



**FACULTÉ DES SCIENCES APPLIQUÉES  
DÉPARTEMENT GÉNIE CIVIL**

**Mémoire de fin d'études en vue de l'obtention du diplôme de  
Master  
Spécialité : Génie Civil  
Option : structures**

**Présenté par :**

- Serardi Khaled
- Hergouma Noureddine

*Sujet du mémoire*

**Effet de la couche du cisaillement d'un milieu élastique sur  
le flambement d'un nanotube de carbone type zigzag**

**Soutenu publiquement le 18/06/2018. devant le jury composé de :**

Dr. SAOULA A.	Président
Dr. BENSATTALAH T.	Encadreur
Dr. ZIDOUR M.	Examineur
Pr. DAOUADJI T.H	Examineur
Dr. RABAHI A.	Examineur.

**Année universitaire : 2017 / 2018**

# REMERCIEMENTS:

*Voilà venue une étape très importante dans notre vie, nous croyant que c'est le premier pas dans le monde de la recherche qui ne finira jamais.*

*Nous remercions Dieu pour son aide et sa protection.*

*Nous remercions chaleureusement notre encadreur Monsieur BENSATLAH tayeb qui a été attentif à l'évolution de notre recherche et a apporté toute sa contribution pour mener à bien ce travail.*

*Ses qualités humaines et scientifiques, Ses conseils ainsi que son enthousiasme nous ont été très bénéfiques durant l'année.*

*Nous remercions les membres de jury Mr : T.D.HASSAINE, Mr: M.ZIDOUR, Mr: A.SAOULA et Mr: A.RABAHI qui nous ont soutenu et qui ont jugé la qualité de ce mémoire*

*A tous les professeurs et surtout a monsieur BOUAKKAZ Khaled le chef du département et à tous nos collègues du département de Génie Civil de l'Université de Tiaret, nous dirons merci pour les encouragements et le soutien qu'ils n'ont cessé de nous donner.*

# Dédicace

*Je dédie ce modeste travail à:*

*Merci Allah (mon dieu) de m'avoir donné la capacité d'écrire et de réfléchir, la force d'y croire. La patience d'aller jusqu'au bout du rêve.*

*A mes très chers parents qui m'ont soutenue moralement et financièrement et de tendresse qu'Allah me les garde durant toute ma vie.*

*A toute la famille : HERGOUMA*

*A Toutes les amis plus proche qui je n'ai pas cité  
Et pour toute la religion contribué à me soutenir de loin ou à  
proximité d'un peu ou beaucoup, même à ce moment  
important dans ma vie*

*Je termine avec la personne qui a partagé tous le travail, qui a supporte mon humeur au moment de stresse, mon binôme Khaled  
dédicace.*

*A tous ma promotion de Génie Civil 2018/2019*

*Hergouma . noureddine*

# *Dédicace*

Je dédie ce modeste travail à :

A mes très chers parents qui m'ont guidé durant les moments les plus pénibles de ce long chemin, mon père qui peut être fier et trouver ici le résultat de longues années de sacrifices et de privations pour m'aider à avancer dans la vie. Puisse dieu faire en sorte que ce travail porte son fruit, merci pour les valeurs nobles, l'éducation et le soutien permanent venu de toi. Ma mère qui a été à mes côtés et ma soutenu durant toute ma vie, merci mes parents.

A ma chère femme Fella pour son aide précieuse, son encouragement ses conseils et sa persévérance toute au long de mon projet.

Je prie le bon Dieu de les bénir, de veiller sur eux, en espérant qu'ils seront toujours fiers de moi.

A mes très chères frères Djamel et Oussama et ma petite sœur Nawel,  
Et mes chers amis : Amine, Hicham, Omar, Habib, Bouziane, lakhdar,

A toute la famille SERARDI Ils vont trouver ici l'expression de respect et de reconnaissance pour le soutien qu'ils n'ont cessé de me porter.

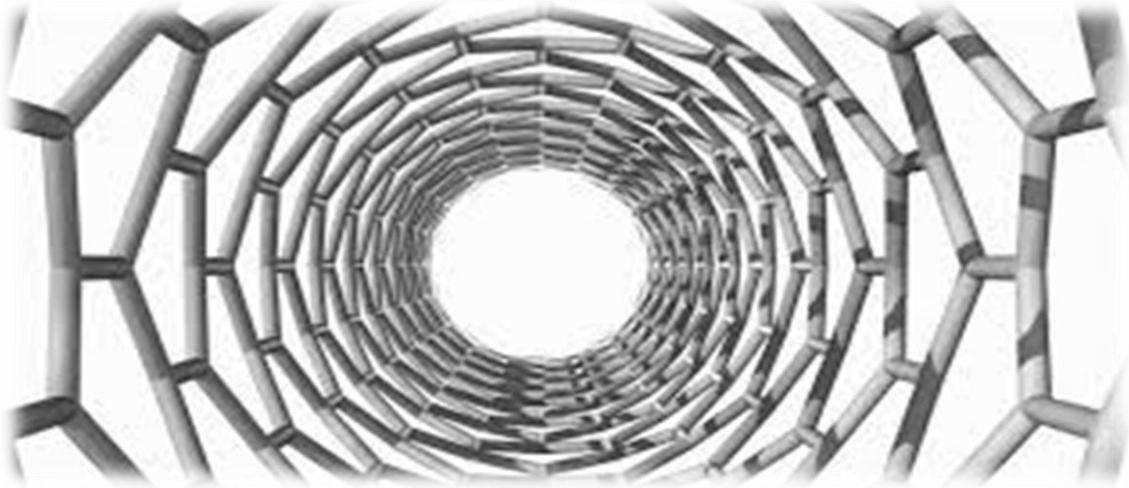
En fin, je remercie mon binôme Hergouma nourdine, qui a contribué à la réalisation de ce modeste travail.

**Khaled Serardi**

---

# RESUMIE

---



## Résumé

Sur la base de la théorie non locale on a développé le modèle de la poutre d'Euler-Bernoulli et Timoshenko sans et avec le milieu élastique à la base des fondations élastique type Winkler et Pasternak, pour analyser la charge critique de flambement d'un nanotube de carbone monocouche(SWCNT) de type zigzag. D'autre part, l'analyse de l'effet de la couche de cisaillement du modèle Pasternak sur la charge critique de flambement d'un nanotube de carbone monocouche(SWCNT).

Dans le présent travail, le module de Young du nanotube (SWCNT) est calculé par la simulation de la dynamique moléculaire (MD). La fondation élastique type Winkler et Pasternak est utilisée pour modéliser l'interaction entre le nanotube monocouche et le milieu élastique. Les résultats obtenus indiquent clairement la dépendance de la charge critique de flambement avec la chiralité du nanotube et la rigidité du milieu élastique. L'effet du coefficient à échelle réduite ( $e0a$ ), le paramètre du module Winkler ( $K_w$ ) et Pasternak ( $K_s$ ) le rapport ( $L/d$ ) et le nombre de mode ( $k$ ) sur la charge sont analysés et discutés.

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

**Mot clé:** nanotube; flambement; théorie non local; chiralité.

## Abstract

Based on the non-local theory, the Euler-Bernoulli and Timoshenko beam model was developed with and without elastic medium at the base of the Winkler and Pasternak type elastic foundations to analyze the critical buckling load of a single Walled carbon nanotube for Zigzag type (SWCNT). On the other hand, the analysis of the effect of the Pasternak shear layer on the critical buckling load of a monolayer carbon nanotube (SWCNT).

In the present work, the Young's modulus of the nanotube (SWCNT) is calculated by simulation of molecular dynamics (MD). The Winkler and Pasternak type elastic foundation is used to model the interaction between the monolayer nanotube and the elastic medium. The results obtained clearly indicate the dependence of the critical buckling load with the chirality of the nanotube and the rigidity of the elastic medium. The effect of the reduced scale coefficient ( $e_0a$ ), the parameter of the Winkler module ( $K_w$ ) and Pasternak ( $K_s$ ) the ratio ( $L / d$ ) and the number of mode ( $k$ ) on the load are analyzed and discussed.

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

**Keywords:** nanotubes; buckling; nonlocal theory; Chirality

## ملخص

استنادا إلى النظرية غير المحلية قمنا بتطوير نموذج لرافدة أولر-برنولي وتيموشينكو مع وبدون وسط مرن للأنايبب النانوكربونية أحادية الطبقة ومن نوع زيقرق باستعمال الأساسات المرنة لوينكلر وباسترنالك من اجل دراسة وتحليل الحمل الحرج للانبعاج لأنبوب النانوكربون من جهة ومن جهة أخرى تحليل تأثير طبقة القص لنموذج باسترنالك على الحمل الحرج للانبعاج لأنبوب النانوكربوني أحادي الطبقة (SWCNT).

في العمل الحالي يتم حساب معامل يونغ لأنبوب النانوكربوني أحادي الطبقة (SWCNT) من خلال المحاكاة الديناميكية الجزيئية (MD)، الأساسات المرنة من نوع وينكلر وباسترنالك استخدمت من أجل نمذجة التفاعل بين الأنبوب النانوكربوني والوسط المرن.

النتائج المحصل عليها تشير بوضوح إلى ارتباط الحمولة الحرجة للانبعاج مع هيكل الأنبوب النانوكربوني وصلابة الوسط المرن، تأثير المعامل  $(e_0a)$ ، معامل نموذج وينكلر  $(Kw)$  ومعامل باسترنالك  $(Ks)$  ونسبة  $(L/d)$  على الحمولة الحرجة للانبعاج حلت ونوقشت.

هذا البحث يعتبر مهم من أجل تطبيق واستعمالات الأنبوب النانوكربوني.

