plaques. Il est à noter qu'il existe d'autres théories issues de ces théories mentionnées dans ce chapitre qui donnent des résultats acceptables dans certains cas.

En général, il est rare de trouver une théorie qui serait applicable à tous les cas possibles (matériau composite anisotrope, isotrope, stratifié, sandwich ...etc) et aux différents phénomènes étudiés (statique, dynamique, flambement, ...etc), et qui serait en plus simple et facile et ne coûte pas trop en temps de calcul, car chacune d'elles présente des avantages et des inconvénients, avec des formulations qui diffèrent selon le domaine d'application.

Les équations du mouvement sont obtenues par le principe de Hamilton d'une plaque en sandwich renforcées par deux types de distribution (UD, FG) sont obtenues.



**CHAPITRE IV :**  
*RESULTATS ET DISCUSSIONS*

### IV.1 Introduction :

Les vibrations libres sont des vibrations naturelles et inhérentes aux propriétés de la structure en l'absence des charges extérieures. En tout cas les vibrations libres mettent en jeu un échange permanent en l'énergie cinétique et l'énergie de déformation éléments de la plaque, où l'énergie cinétique associée aux vitesses et la masse des éléments déformés.

La déformation associée aux contraintes dynamiques liées à la rigidité des éléments déformés par le mouvement vibratoire. La vibration des plaques est un cas particulier du problème plus général des vibrations libres.

Dans ce chapitre on va interpréter les résultats numériques obtenus au cours de ce travail analytique concernant la vibration libre des plaques sandwichs renforcées par des nanotubes de carbone avec deux distributions unidimensionnelles et fonctionnellement graduées (UD et FG) dans les peaux et l'âme de la plaque sur la base de la théorie de déformation du premier ordre (FSDT).

### IV.2 Résultats et discussions :

Les résultats numériques des comportements de la vibration libre des plaques sandwichs renforcées par du nanotube de carbone sont présentés et discutés. Les caractéristiques matérielles effectives des plaques renforcées par de nanotube de carbone (CNTRC) utilisées tout au long de ce travail sont indiquées ci-après.

Le polymère (PMPV) est utilisé comme matrice dans laquelle les propriétés des matériaux sont :  $\nu^p = 0.34$ ,  $\rho^p = 1150 \text{ kg/m}^3$  et  $E^p = 2.1 \text{ GPa}$ . Pour le matériau de renforcement, des nanotubes de carbone type armchair (10,10) (SWCNT) ont été choisis avec les propriétés suivantes selon l'étude de Zhu et al [ZHU.P 2012] :

$$\nu_{12}^{cnt} = 0.175; \rho^{cnt} = 1400 \text{ kg/m}^3; E_{11}^{cnt} = 5.6466 \text{ TPa}; E_{22}^{cnt} = 7.0800 \text{ TPa}$$

Afin de prouver la validité des modèles mathématiques de la présente théorie, les résultats obtenus sont adoptés et comparés à ceux déjà existants dans la littérature présentés par Zhu et al [ZHU.P 2012]

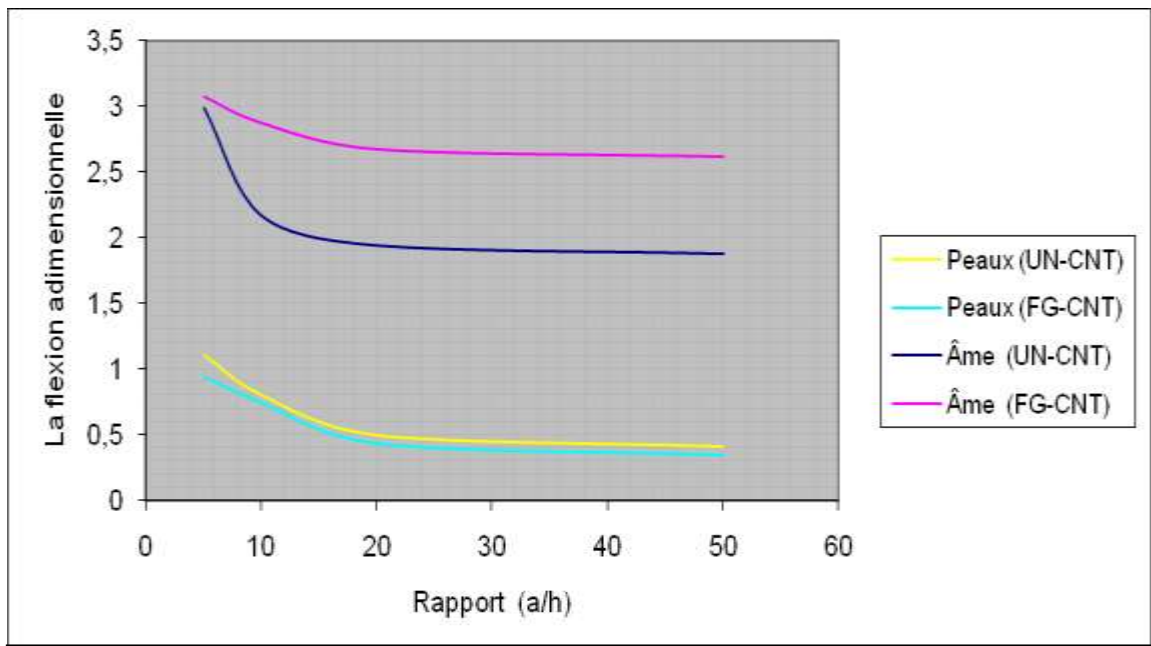
Les flexions adimensionnelles ( $\bar{w}$ ) de plaques sandwich carrée 1-2-1 renforcées pour divers renforts d'âme et des peaux soumis à des charges uniformes, sont présentées dans le tableau (IV.1) avec différentes valeurs du rapport géométrique (a/h).