**كلمات مفتاحية:** أنبوب نانو كربوني، انبعاج، غير محلية، هيكل.

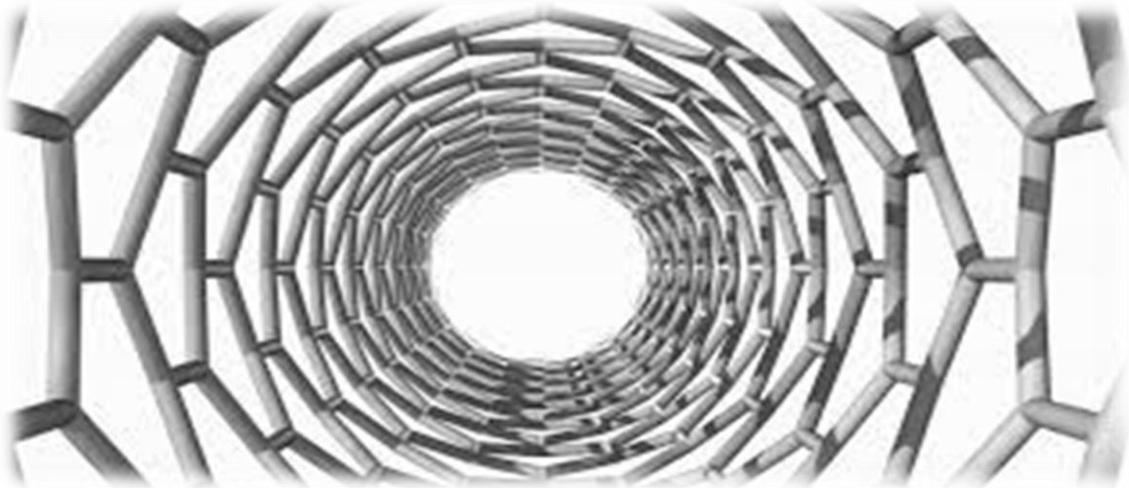
---

---

# SOMMAIRE

---

---



# Sommaire

## Sommaire

Résumé .....	I
Liste des figures .....	X
Liste des tableaux .....	XIII
Liste des abréviations .....	XV
Liste des notations .....	XVII
Introduction général.....	1

### **Chapitre I : Généralités sur les nanotubes de carbone**

I.1 Introduction.....	5
I.2 Nanotube de carbone.....	6
I.3. carbone.....	7
I.4.les forme allotropique de carbon .....	7
I.4.1 le graphite.....	7
I.4.2 diamant.....	8
I.4.3 les fullerenes .....	9
I.5. Propriétés des nanotubes de carbone .....	10
I.5.1. Propriétés mécaniques .....	10
I.5.2. Propriétés électrique.....	11
I.5.3. Propriétés thermique .....	11
I.5.4. Propriétés d'émission de champ .....	12
I.6. les types de nanotube de carbon.....	12
I.6.1. les nanotubes de carbon mono-feuillets (SWCNT) .....	13
I.6.2.les nanotube de carbon multi-feuillets (MWCNT) .....	16
I.7 purification de nanotube de carbon .....	17
I.7.1 les méthodes chimiques .....	17
I.7.2 les méthodes physiques.....	17
I.8. purification des nanotubes .....	18
I.8.1 Ouverture des nanotubes .....	18
I.9 Application des nanotubes de carbon .....	19

## Sommaire

I.9.1 Pointes AFM .....	20
I.9.2 Fibres à base de (NTC) .....	21
I.10 Resques et préventions.....	22
I.11 Producteurs sur le marché .....	23
I.12 conclusion .....	24

## Chapitre II : Les nano composites (polymères-nanotubes de carbone)

II.1 Introduction .....	26
II-2 qu'est-ce qu'un polymère ? .....	26
II-3 Caractérisation des polymères.....	27
II-4 Classification des polymères .....	27
II-4-1- selon l'origine .....	27
II-4-2- selon l'architecture .....	27
II-4-3- selon la structure chimique .....	29
II-4-3-1- Les homopolymères .....	29
II-4-3-2- Les copolymères.....	29
II-4-4- selon le comportement thermique.....	29
II-4-4-1- Les thermoplastiques.....	29
II-4-4-2- Les thermodurcissables .....	29
II-4-4-3- Les élastomères .....	30
II-5- Généralités sur la structure des polymères.....	30
II-6-1 Classification des nanocomposites.....	33
II-6-1-1 Les composites à matrice organique.....	33
II-6-1-2 Les composites à matrice métallique.....	33
II-6-1-3 Les composites à matrice céramique .....	34
II-6-2- Les propriétés des nanocomposites (polymères /NTC) .....	34
II-6-2-1 Les propriétés électriques .....	34
II-6-2-2 conductivité thermiques.....	34
II-6-2-3 propriétés mécaniques .....	35
II-6-2-4 Comportement au feu .....	35
II-6-2-5 Propriétés optiques et photovoltaïques .....	36

## Sommaire

II-6-3- Interface matrice-renfort dans les nanocomposites à matrice polymère .....	36
II-7- Applications des polymères .....	37
II-8- Renfort mécanique des polymères par les nanotubes de carbone .....	37
II.9.Structures moléculaire de polymères solide .....	38
II-9.1 Structure amorphe et cristallin .....	38
II.9.2 Structure semi-cristalline.....	39
II.10 Définition des nano composites .....	39
II.10.1 Les nanocomposites et différences avec les composites « classiques » .....	40
II.11. Nanocomposites polymère-CNT. ....	41
II.11.1. Propriétés électriques des nanocomposites polymère-CNT .....	41
II.11.2 Propriétés thermiques des nanocomposites polymère-CNT .....	41
II.12 Techniques de mise en œuvre.....	42
II.12.1 Polymérisation in situ.....	42
II.12.2 Mélange en solution.....	43
II.12.3 Mélange à l'état fondu .....	43
II.13 Dispersion des renforts (nanotube de carbone) .....	44
II.13.1 Utilisation des ultrasons.....	44
II.13.2 Dispersion mécanique par Tricylindre .....	45
II.14 Marché.....	46
II-15 Conclusion.....	47

## Chapitre III : La charge critique du flambement d'un nanotube de carbone

III.1. Introduction .....	49
III.2 Théorie des milieux continus .....	50
III.3 Le modèle continu nonlocal dans un nanotube de carbone.....	50
III.4 Le modèle de calcul (Euler-Bernoulli) sans milieu élastique .....	51
III.5 Le modèle de calcul (Timoshenko) sans milieu élastique .....	54
III.6 Conclusion.....	57

## Sommaire

---

### **Chapitre IV : La charge critique du flambement d'un nanotube de carbone dans un milieu élastique**

IV.1. Introduction .....	59
IV.2 Modèle du milieu élastique .....	59
IV.3 Le modèle continu nonlocal dans un nanotube de carbone.....	60
IV.4 Le modèle de calcul (Euler-Bernoulli) avec milieu élastique .....	61
IV.5 Pour le modèle de winkler .....	64
IV.6 Pour le modèle de Pasternak .....	64
IV.7 Le modèle de calcul (Timoshenko) avec milieu élastique .....	65
IV.8 Pour le modèle de winkler .....	67
IV.9 Pour le modèle de Pasternak .....	67
IV.10 Conclusion .....	68

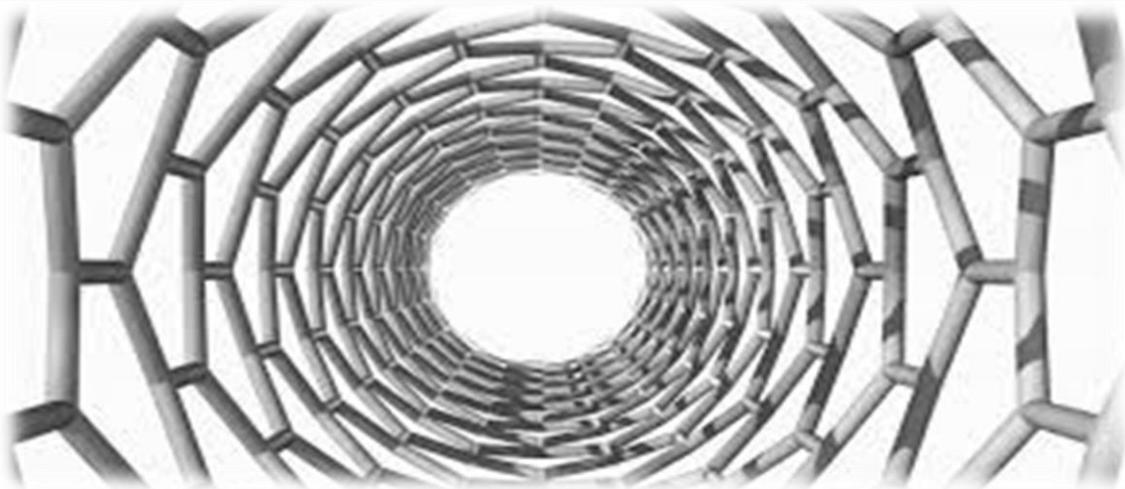
### **Chapitre V : Résultats et discussions**

V.1. Introduction .....	70
V.2 Les caractéristiques et les propriétés utilisés.....	70
V.3 Résultats et discussions .....	71
V.4 Conclusion.....	78
Conclusion générale .....	79

---

# LISTE DES FIGURES

---



# Liste des figures

---

## Liste des figures

- Figure I .1** : Représentation schématique de la structure d'un nanotube de carbone
- Figure I .2** : Structure du graphite hexagonal
- Figure I .3** : Structure du diamant
- Figure I .4** : Du C60 au C80 : les atomes ajoutés au C60 pour obtenir le C70 et le C80 sont représentés en rouge. [*Marcoux 2008* ]
- Figure I .5** : a) Simulation de la structure atomique d'un coude obtenu par pliure d'un NTC monoparoï et b) micrographie en champ clair du coude formé sur un MWNT sous contraintes mécaniques
- Figure I .6** : Schéma d'un nanotube de carbone SWNT et MWNT
- Figure I .7**: Représentation schématique de nanotube de carbone mono-feuillet (SWCNT)
- Figure I .8** : Structure d'un plan de graphène en deux dimensions. Le réseau hexagonal est décrit à partir des deux vecteurs de base  $\vec{a}_1$  et  $\vec{a}_2$
- Figure I .9** : Exemples d'hélices dessinées à la surface des nanotubes
- Figure I .10** : Schéma d'un cristal de 7 nanotubes
- Figure I .11** : NTC à l'extrémité d'une pointe. [*Gohier 2007*]
- Figure I .12** : a. Fibres composites à base de (SWNT) [*Vigolo 2000*] b. (A~C) Fibres et tresses à partir de (MWNT). [*Zhang 2004*]
- Figure II 1** : Motif élémentaire d'une chaîne de polyacrylate de butyle
- Figure II 2** : Les liaisons entre les atomes dans les polymères
- Figure II 3**: Classification des architectures macromoléculaires selon Tamolia
- Figure II 4** : a) Schématisation de la structure type d'une pelote statistique  
b) Schématisation du repliement des chaînes dans un monocristal
- Figure II 5** : Structure d'un polymère semi-cristallin
- Figure II 6** : Evolution de la conductivité thermique dans un nanocomposite à matrice polyuréthane, avec des MWNTs modifiés par deux voies chimiques différentes
- Figure II 7** : L'influence de la dispersion des (CNTs) par ultrasons. (a) (CNTs) dans l'éthanol avant passage aux ultrasons. (b) Après 1 heure aux ultrasons. (c) Image microscope optique d'une gouttelette de base + (CNTs) après 2 heures de dispersion. Des agrégats sont encore présents. [*Bozlar 2009*]