**Tableau IV.1:** Effet de la fraction volumique des NTC sur les flexions adimensionnelle ( $\bar{w}$ ) du plaque sandwich carrée renforcée sous des charges uniformes

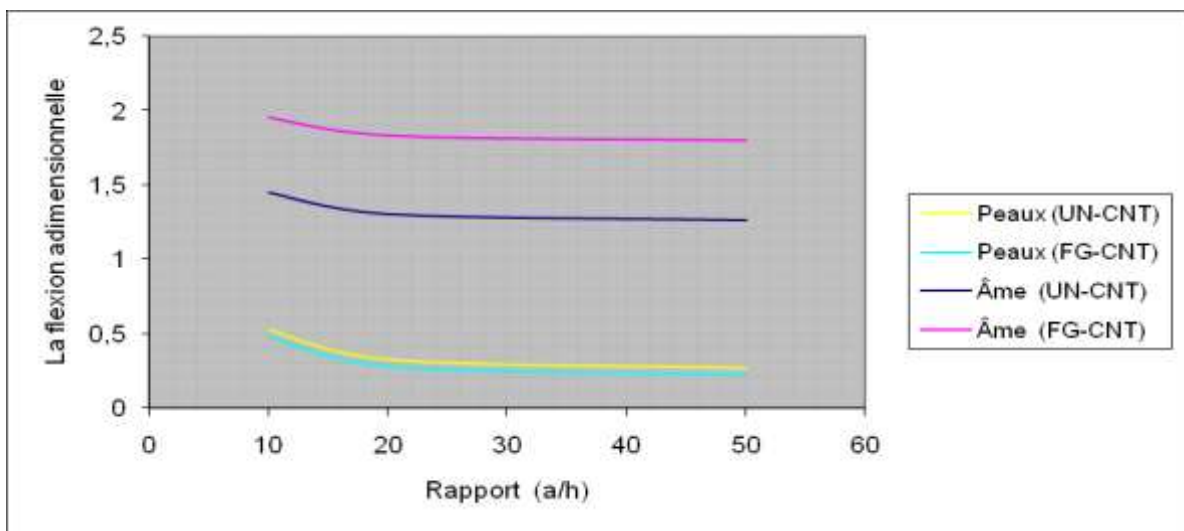
Plaque sandwich renforcée en âme						
a/h	UD-CNT			FG-CNT		
	$V_{cnt}^* = 0.11$	$V_{cnt}^* = 0.14$	$V_{cnt}^* = 0.17$	$V_{cnt}^* = 0.11$	$V_{cnt}^* = 0.14$	$V_{cnt}^* = 0.17$
5	2,9893	2,1371	1,5925	3,0721	2,8064	2,0817
10	2.1638	1,9062	1,4477	2.8752	2,6067	1,9568
20	1.9383	1,6753	1,3029	2.6783	2,4070	1,8319
50	1,8744	1,6097	1,2619	2,6228	2.3506	1,7968
Plaque sandwich renforcée à la face supérieure et inférieure						
5	1,1111	1,0174	0,7231	0,9394	0,9647	0,6788
10	0,8067	0,7166	0,5254	0.7417	0,6630	0,4809
20	0.5024	0,4158	0,3277	0,4349	0,3613	0,2830
50	0,4152	0,3298	0,2711	0,3471	0,2752	0,2263

On voit que les déformations adimensionnelles diminuent si le rapport géométrique (a/h) augmente pour tout type de renforcement. Par ailleurs, la plaque en sandwich renforcée en peaux (FG-CNT) présente une résistance élevée à la flexion par rapport aux autres types de renforcement, du fait de la concentration de ce renfort au niveau de la plaque en sandwich renforcée dans les faces supérieure et inférieure.

Dans la présente étude, les (figure IV.1 et IV.2) décrit la flexion adimensionnelle ( $\bar{w}$ ) de plaque sandwich carrée renforcée sous une charge uniforme avec différents types du renforcement à l'avant pour analyser l'effet du rapport (a/h).



**Figure IV.1:** Effet du rapport géométrique ( $a/h$ ) sur la flexion adimensionnelle ( $\bar{W}$ ) de plaque sandwich carrée renforcée soumise à une charge uniforme ( $V_{cnt}^* = 0.11$ )



**Figure IV.2:** Effet du rapport géométrique ( $a/h$ ) sur la flexion adimensionnelle ( $\bar{W}$ ) de plaque sandwich carrée renforcée soumise à une charge uniforme ( $V_{cnt}^* = 0.17$ )

Observe que lorsque le rapport géométrique augmente, la déflexion adimensionnelle diminue, puis il se stabilise pour la valeur plus élevée du rapport ( $a/h > 20$ ).

En outre, la plaque sandwich renforcée en peaux présente une résistance élevée aux déformations par rapport à la plaque sandwich renforcée en âme. On peut en conclure que la grande différence entre la plaque renforcée en peaux et la plaque sandwich renforcée en âme est attribuée à une concentration du nanotube de carbone au niveau des couches supérieure et inférieure de la plaque sandwich.

Pour valider les résultats de modèles mathématiques des fréquences adimensionnelles, une comparaison entre les résultats obtenus et ceux existants dans la littérature sont présentés dans le tableau (IV.2). La fréquence adimensionnelles ( $\omega$ ) de plaque sandwich carrée renforcée sous des charges uniformes avec ( $V_{crit}^* = 0.17$ ) pour différents modes sont également présentés dans ce tableau.

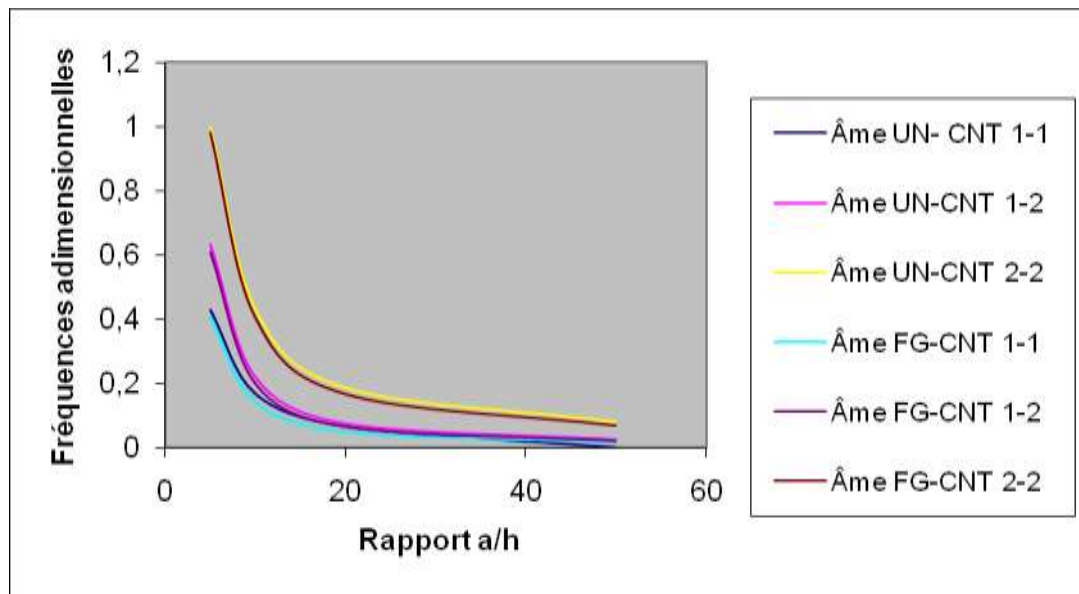


Tableau IV.2: Comparaisons des fréquences adimensionnelles ( $\omega$ ) de plaque sandwich carrée renforcée sous des charges uniformes ( $V_{cnt}^* = 0.17$ )