## Liste des figures

---

**Figure II 8:** a) Tricylindre Exakt 80E (Source : Exakt Vertriebs GmbH, Allemagne).  
b) Schéma du circuit d'un fluide dispersé par tricylindre (Source : IPAT, TUB raunschweig , Allemagne). [Bozlar 2009]

**Figure III.1:** Une poutre soumise à flambement.

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

**Figure IV.1** les modèles du milieu élastique : **a** : le modèle de Winkler ; **b** : le modèle de Pasternak

**Figure VI.1:** la charge critique de flambement  $N_{cr}$  d'Euler-Bernoulli sans milieu élastique en fonction du rapport  $W$  ( $L/d$ ) d'un NTCs type zigzag (14.0), pour différents valeurs ( $e_0a$ )

**Figure VI. 2:** la charge critique de flambement  $N_{cr}$  de Timochenko en fonction du rapport  $W$  ( $L/d$ ) d'un NTCs type zigzag (14.0), pour différents valeurs ( $e_0a$ )

**Figure VI.3:** la charge critique de flambement  $N_{cr}$  d'Euler-Bernoulli et Timochenko en fonction du rapport  $W$  ( $L/d$ ) d'un NTCs type zigzag (14.0), pour la valeur ( $e_0a=2$  nm)

**Figure VI.4:** la charge critique de flambement  $N_{cr}$  d'Euler-Bernoulli en fonction du rapport  $W$  ( $L/d$ ) d'un NTCs type zigzag, pour différents valeurs de chiralité

**Figure VI.5:** la charge critique de flambement  $N_{cr}$  de Timochenko en fonction du rapport  $W$  ( $L/d$ ) d'un NTCs type zigzag, pour différents valeurs de chiralité.

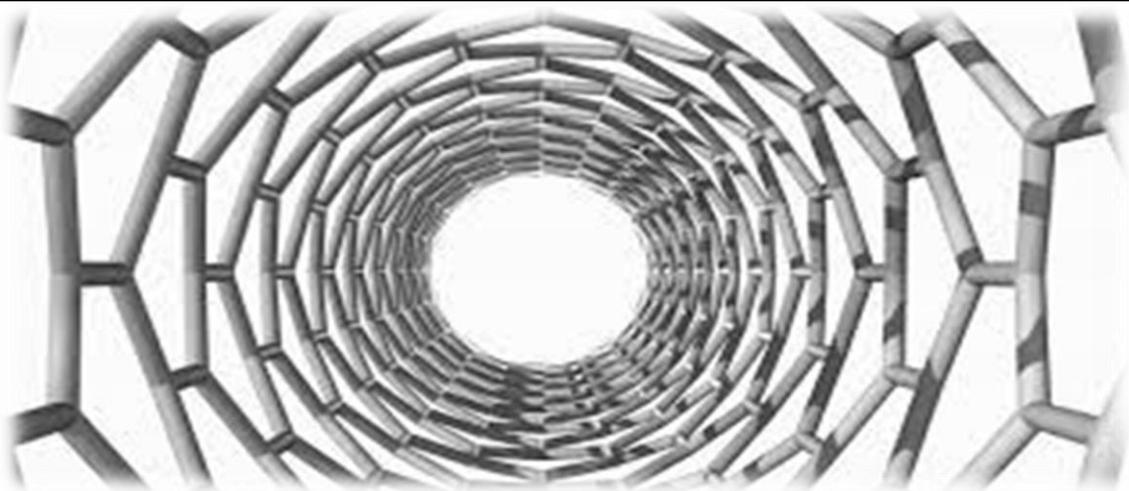
**Figure VI.6 :** la charge critique de flambement  $N_{cr}$  d'Euler-Bernoulli en fonction du rapport  $W$  ( $L/d$ ) d'un NTCs type zigzag, pour différents type de modèle (sans et avec milieu élastique pour Winkler et Pasternak) avec  $k=1$  et  $e_0a=2$ nm

**Figure VI.7 :** la charge critique de flambement  $N_{cr}$  de Timochenko en fonction du rapport  $W$  ( $L/d$ ) d'un NTCs type zigzag, pour différents type de modèle (sans et avec milieu élastique pour winkler et Pasternak) avec  $k=1$  et  $e_0a=2$ nm

---

# **LISTE DES TABLEAUX**

---



### Liste des tableaux

**Tableau II.1.** Structures chimiques de quelques polymères. [*Com 2005a*]

**Tableau II.2** Avantages et inconvénients de l'ajout de nanoparticules aux polymères.

[*Koo 2006*]

**Tableau VI-1 :** Liste les valeurs du module de Young du nanotube de carbone monocouche .

**Tableau VI-2 :** l'effet du milieu élastique sur la charge critique par le modèle Euler-Bernoulli pour les différentes chiralités du nanotube de carbone type Zigzag

**Tableau VI-3 :** l'effet du milieu élastique sur la charge critique par le modèle Timoshenko pour les différentes chiralités du nanotube de carbone type Zigzag

---

# **LISTE DES ABREVIATIONS**

---



## Liste des abréviations

---

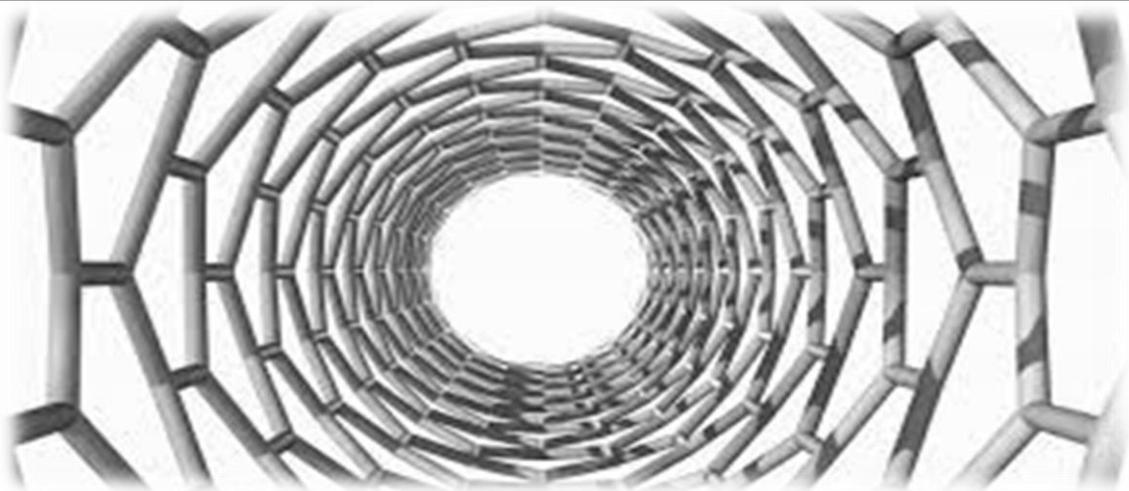
### Liste des abréviations

<i>AFM:</i>	<i>Microscopie à force atomique.</i>
<i>C-C:</i>	<i>La liaison carbone-carbone.</i>
<i>MET :</i>	<i>Microscope Electronique à Transmission</i>
<i>MWNT :</i>	<i>(multi walled carbon nanotubes), nanotube de carbone multi feuillets.</i>
<i>SWNT :</i>	<i>(single walled carbon nanotubes), nanotubes de carbone mono</i>
<i>CVD:</i>	<i>Chemical Vapor Deposition.</i>
<i>C60:</i>	<i>Fullerène C60.</i>
<i>C70:</i>	<i>Fullerène C70.</i>
<i>C80:</i>	<i>Fullerène C80.</i>
<i>HP:</i>	<i>Haute performance.</i>
<i>MD:</i>	<i>La dynamique moléculaire.</i>
<i>MMCs:</i>	<i>Metal-matrix composites.</i>
<i>NTC:</i>	<i>Carbone NanoTube.</i>
<i>PE :</i>	<i>Polyéthylène.</i>
<i>PET:</i>	<i>Polytéréphtalate éthylénique.</i>
<i>PP:</i>	<i>Polypropylène.</i>
<i>PS:</i>	<i>Le polystyrene.</i>
<i>PTFE:</i>	<i>Le polytétrafluoroéthylène.</i>
<i>PUR:</i>	<i>Polyuréthane.</i>
<i>PU :</i>	<i>Les polyuréthannes</i>
<i>PVC:</i>	<i>Le polychlorure de vinyle.</i>
<i>STM:</i>	<i>Microscopie à effet tunnel.</i>
<i>TP:</i>	<i>Thermoplastique.</i>
<i>DM :</i>	<i>la méthode de simulation</i>
<i>MD :</i>	<i>la dynamique moléculaire classique</i>
<i>Ncr</i>	<i>la charge critique de flambement</i>

---

# LISTE DES NOTATIONS

---



## Liste des notations

---

### Liste des notations

$A$	<i>La surface de la section d'un nanotube.</i>
$\vec{a}_1, \vec{a}_2$	<i>Les vecteurs de base du graphène.</i>
$C$	<i>La constante de la variation d'angle.</i>
$\vec{ch}$	<i>Le vecteur chiral.</i>
$C_{ijkl}$	<i>Le tenseur de module d'élasticité.</i>
$C$	<i>Le coefficient d'interaction par unité de longueur.</i>
$E_a$	<i>Le module de Young du nanotube type armchair.</i>
$E$	<i>Le module de Young du nanotube type zigzag.</i>
$E_N^0$	<i>Le module de Young du nanotube dans un environnement déterminé.</i>
$e0$	<i>Une constante appropriée à chaque matériel.</i>
$e0a$	<i>Le rapport de petite échelle.</i>
$F$	<i>Force de traction.</i>
$f(x)$	<i>la force d'interaction entre le nanotube</i>
$G$	<i>Le module de cisaillement.</i>
$h$	<i>L'espacement entre les couches d'un nanotube de carbone.</i>
$J$	<i>Le constant de torsion correspond au cylindre mince.</i>
$l_0$	<i>La longueur de la liaison carbone-carbone.</i>
$L$	<i>La longueur du nanotube de carbone.</i>
$L/d$	<i>Le rapport longueur/diamètre.</i>
$M$	<i>Le moment de flexion.</i>
$(n, m)$	<i>Un couple de nombres entiers qui définit la structure du nanotube.</i>
$K$	<i>le nombre de mode</i>
$P(x)$	<i>L'interaction d'intertube de Van der Waals.</i>
$R$	<i>Le rayon du nanotube.</i>
$T$	<i>L'épaisseur de la couche d'un nanotube.</i>
$T$	<i>Le moment de torsion.</i>

## Liste des notations

---

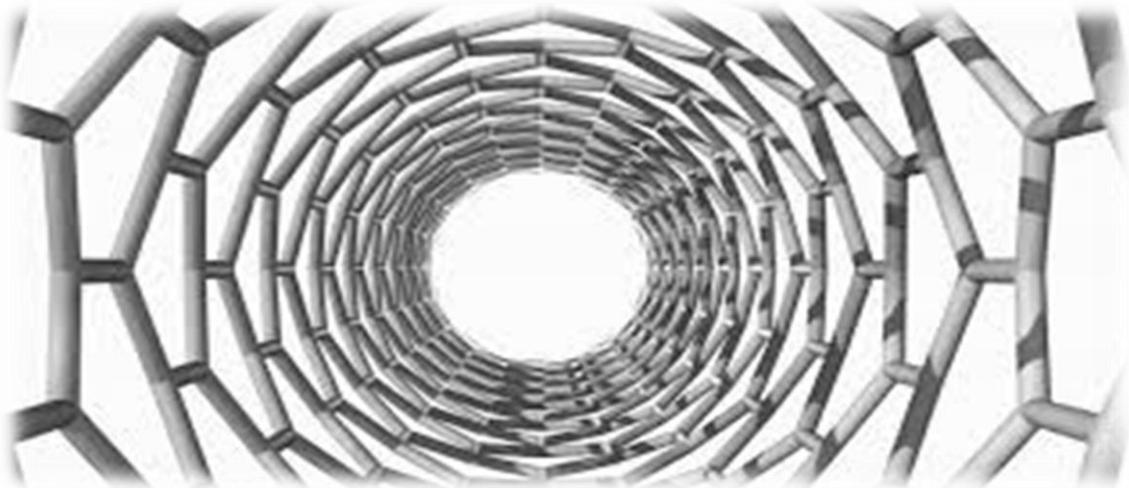
$u_i$	<i>Le vecteur de déplacement.</i>
$V$	<i>La force de cisaillement.</i>
$\bar{W}$	<i>L'amplitude de déflexion du nanotube.</i>
$W$	<i>Le déplacement transversal.</i>
$X$	<i>L'axe des coordonnées axiales.</i>
$Y$	<i>Coordonnée mesurée positive à mi-distance dans la direction transversale.</i>
$\alpha$	<i>Le coefficient de dilatation thermique.</i>
$\varepsilon$	<i>La déformation axiale d'un nanotube de carbone</i>
$(\sigma)$	la contrainte axiale
$(\psi)$	l'angle de rotation
$(\sigma_{ij} \text{ et } \varepsilon_{ij})$	les tenseurs des contraintes et déformations respectivement
$(\sigma, \tau)$	Les contraintes normales et tangentielles respectivement

---

# **INTRODUCTION**

## **GENERA LE**

---



# Introduction générale

---

Les développements actuels des sciences permettent d'explorer, à l'échelle du nanomètre, des domaines d'interfaces entre les différentes techniques : étudier et développer des techniques mettant en œuvre des procédés nanométriques impliquant à la fois des aspects chimiques, physiques et biologiques et notamment modifier la matière à l'échelle de l'atome. Ces techniques sont regroupées sous le terme de nanotechnologies. A travers cette technique qui nous promet des produits plus petits, plus légers, une technique qui nous propose des ordinateurs plus performants, des moyens de communication plus rapides, des traitements médicaux plus efficaces, un environnement plus propre, un cadre de vie plus agréable.

Des structures tubulaires ont été observée la première fois dans un sous-produit de synthèse de fullerènes, Ces tubes, entièrement composés de carbone, sont appelés nanotubes, et cela référence à leur diamètre qui ne mesure que quelques nanomètres.

Les nanotubes de carbone sont généralement utilisés dans les nano composites pour améliorer certaines propriétés des matériaux ou des matrices. Ces propriétés sont: la rigidité, la tenue à la température, la résistance à la l'abrasion, la diminution du retrait...etc. Dans de nombreux cas, les particules sont simplement utilisées comme charges pour réduire le coût du matériau, sans en diminuer leurs caractéristiques.

Notre travail est composé de cinq chapitres :

**Le premier chapitre** : nous décrivons d'une façon générale la structure des nanotubes de carbone en détaillons leur propriétés, électrique, chimique, thermique et mécanique ainsi les formes allotropiques du carbone, puis les différents méthodes de synthèse des nanotubes de carbone.

**Le deuxième chapitre** : une vue générale sur les nano composites (polymère/ nanotubes de carbone). Leurs propriétés, leur utilisation, leur classification et les différentes techniques de mélange. Ainsi, les caractéristiques générales des polymères et aux différents états de la matière

**Le troisième chapitre** : nous présenterons le développement mathématique du modèle nonlocal de la poutre Euler- Bernoulli et Timoshenko, en fonction de plusieurs paramètres qui sont influé sur la charge critique de flambement d'un nanotube de carbone monocouche comme : le nombre de mode, le coefficient non local ( $e_0a$ ) et le rapport ( $L/d$ ).

## Introduction générale

---

**Le quatrième chapitre :** une présentation du développement des modèles non local de la poutre du modèle nonlocal Euler-Bernoulli et Timochenko dans d'un milieu élastique (matrice en polymère) par le modèle Winkler ensuite par le Pasternak.

**Le cinquième chapitre :** nous présentons Les résultats obtenus par les quatre cas des modèles développés (sans et avec le milieu élastique) pour avoir l'effet du milieu élastique d'une part, et l'impact de la couche de cisaillement du modèle Pasternak d'autre part.

A la fin nous terminons ce travail par une conclusion générale.

---

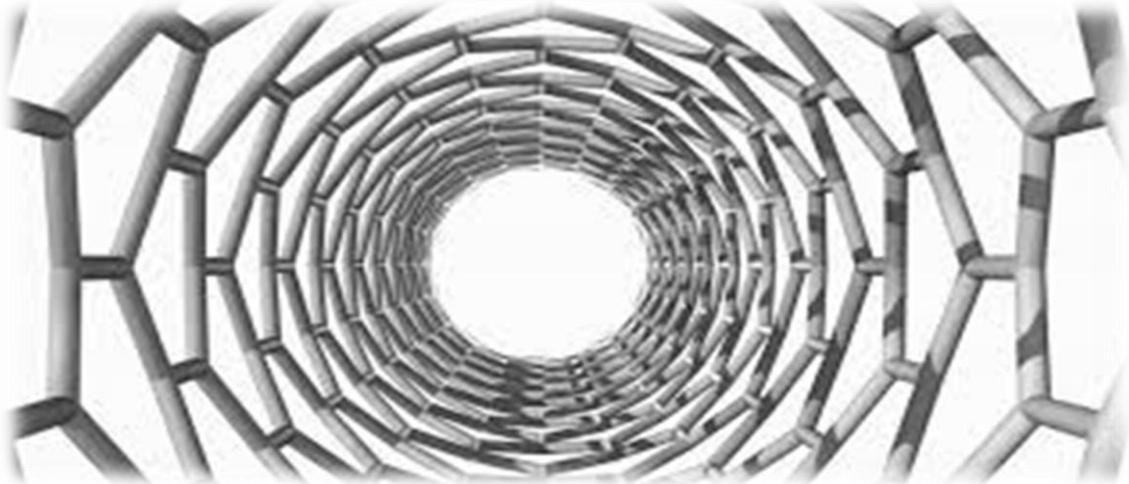
# **CHAPITRE I**

## **GENERALITES SUR LES**

### **NANOTUBES DE**

#### **CARBONE**

---



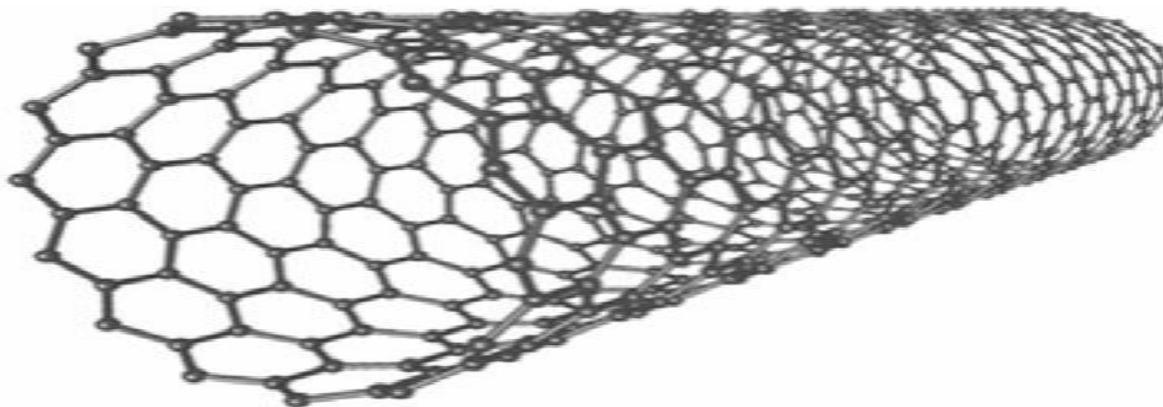
## 1.Introduction:

Les nanotubes de carbone sont le plus grand terrain de l'évolution du monde de la nanotechnologie vue les vastes recherches connues en ce monde nouveau et révolutionnaire de toutes les sciences dans les deux dernières décennies. Le nanotube est un feuillet de graphite formé d'atomes de carbone disposés en réseau hexagonal comme un nid d'abeilles, et enroulé sur lui-même. Son diamètre est de l'ordre nanométrique (un milliard de fois moins que l'unité internationale : le mètre) et sa longueur peut mesurée plusieurs micromètres .Le nanotube de carbone est cent mille fois plus fin que le cheveu mais cent fois plus résistant et six fois plus léger que l'acier. Aussi, nous pouvons citer d'autres avantages liés à ce type de matériaux révolutionnaire de la science nouvelle, comme par exemple sa flexibilité, sa conductivité, ainsi que ses propriétés mécaniques, électroniques et thermiques. A chacune de ses deux extrémités se trouve une demi-molécule de fullerène constituée de soixante atomes de carbone, son diamètre est d'environ un nanomètre et elle est formée d'hexagone et de pentagones qui lui donnent une forme presque sphérique. Les vibrations structurales sont très indésirables puisqu'elles peuvent causer des problèmes tels que la fatigue structurale, la transmission des vibrations à d'autres systèmes, le bruit interne ou externe dû au rayonnement acoustique, etc. Néanmoins, il est possible de limiter leurs effets grâce, fondamentalement, à trois types de techniques de réduction de vibrations. La première est la technique d'annulation (ou suppression), utilisée surtout pour éliminer le bruit engendré par la vibration et non la vibration elle même, se fait par la production d'une source de bruit secondaire émettant le négatif du bruit primaire afin d'aboutir à une annulation des deux sources. La seconde est l'isolation qui consiste à éviter la transmission des vibrations d'un système à un autre sans pour autant éliminer les vibrations du système émetteur. D'un point de vue historique, Rayleigh fut l'un des premiers en 1877, Lord Rayleigh a formulé la théorie des vibrations telle qu'on la connaît aujourd'hui. Il a introduit le concept fondamental d'oscillations d'un système linéaire autour d'une position équilibre, et la notion de fréquences et de modes propres, montrant leur existence pour des systèmes discrets ou continus. Ensuite, au cours des années 20, les besoins de structures légères en aéronautique ont permis de développer l'étude des problèmes de vibration et de dynamique. Il s'agissait entre autres de prédire le comportement électroaérodynamique des avions. Ainsi pendant une quarantaine d'années, on développa des méthodes plutôt analytiques avec des structures définies par un petit nombre de degrés de liberté. Puis, la naissance et le développement de l'informatique au

cours des années soixante a entraîné l'apparition des méthodes matricielles puis le développement de codes éléments finis, s'adaptant à l'augmentation constante de la taille des systèmes traités. Ainsi on est aujourd'hui capable d'élaborer des modèles numériques performants pour prédire le comportement de structures en dynamique. De même, l'informatique a beaucoup apporté au traitement de résultats expérimentaux, avec entre autres le développement de techniques d'analyse modale depuis 1960 et celui de logiciels dédiés à l'analyse vibratoire expérimentale de structures. De nombreux ouvrages traitent du thème de la dynamique et des vibrations linéaires, entre autres celui de Gradin et al, 1993, avec en introduction une bibliographie importante sur le sujet. On peut également citer Fertis (1995) ou encore Timoshenko (1939), Den Hartog (1960), Meiro (1967).

### I.2. Nanotube de carbone :

Les nanotubes de carbone, des cylindres graphitiques de un nanomètre de diamètre, ont été découverts il y a une dizaine d'années. Cette nouvelle forme du carbone pourrait avoir de nombreuses applications dans l'électronique, la robotique, les capteurs chimiques, l'émission d'électrons et le renfort de composites. Un objectif important à l'heure actuelle consiste à assembler les nanotubes sous des formes d'usage pratique, sans faire appel à des hautes températures pouvant les dégrader. La possibilité de disperser ou d'agréger des nanotubes dans des solutions de tensioactifs et de polymères a récemment permis de fabriquer du fil de nanotubes.



**Figure I-1** : Représentation schématique de la structure d'un nanotube de carbone

### I.3. carbone :

Le carbone est le quatrième élément le plus abondant dans le système solaire et le sixième plus abondant dans l'univers, bien qu'il ne soit que dixième au niveau de l'abondance terrestre. Il existe dans la croûte terrestre, la plupart du temps sous forme de composés, et dans l'atmosphère, sous forme de ( $CO_2$ ,  $CO$ ) et de méthane. Il y a trois isotopes :  $^{12}C$ ,  $^{13}C$  et  $^{14}C$ . Inscrit sur la seconde période du tableau périodique et compte six électrons dans son cortège électronique, le carbone est un atome surprenant, capable de se lier d'une manière variée à un grand nombre d'atomes différents, ce qui lui permet d'offrir des possibilités de synthèse fascinantes. Sa structure électronique particulière ( $1s_2 2s_2 2p_2$ ), ses orbitales atomiques sont capables de s'hybrider avec d'autres atomes, de carbone ou des hétéroatomes, pour former des orbitales moléculaires de type ( $sp^1$ ,  $sp^2$  ou  $sp^3$ ), ce qui confère au carbone un caractère bi-, tri- ou tétravalent. Il est donc possible de rencontrer des structures carbonées monodimensionnelles, bidimensionnelles ou tridimensionnelles. La seule forme stable du carbone est le graphite hexagonal. Les autres formes du carbone sont métastables dans les conditions normales de température et de pression.

Le carbone est un matériau présent à l'état naturel sous trois formes cristallines, telles que les graphites, diamants et les carbones mal organisés. Il continue par la présentation des nouvelles formes du carbone, récemment découvertes. Nous rencontrerons la famille des fullerènes, les nanotubes multicouches ainsi que les nanotubes monocouches. [*Buchoux 2011*], [*Izard 2004*]

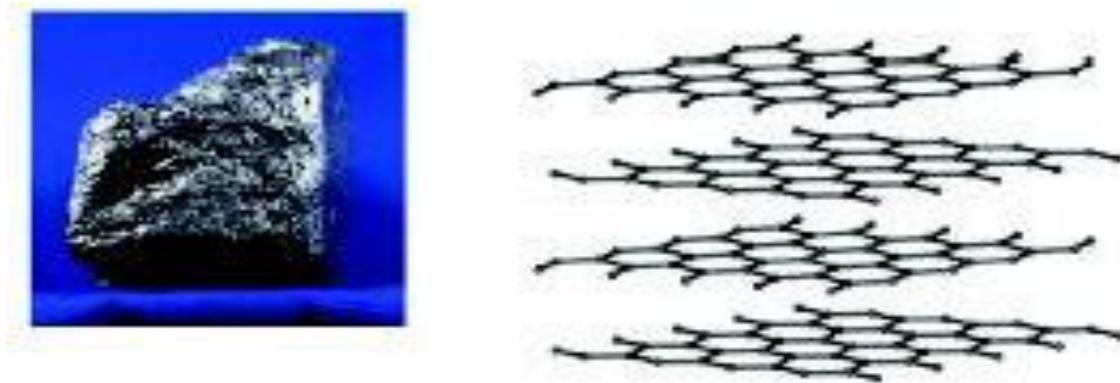
### I.4. Les formes allotropiques du carbone:

#### I.4.1. Le graphite :

Le graphite représente une structure lamellaire constituée d'un empilement de feuillets. Chaque feuillet est constitué d'atomes de carbone en état d'hybridation  $sp^2$ , formant un réseau hexagonal de paramètres de maille 0.243 nm, la longueur de liaison C-C étant de 0.142 nm. Il existe deux façons d'empiler les feuillets ou les plans de graphène sur eux-mêmes, résultants en deux formes cristallines différentes de graphite.

La forme cristalline stable est le graphite hexagonal. Les plans de graphène sont empilés comme sur la figure. I.2. 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 aussi ici aussi empilés, mais chaque plan est décalé d'une

longueur de liaison par rapport au plan précédent. Le graphite se rencontre rarement sous la forme d'un monocristal, bien que la croissance de monocristaux macroscopiques soit possible.



**Figure. I.2** <Structure du graphite hexagonal>.

#### I.4.2. Le diamant:

Le diamant est le matériau le plus dur qui soit. C'est un minéral transparent qui n'a été identifié qu'à la fin de *XVIIIe* siècle comme une forme cristalline du carbone. La dureté du diamant vient de sa structure dans laquelle chaque atome de carbone est relié par covalence à quatre autres atomes, il s'agit d'une hybridation de type ( $sp^3$ ). Les mailles de diamant forment alors des tétraèdres signant un solide dense et isotrope, la distance entre atomes est de ( $0,136nm$ ) seulement. C'est cet arrangement "parfait" qui donne sa résistance à la plupart des sollicitations extérieures, et fait du diamant l'un des matériaux les plus durs que l'on connaisse. [Buchoux 2011] [Lassagne 2006]

Il y a principalement trois sortes de diamant : naturel, synthétique et fabriqué par (*CVD*). Comme le graphite, le diamant possède également une autre forme cristalline métastable. Notons que le diamant est beaucoup plus dense que le graphite.

Le diamant a trouvé de nombreuses applications en tant qu'abrasif haute performance. Il possède la plus haute conductivité thermique connue parmi les solides à température ambiante. C'est un excellent semi-conducteur lorsque son réseau est dopé avec de faibles quantités de lithium, bore, azote ou phosphore. Il a enfin un haut indice de réfraction et transmet la lumière depuis l'infrarouge lointain jusqu'à l'ultraviolet. [Saint-aubin 2010]

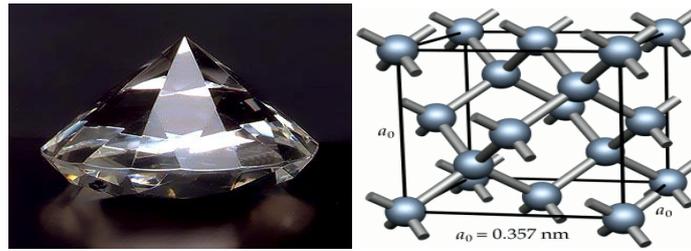


Figure I.3: Structure du diamant.