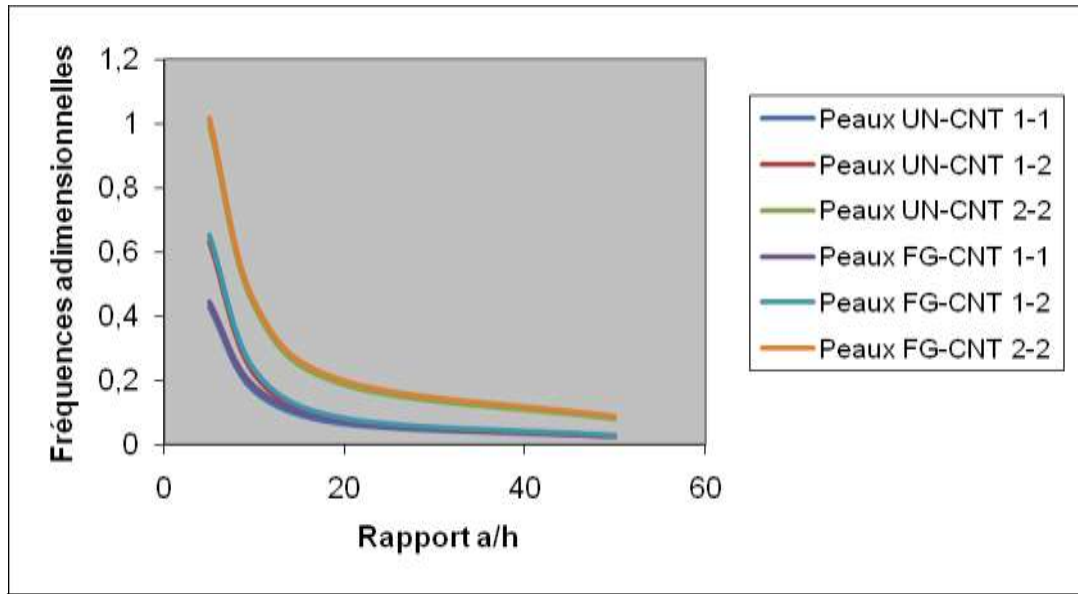
		Plaque sandwich renforcée en âme					
a/h		Âme UN-CNT			Âme FG-CNT		
		1-1	1-2	2-2	1-1	1-2	2-2
5	Présent	0,4305	0,6311	0,9962	0,4048	0,61	0,981
	TSDT [WATTANASAKULPONG. N 2015	0,4383	0,6372	1,0650	0,1683	0,2201	0,4383
10	Présent	0,1678	0,2196	0,4305	0,1425	0,1999	0,4048
	TSDT [WATTANASAKULPONG. N 2015	0,3992	0,6114	0,9912	0,1409	0,1993	0,3992
20	Présent	0,0655	0,0765	0,1863	0,0501	0,0655	0,1672
50	Présent	0,0256	0,0267	0,0806	0,0176	0,0214	0,0691
Plaque sandwich renforcée à la face supérieure et inférieure							
		Peaux UN-CNT			Peaux FG-CNT		
5	Présent	0,4305	0,6311	0,9962	0,4463	0,6543	1,0179
	TSDT [WATTANASAKULPONG. N 2015	0,4383	0,6372	1,0650	0,1683	0,2201	0,4383
10	Présent	0,1678	0,2196	0,4305	0,1824	0,2343	0,4463
	TSDT [WATTANASAKULPONG. N 2015	0,4524	0,6552	1,0935	0,1819	0,2334	0,4525
20	Présent	0,0655	0,0765	0,1863	0,0747	0,0839	0,1992
50	Présent	0,0256	0,0266	0,0806	0,0306	0,03	0,0889

La faible variation de fréquence est due au modèle proposé par Wattanasakulpong et Chaikittiratana [WATTANASAKULPONG.N 2015] selon lequel la théorie de la plaque de déformation en cisaillement d'ordre supérieur avec une fonction de forme appropriée. Cependant, la plaque sandwich FG-CNT renforcée dans les faces supérieure et inférieure a des résultats de fréquence plus élevés que ceux des autres types des plaques sandwichs renforcées pour chaque mode. De plus, on observe que les fréquences adimensionnelles augmentent par augmentation du nombre de mode.

La variation de première, deuxième et troisième fréquences adimensionnelles de l'âme renforcé et des peaux d'une plaque sandwich carré sous charge uniforme avec fraction volumique de nanotubes ( $V_{cnt}^* = 0.17$ ) sont présentés dans (figure IV.3 et IV.4) respectivement.



**Figure IV.3 :** Première, deuxième et troisième fréquences adimensionnelles de la plaque sandwich carrée à âme renforcée soumise à une charge uniforme ( $V_{cnt}^* = 0.17$ ).



**Figure IV.4 :** Première, deuxième et troisième fréquences adimensionnelles d'une plaque sandwich carrée à des peaux renforcées sous charge uniforme ( $V_{cnt}^* = 0.17$ ).

Leurs résultats montrent la dépendance des fréquences adimensionnelles avec le facteur géométrique et le type de renforcement de la plaque sandwich. Dans ce cas, on peut voir que la différence entre la fréquence adimensionnelle de UD-CNT et FG-CNT est très faible pour tous les modes. De plus, la plage de fréquence adimensionnelle augmente avec l'augmentation du nombre des modes et diminue avec l'augmentation du rapport largeur / hauteur ( $a/h$ ). D'autre part, la réduction de la fréquence adimensionnelle est plus prononcée dans la plaque sandwich à âme renforcée.

**IV.3 Conclusions:**

La plaque sandwich FG-CNT renforcée en peaux présente une résistance élevée à la flexion par rapport les autres types de renforcement du fait de la concentration des nanotubes de carbone au niveau des faces supérieure et inférieure de la plaque sandwich.

En ce qui concerne les analyses de vibrations, il a été constaté que les types de renforcement et les numéros de mode sont des paramètres importants pour les fréquences adimensionnelles de chaque plaque. L'augmentation des rapports géométrique ( $a/h$ ) et du mode fondamental conduit à la plus petite fréquence adimensionnelle. De plus, la réduction de la fréquence adimensionnelle est plus prononcée dans la plaque sandwich à âme renforcée.