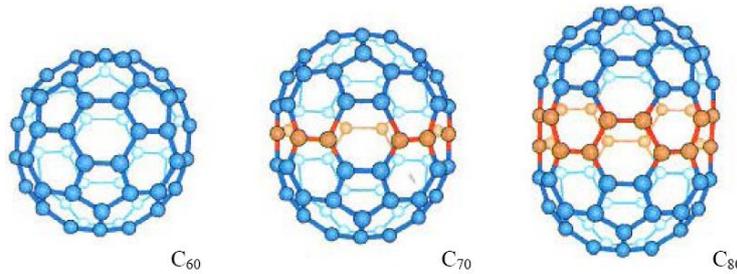
### I.4.3. Les Fullerènes:

L'élément principal du graphite, et également point de départ pour la construction de nouvelles nanostructures carbonées, est le plan de graphène, que l'on peut se représenter comme une feuille plane pavée d'hexagones, chacun de ses plans possède un très grand nombre d'atomes de carbone. Si l'on réduit beaucoup ce nombre d'atomes, le nombre de liaisons pendantes sur les bords d'un plan graphène devient élevé : la structure doit alors « se refermer » sur elle-même. Si le nombre de carbones est inférieur à quelques centaines, les structures stables sont fermées : il s'agit des fullerènes. [Izard 2004]

En 1985, par les travaux des chercheurs H. Kroto et al [Kroto 1985], ils réussirent à isoler une forme majoritaire constituée de 60 atomes de carbone. Cette molécule, refermée sur elle-même comme une cage. On prédit alors de nombreuses propriétés et applications à cette nouvelle forme allotropique du carbone. Synthétisée par la méthode de l'arc électrique dans une cloche remplie d'hélium cette molécule a la particularité d'avoir une structure formée de cages moléculaires fermées. En effet, elle a la forme et la symétrie d'un ballon de football, chaque atome de carbone étant situé à l'un des 60 sommets d'un polyèdre inscrit dans une sphère (fig. I.3). [Enouz 2003]

Avec 12 pentagones et 20 hexagones on forme le fameux ( $C_{60}$ ). Ce fullerène a deux types de liaisons (C-C) : celles qui sont communes à deux hexagones sont appelées liaisons 6-6, celles qui sont communes à un hexagone et un pentagone sont nommées liaisons 5-6.

En coupant en deux parties égales le ( $C_{60}$ ) et en ajoutant des atomes de carbone avant de refermer la structure, on peut construire le ( $C_{70}$ ) (25 hexagones, 12 pentagones) et le ( $C_{80}$ ) (30 hexagones, 12 pentagones).



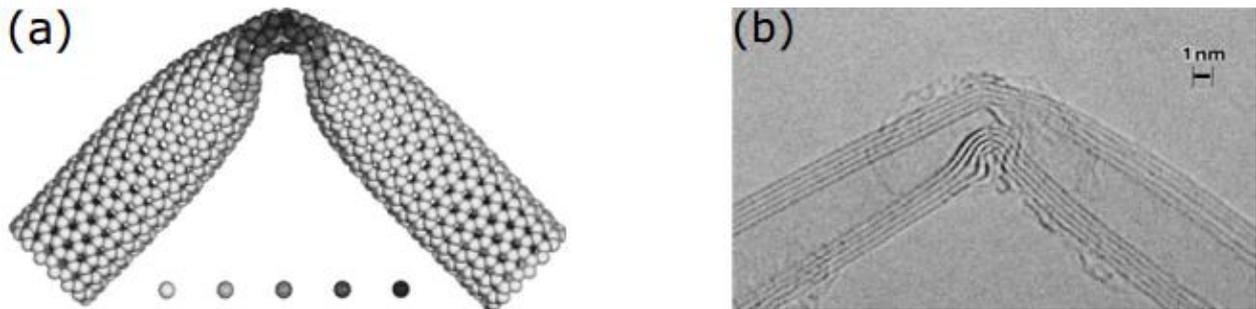
**Figure I.4:** Du C<sub>60</sub> au C<sub>80</sub> : les atomes ajoutés au C<sub>60</sub> pour obtenir le C<sub>70</sub> et le C<sub>80</sub> sont représentés en rouge. [Marcoux 2002]

## I.5. Propriétés des nanotubes de carbone :

Si les NTC ont suscité un énorme intérêt dans le monde de la recherche, c'est avant tout grâce à leurs propriétés exceptionnelles. En effet d'un point de vue mécanique, ils présentent une excellente rigidité, comparable à celle de l'acier, tout en étant extrêmement légers. D'un point de vue thermique et électrique, les NTC s'avèrent être d'excellents conducteurs, avec une particularité dans le cas de la conduction électrique où ils peuvent être soit métalliques soit semi-conducteurs en fonction de leur géométrie (diamètre du tube et angle d'enroulement de la feuille de graphène). Enfin, leur rapport de forme élevé (longueur/diamètre) leur permet de présenter de bonnes propriétés d'émission de champ. Nous allons passer ici en revue les nombreuses propriétés intéressantes que présentent les NTC et les applications potentielles qui en découlent.

### I.5.1. Propriétés mécaniques :

En 1995, Iijima et al. ont observé au MET (Microscope Electronique à Transmission) haute résolution que les NTC possèdent une grande flexibilité, réversible jusqu'à un angle de 110°. A la fin des années 90, Jian Ping Lu, puis Hernández et al. ont calculé des modules d'Young théoriques proches de 1TPa pour des SWNT et MWNT. Ces calculs sont en accord avec les valeurs expérimentales (1,25 TPa pour des SWNT) obtenues par Krishnan et al.. Enfin, les modules d'Young de faisceaux de SWNT et MWNT mesurés sont généralement très inférieurs (76 GPa) aux valeurs théoriques (environ 1 TPa). D'après les travaux de Yu et al, les contraintes à la rupture des faisceaux de SWNT sont voisines de 30 GPa.



**Figure I.5 :** a) Simulation de la structure atomique d'un coude obtenu par pliure d'un NTC mono paroi et b) micrographie en champ clair du coude formé sur un MWNT sous contraintes mécaniques

### I.5.2. Propriétés électrique :

La conductivité électrique dépend de l'hélicité du NTC. Les nanotubes de configuration dite « Armchair » ont des propriétés électroniques comparables à celles des conducteurs métalliques, alors qu'une configuration « Zigzag » ou « Chirale » engendre un comportement semi-conducteur avec des conductivités comprises entre  $0,1 \text{ cm}^{-1}$  et  $100 \text{ cm}^{-1}$ . Dernièrement, Ivanchenko et al. ont calculé les conductivités électriques théoriques de DWNT de type « Armchair ». Ils ont montré que plus le diamètre de ces NTC augmente, plus leur conductivité électrique (longitudinale) est élevée. A titre d'exemple, suivant leur calcul, Ivanchenko et al. prédisent qu'un DWNT de structure  $(3,3)@(8,8)$  (notation signifiant que le NTC  $(3,3)$  est contenu dans le NTC  $(8,8)$ ), d'environ  $1,08 \text{ nm}$  de diamètre, posséderait une conductivité électrique voisine de  $0,3 \text{ Scm}^{-1}$ , alors qu'un DWNT de structure  $(15,15) (20,20)$  d'environ  $2,71 \text{ nm}$  de diamètre, posséderait une conductivité voisine de  $1,6 \text{ cm}^{-1}$ , à température ambiante. [bruno 2007]

### I.5.3. Propriétés thermique :

La conductivité thermique d'un matériau résulte de l'échange de phonons (générés par vibrations moléculaires) et du déplacement d'électrons dans le matériau. [chantal 2010].

Le diamant présente la conductivité thermique la plus élevée de tous les matériaux connus à ce jour (environ  $103 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  à  $300 \text{ K}$ ). Le plan de graphène possède une conductivité comparable. La structure particulière des nanotubes permet de penser que leur conductivité doit également être importante le long de l'axe du nanotube.

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

### **I.5.4. Propriétés d'émission de champ :**

Comme nous l'avons vu précédemment, les nanotubes de carbone présentent une longueur extrêmement grande devant leur diamètre. Soumis à un champ électrique, ils vont donc présenter un très fort effet de pointe. Ainsi, avec des tensions relativement faibles, on peut générer à leurs extrémités des champs électriques colossaux capables d'arracher des électrons de la matière et de les émettre vers l'extérieur. C'est l'émission de champ. Cette émission est extrêmement localisée (à l'extrémité du tube) et peut donc servir à envoyer des électrons sur un lieu bien précis, un petit élément de matériau phosphorescent qui constituera le pixel d'un écran plat, par exemple. Le matériau phosphorescent évacue alors l'énergie reçue sous forme de lumière.

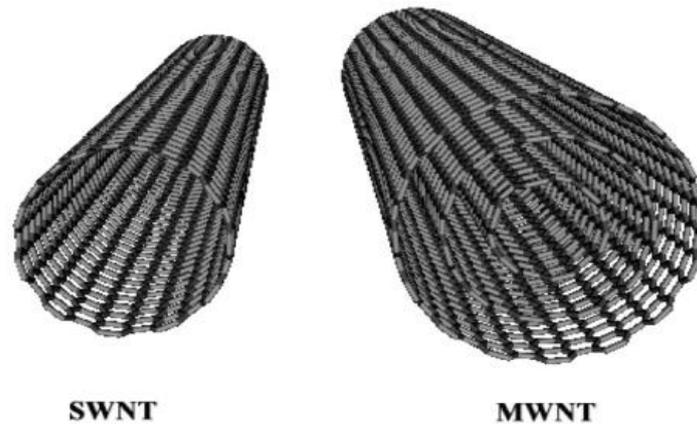
En conclusion, de manière générale, les excellentes propriétés des NTC proviennent d'études réalisées par simulation numérique à partir de nanotubes ayant une graphitisation parfaite, une taille, un diamètre et une chiralité bien définis. Dans la réalité, ces paramètres ont un impact énorme sur les propriétés des nanotubes puisque les valeurs obtenues expérimentalement, non seulement, n'atteignent pas les valeurs théoriques mais sont, en plus, très disparates entre elles. Ces disparités sont engendrées par les spécificités de chaque nanotube (chiralité, diamètre, ...) conférant ainsi des propriétés uniques pour chaque NTC. Cependant, de manière globale, les NTC présentent d'excellentes propriétés pouvant être exploitées pour de nombreuses applications. *[Elsa 2010]*

### **I.6. Les types de nanotubes de carbone :**

Dans le graphite, les atomes de carbone, répartis au sein d'un réseau hexagonal, sont structurés en plans parallèles qu'on appelle feuillets de graphène. *[antoine 2009]*

Il existe deux grandes familles de nanotubes :

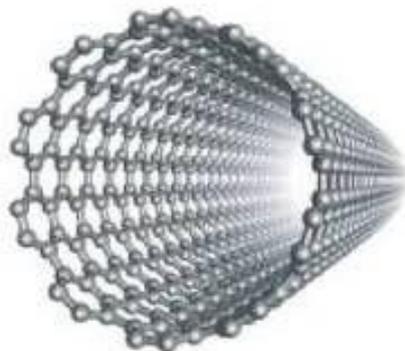
- Les MWNT (multi walled carbon nanotubes), nanotube de carbone multi feuillets.
- Les SWNT (single walled carbon nanotubes), nanotubes de carbone mono feuille



*Figure I.6 : Schéma d'un nanotube de carbone SWNT et MWNT*

### I.6.1. Les nanotubes de carbone mono-feuillets (SWCNT) :

Les nanotubes mono-parois sont constitués d'un seul feuillet de graphènes. Ils ont un diamètre ( $d$ ) de l'ordre de 1 nm. [anne-carine 2009]



*Figure I.7 : Représentation schématique de nanotube de carbone mono-feuillet (SWCNT)*

Les nanotubes de carbone mono-feuillets (SWCNT) dont la structure peut être représentée par un feuillet de graphène enroulé sur lui-même et fermé à ses deux extrémités par une demi-sphère. Les atomes de carbone restent dans un état d'hybridation  $sp^2$ . La façon dont le feuillet de graphène est enroulé sur lui-même définit un paramètre appelé hélicité qui fixe la structure du nanotube [haddad 2010]

Une feuille de graphène est un pavage hexagonal à deux dimensions d'atomes de carbone de côté  $a_{c-c} = 0.142$  nm (figure I.6). Ce réseau hexagonal est défini par la base  $(\vec{a}_1, \vec{a}_2)$ .

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

Le vecteur chiral  $\vec{Ch}$  est une combinaison linéaire des vecteurs de base du graphène  $\vec{a}_1$  et  $\vec{a}_2$ .

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

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

Il existe deux bases possibles pour définir des coordonnées sur un plan hexagonal comme le graphène. L'angle entre les vecteurs de base  $\vec{a}_1$  et  $\vec{a}_2$  peut être de  $60^\circ$  ou de  $120^\circ$ .

Hamada [*Izard 2004*] a utilisé une base de  $120^\circ$  pour définir les coordonnées des nanotubes, tandis que Dunlap, a utilisé une base de  $60^\circ$ . La notation à deux indices retenue aujourd'hui utilise la base de  $60^\circ$  de Dunlap, mais est appelée, abusivement, relation de Hamada.

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

Les nanotubes peuvent être classés selon leur élicité. Il existe trois élicités différentes (figure 1.7)

- \*  $\theta = 0^\circ$  (n=0 ou m=0) : le nanotube est non chiral, de type zigzag.
- \*  $\theta = 30^\circ$  (n=m) : le nanotube est non chiral, de type armchair.
- \*  $\theta \neq 0^\circ$  et  $\neq 30^\circ$  : le nanotube est chiral.

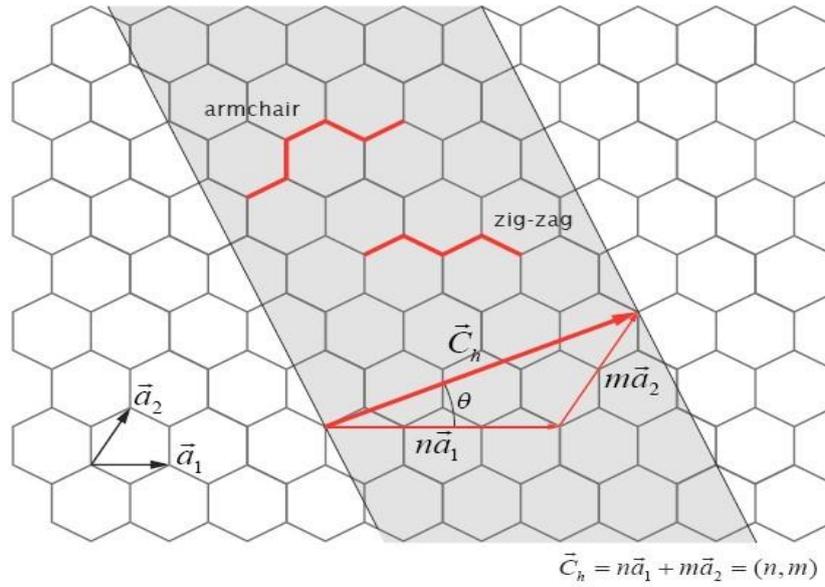


Figure I.8 : Structure d'un plan de graphène en deux dimensions. Le réseau hexagonal est décrit à partir des deux vecteurs de base  $\vec{a}_1$  et  $\vec{a}_2$

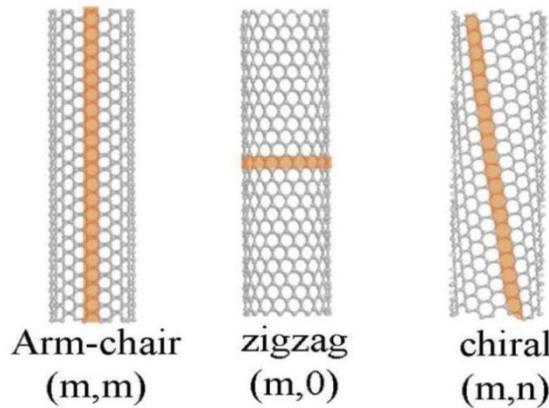


Figure I.9: Exemples d'hélices dessinées à la surface des nanotubes.

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

Il existe un certain nombre de relations permettant de calculer le diamètre, l'élécité, etc. à partir de la seule connaissance du couple (n, m) [Izard 2004] :

Vecteur  $\vec{C}_h$  : (1.2)

$$C_h = a_{c-c} \sqrt{3n^2 + m^2 + nm}$$

Diamètre du tube : (1.3)

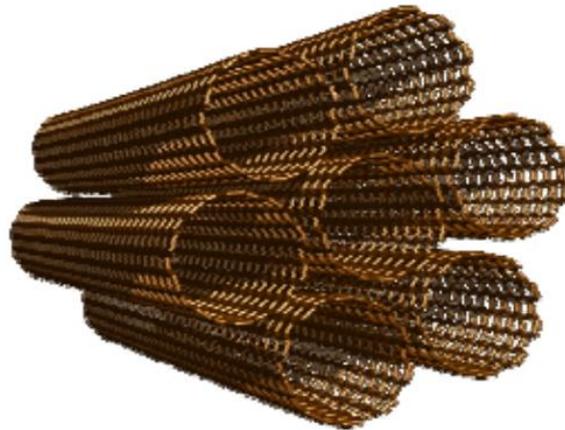
$$d = a_{c-c} \frac{\sqrt{3n^2 + m^2 + nm}}{\pi}$$

Angle chiral:  $\theta = \arctan \frac{\sqrt{3m}}{m+2n} \arccos = \frac{2n+m}{2\sqrt{n^2+m^2+nm}}$  (1.4)

Où  $a_{c-c}$  la longueur de la liaison carbone-carbone ( $a_{c-c} = 0,142\text{nm}$ ).

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

La maille est de type hexagonal, la distance séparant deux nanotubes étant légèrement inférieure à la distance inter-feuillets dans le graphite qui est de 0,34 nm. La taille de ces faisceaux (également appelés fagots) est variable : ils peuvent contenir d'une dizaine à quelques centaines de tubes, pour des diamètres variant de quelques nanomètres à quelques dizaines de nanomètres. Généralement, la dispersion de diamètre des nanotubes à l'intérieur d'un même fagot est faible ; tous les nanotubes composant le fagot croissent dans les mêmes conditions de synthèse.



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

### I.6.2. Les nanotubes de carbone multi-feuillets (MWCNT)

Les nanotubes multi-parois sont constitués de plusieurs cylindres de graphène coaxiaux, les différentes couches de graphène étant séparées de 0,34 nm, c'est-à-dire la même distance qu'entre les couches dans le graphite. [anne-carien 2009]; Ils sont alors constitués de plusieurs feuillets de graphène enroulés les uns autour des autres. Ils se présentent comme des tubes creux concentriques avec un diamètre interne de l'ordre du nanomètre et une longueur de l'ordre de quelques micromètres.

Il existe deux modèles pour décrire la structure des nanotubes multifeuillets :

Le modèle « poupée russe »: les plans de graphène sont arrangés en cylindres concentriques par emboîtement.

Le modèle « parchemin »: un seul feuillet de graphène est enroulé en spirale sur lui-même. [*haddad 2010*]

### **I.7.Purification de nanotube de carbone :**

#### **I.7.1. Les méthodes chimiques :**

Reposent sur la différence de réactivité entre impuretés et nanotubes, le carbone amorphe et les espèces mal graphitisées étant plus réactives. L'utilisation d'un oxydant liquide (le plus souvent utilisé) ou gazeux [*Marcoux 2002*] favorise des réactions d'oxydation et ainsi supprime les impuretés en produits solubles ou gazeux. Cette étape permet de séparer le carbone amorphe et les particules métalliques.

#### **I.7.2. Les méthodes physiques :**

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

Quasiment tous les protocoles de purification sont une combinaison de plusieurs types de méthodes. Par exemple, la purification des nanotubes commerciaux consiste en un traitement à l'acide pour oxyder le carbone amorphe (méthode chimique), suivi d'une microfiltration tangentielle pour séparer les nanoparticules des SWNT (méthode physique). Un autre exemple de purification de SWNT décrit l'oxydation du carbone amorphe sous flux d'air (350°C), suivie de l'oxydation du catalyseur dans une solution de HCl concentrée. Deux microfiltration directes (une à 1  $\mu\text{m}$   $\emptyset$ , l'autre à 0,2  $\mu\text{m}$ ), en phase aqueuse avec tensioactif, permettent enfin d'éliminer les nanoparticules.

### I.8.Purification des nanotubes:

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

- Les impuretés solubles : des fullerènes ( $C_{60}$ ,  $C_{70}$ ), des hydrocarbures aromatiques polycycliques.

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

Il est très facile de se séparer des impuretés solubles, un avage au ( $CS_2$ ) [Bandow 1997] ou au toluène permet d'y parvenir. La question des impuretés insolubles est naturellement plus délicate et une grande variété de méthodes de purification ont été décrites, qu'on peut classer comme suit.