**CONCLUSION GENERALE**

## CONCLUSION GENERALE :

Dans cette étude on a décrit les différentes théories des plaques pour simplifier les problèmes rencontrés, une comparaison des théories classiques, du premier ordre et d'ordre élevé a été faite pour décrire la déformation de cisaillement des plaques. Il est à noter qu'il existe d'autres théories issues de ces théories mentionnées dans le chapitre trois qui donnent des résultats acceptables dans certains cas.

En général, il est rare de trouver une théorie qui serait applicable à tous les cas possibles (matériau composite anisotrope, isotrope, stratifié, sandwich ...etc) et aux différents phénomènes étudiés (statique, dynamique, flambement, ...etc), et qui serait en plus simple et facile et ne coûte pas trop en temps de calcul, car chacune d'elles présente des avantages et des inconvénients, avec des formulations qui diffèrent selon le domaine d'application.

Dans notre cas, nous avons utilisé des nanotubes de carbone comme renforts dans une matrice polymère. Nous avons donc parlé de nanocomposites à base de nanotubes de carbone.

Les équations différentielle générales de la flexion et de la vibration transversale d'une plaque en sandwich renforcées par deux types de distribution (UD,FG) sont obtenus

On observe pour l'analyse de la flexion et des contraintes de telles plaques que la plaque sandwich FG-CNT renforcée en peaux présente une résistance élevée à la flexion par rapport à d'autres types de renforcement.

En ce qui concerne les analyses de vibrations, la réduction de la fréquence adimensionnelle est plus prononcée dans la plaque sandwich à âme renforcée

Tous les résultats obtenus dans ce mémoire sont d'une importance certaine et témoigne du rôle positif de l'introduction PLAQUE SANDWICH COMPOSITE RENFORCEE PAR LE NANOTUBE DE CARBONE. Ils sont devenus incontournables dans le domaine des sciences des matériaux puisqu'ils permettent la substitution des matériaux lourds et coûteux dans les différents domaines de l'industrie.



**RÉFÉRENCE  
BIBLIOGRAPHIES**

## RÉFÉRENCE BIBLIOGRAPHIQUES

### A

- [**ATMANI.A 2016**]ATMANI Abderaouf,comportement mécanique en traction monotone d'un polymère associé au carbonate de calcium, (PEHD 5502/CaCO<sub>3</sub>),2016.
- [**ABDOULAYE.S 2008**]ABDOULAYE Seyni, Propriétés physico-chimiques et d'usage de matériaux composites à chargé dégradable produits par co-broyage, 2008.
- [**ALAMI.M 2015**]ALAMI Mohamed,Prédiction de l'Endommagement de l'InterfaceFibre Matrice d'un Nano-CompositeCarbone/Graphite Epoxy par Algorithme Génétique, 2015
- [**ARBAOUI.J.E 2009**]J.E.ARBAOUI, Étude comparative et caractérisation mécanique des structures sandwichs multicouches, Docteur de l'université PAUL VERLAINE-METZ, 2009.
- [**ASSARAR.M 2007**]Assarar Mustapha, Etude expérimentale et modélisation du comportement dynamiques des composites stratifiés et sandwichs, Thèse de Doctorat de Université Maine, 2007.
- [**AMBARTSUMYAN.S.A 1969**] S.A.Ambartsumyan, Theory of anisotropic plate", TechnomicPublishingCo (1969).
- [**AFAQ.K.S 2003**]K. S. Afaq, Développement d'un nouveau modèle pour les structures Composites multicouches et sandwichs avec prise en compte du cisaillement transverse et des effets de bord , thèse de doctorat, Université Toulouse III - Paul Sabatier, France, 2003.
- [**AIT ATMANE.H 2010**]H.AitAtmane, A.Tounsi, S.A.Meftah et H.A.Belhadj (2011), Free vibration behavior of exponential functionally graded beams with varying cross-section, Journal of Vibration and Control 17(2), 311-318.

### B

- [**BANDOW.S 1997**] S. Bandow, A.M. Rao, K.A. Williams, A Thess, R.E. Smalley, P.C. Eklund, *J. Phys. Chem.B*, 1997, 101,8839-8842.
- [**BAUHOFER. W 2009**]Bauhofer. W, & Kovacs, J. Z. (2009), A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites, *Compos. Sci. Technol.*, Vol. 69, pp. 1486-1498,ISSN 0266- 3538.
- [**BEATRIZ.C 2008**]BEATRIZ.Cordero, VERONICA Gómez, Ana E. Platero-Prats, Marc Revés, Jorge Echeverría, Eduard Cremades, FlaviaBarragán et Santiago Alvarez, Covalent radii revisited, *Dalton Transactions*, 2008, p. 2832 - 2838.
- [**BECQUEREL 1865**]Becquerel (Antoine César, M.), Mémoire sur les forêts et leur influence climatérique, 1865.
- [**BEHRENS.G 1995**] Behrens G, Kuhn L.T, Ubig R, Heuer A.H, Raman Spectra of Vateritic Calcium Carbonate, *Spectroscopy Letters* 28 (6) (1995), pp 983-995.
- [**BENNOUN 2016**] Bennoun, M., Houari, M.S.A. and Tounsi, A. (2016), "A novel five variable



refined plate theory for vibration analysis of functionally graded sandwich plates”, *Mech. Adv. Mater. Struct.*, 23(4), 423-431.

**[BENSAID.M 2015]** BENSAID Mohamed Ouassini, *Étude Des Polymères Par Dynamiques Moléculaire* Thèse de doctorat 2015.

**[Bouchaar2011]** : M. Bouchaar, *Conception D’un Montage De Microfabrication Pour Les Nanocomposites A Base De Résines Thermoplastiques*, Maîtrise ès sciences appliquées, Université De Montréal Ecole Polytechnique De Montréal, (2011).

**[BRIAN.F.D 2004]** F.D. BRIAN CANTOR and I. STONE “Metal and Ceramic matrix composites” Institute of physics publishing, 2004.

**[BRYING.M 2005]** Bryning, M. B, Milkie, D. E, Islam, M. F, Kikkawa, J. M, & Yodh, A. G, Thermal conductivity and interfacial resistance in single-wall carbon nanotube epoxy composites, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 87, pp. 161909/161901-161909/161903, ISSN 0003-6951

## C

**[CERCLÉ.C 2009]** CERCLÉ Claire, optimisation du phénomène d’émulsion dans les Mélanges Amidonthermoplastique/polyéthylène, Université de Montréal École Polytechnique de Montréal, mémoire présenté en vue de l’obtention du diplôme de maîtrise ès sciences appliquées, génie chimique, octobre 2009, 33-40.

**[CARREGA.M 2009]** CARREGA Marc, *Aide-mémoire, Matières plastiques*, 2<sup>ème</sup> édition, ©Dunod, Paris, 54-62, 2009

**[CHOI.E. S 2003]** Choi. E. S, Brooks, J. S, Eaton, D. L., Al-Haik, M. S, Hussaini, M. Y, &

**[CHIANG I.W 2001]** Chiang I.W., Brinson B.E., Huang A.Y., Willis P.A., Bronikowski

**[CHUNG.D 2002]** D. D. L. CHUNG, « Review Graphite », *Journal of Materials Science (en)*, vol. 37, 2002, p. 1475 – 1489 (DOI 10.1023/A:1014915307738) essais

mécanique et lois de comportement /Dominique François Paris :Hermesscience publication 2001

**[CUGNONI.J 2004]** J. Cugnoni, *Identification par recalage modale et fréquentiel des propriétés constitutives de coques en matériaux composites*. Thèse de doctorat, l’école polytechnique fédérale de Lausanne, 2004

## D

**[DAVID.R 2009 ]** David R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press Inc, 2009, 90<sup>e</sup> éd., 2804 p., Relié (ISBN 978-1-420-09084-0)

**[DAVID.L 2004]** David Langohr, *Étude du stockage d’hydrogène par adsorption dans des carbones nanostructurés* [archive] (thèse), 2004

**[DUONG.V.A 2008]** V. A. Duong, *Développement en dynamique d’un élément fini multicouche*

avec interfaces imparfaites, Thèse de doctorat, Ecole national des ponts, ParisTech, 2008.

## E

[**EBBESSEN.T 1996**]Ebbesen, T. W., Lezec, H. J., Hiura, H., Bennett, J. W., Ghaemi, H. F., & Thio, T. (1996).Electricalconductivity of individualcarbon nanotubes. *Nature*, Vol. 382, 54-56, ISSN0028-0836

[**ELBAZ .M 2004**] ELBAZ Mikaël Les nano-composites à matrice organique (2004 /2005)

[**EI ACHABY.M 2012**]Mounir El Achaby Discipline, Physique Spécialité, Physique des matériaux Nano-composites graphène-polymère thermoplastique, Fabrication et étude des propriétés structurales, thermiques, rhéologiques et mécaniques, 2012.

[**ESAWI.A.M.K 2007**] A.M.K. Esawi, and M.M. Farag, “Carbon nanotube reinforced composites: potential and current challenges”, *Mater Des*, 28, (2007), 2394–401

## F

[**FLAHAUT.E 2003**]Flahaut E, Bacsá R, Peigney A, Laurent C, Gram-scale CCVD synthesis of doublewalledcarbon nanotubes, *Chemical Communications* , 9 (12), 1442; 2003.

[**FONTANILLE.M 2010**]M. Fontanille, Y. Gnanou, *Chimie et physico-chimie des polymères*, 2ème édition, Dunod,Paris (2010).

[**FRIEDERICH.B 2011**], FRIEDERICH.B, Développement de nouveaux systèmes retardateurs de flammes à base de nano-composites plus respectueux de l’environnement, Thèse de doctorat. Université Paul Verlaine de Metz, 2011, France, 224 p.

## G

[**GOJNY.F. H 2005**]Gojny F. H, Wichmann, M. H. G, Fiedler, B, Bauhofer, W, & Schulte, K, Influenceof nano-modification on the mechanical and electrical properties of conventional fibre-reinforced composites, *Composites, Part A*, Vol. 36A, pp. 1525-1535, ISSN 1359-835X.

[**GAIKWAD.SD 2018**]Gaikwad SD, Goyal RK. Effect of manufacturing processes on percolation threshold andelectrical conductivity of polymer/multi layers graphenenanocomposites. *DiamRelatMater* 2018; 85: 13–17.

[**GREENWOOD.N.N 1994**] N.N. Greenwood 1994 *Chemistry of the elements*,

N.N.Greenwood and A. Earnshaw, Pergamon press, 1994, p. 331

[**GOHIER .A 2007**] GOHIER Aurélien, CINETIQUE DE CROISSANCE DE NANOTUBES DE CARBONE MONO-PAROIS ET MULTI-PAROIS ORIENTES PAR PROCEDE, à l’Institut des Matériaux Jean Rouxel – IMN, Nantes.

[**GARRIDO.E 2010**]Elsa GARRIDO, FONCTIONNALISATION DE NANOTUBES DE CARBONE POUR LEUR INCORPORATION DANS DES MATRICES METALLIQUES,

SPÉCIALITÉ : Physico-Chimie de la Matière Condensée

## H

[**H. HUA 2010**]HUA.H, L. Onyebueke, A. Abatan "Characterizing and modeling mechanical properties of nanocomposites-review and evaluation. J. Miner,Mater, Charac. Engi, Vol. 9, n°4, 2010,pp 275-319.

[**HAFNER.J.H 1998**]Hafner J.H., Bronikowski M.J., Azamian B.R., Nikolaev P., Rinzler A.G., Colbert D.T.,Smith K.A., Smalley R.E., Catalytic growth of single-wall carbon nanotubes from metal particles, Chemical Physics Letters , 296, 195; 1998.

[**Hassar2013**] : M. Hassar, Influence des nano-charges de noir de carbone sur le comportement mécanique de matériaux composites : application au blindage électromagnétique, Thèse Docteur, de l'UTC Université de Technologie de Compiègne, (2013).

[**HAYNES.W.M 2011**] W. M. Haynes "Ionization Energies of Atoms and Atomic Ions," in CRC Handbook of Chemistry and Physics, 91st Edition (Internet Version 2011), W. M.

Haynes, ed., CRC Press/Taylor and Francis, Boca Raton, FL., p. 10 -203

[**HIRSCH.A 2002**] HIRSCH.A, Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes , *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 41, 2002, p. 1853-1859.

[**HOU.H 2005**]Hou. H, Ge, J. J, Zeng, J., Li, Q, Reneker, D. H, & Greiner, A. (2005),Electrospun polyacrylonitrilenanofibers containing a high concentration of well-aligned multiwall carbon nanotubes, *Chem. Mater.*, Vol. 17, pp. 967-973, ISSN 0897-4756.

[**HU.G 2003**]Hu G, Feng L. Extruder processing for nanoblends and nano-composites. *Macromol Symp* 2003; 195: 303–308.

## I

## J

## K

## L

## M

[**MARTIN.C. A 2004**]Martin.C. A, Sandler, J. K. W, Shaffer, M. S. P., Schwarz, M. K., Bauhofer, W., & Schulte, K.(2004), Formation of percolating networks in multi-wall carbon-nanotube-epoxy composites, Vol. 64, pp. 2309-2316, ISSN 0266- 3538.

[**MONIRUZZAMAN.M 2006**]Moniruzzaman.M, Du. F, Romero.N, & Winey, K. I. (2006),Increased flexural modulus and strength in SWNT/epoxy composites by a new fabrication method. *Polymer*, Vol. 47, pp. 293-298, ISSN 0032-3861.

[**MINDLIN 1951**] Mindlin RD, Influence of rotatory inertia and shear on flexural motions of isotropic elastic plates, *J Appl Mech* ,18(1):31–8, 1951.

[**Maali2006**] : Maali A., Cohen-Bouhacina T., Jai C., Hurth C., Boisgard R., Aimé J.P., Mariolle D., Bertin F., J. Appl. Phys. 99 024908, 1-6 (2006)

[**Miles1968**] : D.C. Miles, J.H. Briston. "Technologie des polymères". Paris 1968

## N

[**NATALIYA.A 2017**] A. Nataliya, Sakharova, F.G. André, Pereira, M. Jorge Antunes, José ValdemarFernandes, "Numerical Simulation of the Mechanical Behaviour of the Multi- Walled Carbon Nanotubes", Journal of Nano Research, Vol. 47(2017), pp. 106-119.

[**Naudin1996**] C.A. Naudin, C.C. Clozza. "Les charges". Techniques de l'ingénieur, Paris, Vol. A 3 220, 1996,11 p.

## O

[**ODEGARD.G.M 2003**] G.M. Odegard, T.S. Gates, K.E. Wise, C. Park, and E.J. Siochi, "Constitutive modelling of nanotube-reinforced polymer composites", Compos. Sci. Technol., 63, (2003), 1671-1687.

## P

[**PARK.C 2002**]Park, C, Ounaies, Z, Watson, K. A, Crooks, R. E, Smith, J, &Lowther, S. E. (2002),Dispersion of single wall carbon nanotubes by in-situ polymerization undersonication. *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 364, pp. 303-308, ISSN 0009-2614

## Q

## R

[**R.-A. Ferchault 1722**]R.-A. Ferchault de Réaumur ,L'art de convertir le fer forgé en acier, et l'art d'adoucir le fer fondu, ou de faire des ouvrages de fer fondu aussi finis que le fer forgé" (1722).

[**RUFAN.Z 2013**]Rufan Zhang, Yingying Zhang,Qiang Zhang et HuanhuanXie, ,Growth of Half-Meter Long Carbon Nanotubes Based on Schulz–Flory Distribution, *ACS Nano*, vol. 7, n° 7, 23 juillet 2013, p. 6156–6161.

[**RIZK.S 2009**]SANDRA RIZK ,Elaboration et caractérisation de nanostructures carbonées par procédé CVD assiste par plasma microonde,2009

[**REISSNER 1945**] Reissner, "The effect of transverse shear deformation on the bending of elastic plates", J. Appl. Mech., vol. 12, pages 69/77, 1945.

[**REDDY.J.N 1999**] Reddy, J.N., "Theory and analysis of elastic plates", Philadelphia: Taylor & Francis, 1999.

## S

[**SCIFINDER2009**]SciFinder Base de données Chemical Abstracts interrogée via SciFinder Web le 15 décembre 2009 (résultats de la recherche)

[**SCHADLER.L 1998**]Schadler, L. S, Giannaris, S. C, &Ajayan, P. M. (1998), Load transfer in carbon nanotubeepoxy composites,*Appl. Phys. Lett.*, Vol. 73, pp. 3842-3844, ISSN 0003- 6951.

[**SHEN.H.S 2009**] H.S. Shen, “Nonlinear bending of functionally graded carbon nanotube reinforced composite plates in thermal environments”, *Compos Struc*,91, (2009), 9-19.

## T

[**TOUNSI.A 2016**] A. Tounsi, M.S.A. Houari, and A. Bessaim, “A new 3-unknowns non-polynomial plate theory for buckling and vibration of functionally graded sandwich plate”, *Struct. Eng. Mech.*, 60(4), (2016), 547-565.

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

## U

## V

## W

[**WIESS.P 2010**] P. Wiess, *la chimie des polymères*, Université Médicale Virtuelle Francophone, (2010).

[**WATTANASAKULPONG.N 2015**] N. Wattanasakulpong, and A. Chaikittiratana, “Exact solutions for static and dynamic analyses of carbon nanotube-reinforced composite plates with Pasternak elastic foundation”, *Applied Mathematical Modelling*, 39(18), (2015), 5459- 5472.

## X

[**ZHU. J 2003**] Zhu. J., Kim. J., Peng, H, Margrave, J. L, Khabashesku, V. N., & Barrera, E. V, (2003),Improving the dispersion and integration of single-walled carbon nanotubes in epoxy composites through functionalization. *Nano Lett.*, Vol. 3, pp. 1107-1113, ISSN

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

[**ZHU.P 2012**] P. Zhu, Z.X. Lei, K.M. Liew, "Static and free vibration analyses of carbon nanotube reinforced composite plates using finite element method with first order shear deformation plate theory", *Compos. Struct.* 94, (2012), 1450-1460.

[**Zoukrami2009**] : F. Zoukrami. "Comportement rhéologique et propriétés thermophysiques, mécaniques et microscopiques des polymères chargés en relation avec l'interface et la taille des particules". Thèse de doctorat. Université Ferhat Abbas. Sétif. Algérie, 2009, 197 p.

Y

Z

[**ZHU. J 2003**] Zhu. J., Kim. J., Peng, H, Margrave, J. L, Khabashesku, V. N., & Barrera, E. V, (2003),Improving the dispersion and integration of single-walled carbon nanotubes in epoxy composites through functionalization. *Nano Lett.*, Vol. 3, pp. 1107-1113, ISSN

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

[**ZHU.P 2012**] P. Zhu, Z.X. Lei, K.M. Liew, "Static and free vibration analyses of carbon nanotube reinforced composite plates using finite element method with first order shear deformation plate theory", *Compos. Struct.* 94, (2012), 1450-1460.

[**Zoukrami2009**] : F. Zoukrami. "Comportement rhéologique et propriétés thermophysiques, mécaniques et microscopiques des polymères chargés en relation avec l'interface et la taille des particules". Thèse de doctorat. Université Ferhat Abbas. Sétif. Algérie, 2009, 197 p.