#### I.8.1. Ouverture des nanotubes:

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

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

L'utilisation de ( $HCl$ ) permet également d'ouvrir les ( $MWNT$ ) en employant un léger reflux [Sloan 1998]. Hwang [Hwang 1995] a testé divers oxydants, conduisant à des résultats assez différents. L'utilisation de ( $K_2Cr_2O_7$ ) et ( $H_2O_2$ ) en milieu acide ne conduit pas à l'ouverture. Les meilleurs résultats sont obtenus pour ( $KMnO_4$ ) en présence de ( $MnO_2$ ) (85% d'ouverture), ( $OsCl_3$ ) en présence de ( $NaIO_4$ ) (81 %) et ( $RuCl_3$ ) en présence de ( $NaIO_4$ ) (91%). L'oxydation s'effectue à ( $100^\circ C$ ), sur une durée comprise entre (30 et 60 minutes).

Dans le cas de ( $RuCl_3$  ( $NaIO_4$ )), l'augmentation du temps de réaction (90 min) conduit à la destruction des nanotubes.

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

Une deuxième façon d'ouvrir les tubes consiste en une oxydation sous air. Selon Ajayan et al. [Ajayan 1993], les conditions optimales impliquent un chauffage à ( $700^\circ C$ ) pendant 15 minutes. Le rendement d'ouverture est alors d'environ (20%). L'ouverture se fait par écaillage feuillet par feuillet des extrémités des tubes.

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

Les nanotubes de carbone et Grâce à Leur dimension nanométrique et leurs propriétés spécifiques sont des matériaux très intéressants du point de vue des applications. De par leur très important facteur de forme, ils sont d'excellents émetteurs d'électrons sous faible champ. Cela intéresse particulièrement l'industrie des écrans plats. Ils peuvent stocker une quantité importante d'hydrogène et intéressent donc l'industrie des batteries.

L'application la plus directe envisagée consiste à les utiliser comme additifs pour polymères (thermoplastiques, thermodurcissables et élastomères) [Houdyp 2006]. Les propriétés spécifiques des nanotubes de carbone peuvent ainsi être transposées dans des matrices, à condition d'assurer une bonne dispersion de l'additif dans le composite.

Des matériaux composites haute performance ou des polymères conducteurs contenant des nanotubes peuvent ainsi être trouvant leurs applications dans l'automobile (peintures conductrices évitant l'emploi de solvants polaires), l'aéronautique (ailes d'avions, trains d'atterrissage des hélicoptères, etc.), Il existe d'ailleurs déjà des prototypes utilisés par des sportifs de haut niveau (cyclistes utilisant des vélos dont le cadre est un matériau composite contenant des nanotubes, joueurs de tennis utilisant des raquettes à base de nanotubes de carbone, joueurs de hockey utilisant des crosses dopées en nanotubes de carbone. . . ). Ils peuvent aussi être utilisés comme une peinture anti-fouling enrichie en nanotubes de carbone. [Bernard 2007]

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

### I.9.1 Pointes AFM:

La microscopie électronique projette une image en deux dimensions. Pour accéder à la troisième dimension, il faut utiliser les microscopies à effet tunnel et à force atomique. Le (NTC) semble être la structure idéale pour une utilisation comme pointe dans les microscopies à force atomique (AFM) et à effet tunnel (STM) (fig I.25). Son premier atout est son facteur de forme (*longueur/rayon*) souvent supérieur à 100, son diamètre peut même être comparable dans le cas de (SWNT) à de simples molécules. D'autre part, ses propriétés mécaniques lui confèrent une bonne stabilité et la possibilité de se déformer élastiquement. Finalement, il peut être fonctionnalisé de manière covalente à son extrémité pour réaliser des mesures chimiques ou biochimiques. [Gohier 2007]

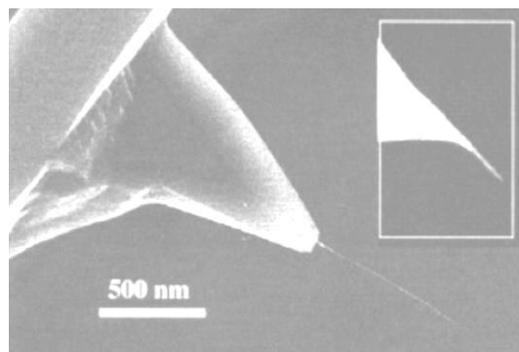


Figure I.11: NTC à l'extrémité d'une pointe. [Gohier 2007]

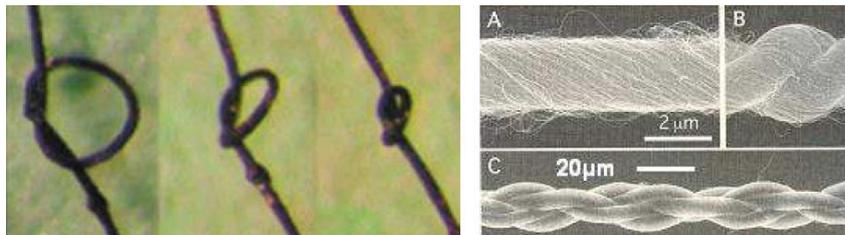
Il existe plusieurs méthodes pour accrocher le (NTC) sur la pointe. Les premières réalisations ont été effectuées en « collant » sous un microscope optique un fagot de nanotube à l'aide d'un adhésif acrylique [Dai 1996]. Une autre approche consiste à appliquer un champ électrique entre la pointe et un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

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

### I.9.2 Fibres à base de (NTC):

La réalisation de fibres en (NTC) possédant des propriétés mécaniques se rapprochant au maximum de celle du (NTC) individuel intéresse au plus au point la communauté scientifique. Le premier défi dans ce domaine a été d' « assembler » les (NTC) sous forme de fibres macroscopiques. Une avancée majeure dans ce domaine a été effectuée en 2000 par Vigolo et al [Vigolo 2000] qui ont confectionné les premières fibres (d'un diamètre de  $15\mu\text{m}$ ) de (SWNT) alignés et intégrés dans une matrice polymère (fig I). Le procédé utilisé par Vigolo et al, a été amélioré depuis et a permis de fabriquer des fibres composites de 100 mètres de longueur. [Dalton 2003]

Des fibres exclusivement constituées de (MWNT) ont aussi été réalisées. Pour ces dernières, la méthode consiste à « filer » des (NTC) orientés sur un substrat [Jiang 2002] ou bien directement les (NTC) produits pendant une synthèse par CVD (Chemical Vapor Deposition) [Li 2004]. Des « tresses » en (NTC) peuvent ainsi être produites par ces méthodes (fig I.26b). [Zhang 2004]



**Figure I.12:** a. Fibres composites à base de (SWNT) [Vigolo 2000] b. (A~C) Fibres et tresses à partir de (MWNT). [Zhang 2004]

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

### I.10 risques et préventions:

Il y a encore très peu d'études sur la toxicité des nanotubes de carbone pour l'homme néanmoins, l'Institut National de Recherche et de Sécurité recommande de prendre le plus de précautions possibles lors de leur manipulation.

La plupart des données toxicologiques proviennent d'études réalisées chez l'animal. Ces travaux sont de surcroît de portée limitée (expositions uniques de courte durée pour la détection rapide d'effets éventuels) et les caractéristiques physiques et chimiques des nanotubes utilisés y sont rarement précisées (types, granulométrie, présence de métaux, etc.). Or les propriétés toxicologiques des nanotubes de carbone sont directement corrélées à leurs caractéristiques physico-chimiques. [*Ricaud 2008*]

L'appareil respiratoire constitue la voie majeure de pénétration de nanotubes de carbone dans l'organisme humain. Leur finesse les rend volatiles et leur diamètre nanométrique leur permet de pénétrer dans les cellules du corps humain.

Toutes les étapes de la production allant de la réception et de l'entreposage des matières premières jusqu'au conditionnement et à l'expédition des produits finis, en passant par le transfert éventuel de produits intermédiaires peuvent risquer les salariés aux nanotubes de carbone. De même, leur utilisation et, plus précisément, leur manipulation, leur incorporation dans diverses matrices ainsi que l'usinage (découpe, polissage, nettoyage, perçage, etc.) de composites en contenant constituent des sources d'exposition supplémentaire. Leur nature (poudre, suspension dans un liquide, intégration dans une matrice polymère, etc.), les méthodes de synthèse utilisées, le degré de confinement des différentes étapes, la quantité de produits manipulée, les moyens de protection mis en place et la capacité des produits à se retrouver dans l'air ou sur les surfaces de travail constituent les principaux paramètres qui influent sur le degré de risque.

La zone de travail doit être signalisée, délimitée et restreinte aux seuls salariés directement concernés par la fabrication ou l'utilisation des nanotubes de carbone. Les zones susceptibles d'exposer aux nanotubes de carbone doivent être clairement identifiées et séparées des zones « propres ». Le passage des unes aux autres doit comporter les installations nécessaires au changement d'équipements de protection éventuels. L'installation de vestiaires doubles permet d'éviter tout risque de contamination à l'extérieur des aires de travail. Les sols et les surfaces de travail (de préférence lisses avec des coins arrondis) doivent être régulièrement et

soigneusement nettoyés à l'aide de linges humides et d'un aspirateur équipé de filtres à très haute efficacité afin de réduire la contamination des lieux et la remise en suspension dans l'air des nanotubes de carbone déjà déposés. Tout renversement doit être immédiatement nettoyé selon une procédure établie en fonction du risque. La présence sur les lieux de travail d'éviers et de douches est nécessaire pour la décontamination des régions cutanées exposées aux nanotubes de carbone.

Si le captage est insuffisant dans les ateliers de production ou d'utilisation des nanotubes de carbone, il est recommandé de porter un appareil de protection respiratoire ; en tenant compte du fait que les objets de taille nanométrique sont susceptibles de passer par la moindre fuite. Pour les travaux exposants (fabrication, manipulation, transfert de nanotubes de carbone, etc.), il est recommandé de porter un appareil isolant à apport d'air externe, à savoir un masque, une cagoule ou une combinaison complète à adduction d'air comprimé.

*[Hure 2002]*

### **I.11 Producteurs sur le marché:**

Déjà présent sur le marché du carbone, l'américain HyperionCatalysis fait figure d'acteur historique. Il produit des nanotubes de carbone multi-feuillets (*Fibril*) vendus uniquement en pré-mélanges dans des résines thermoplastiques à une teneur voisine de (15 à 20%). Il ne divulgue pas ses capacités de production mais évoque plusieurs tonnes par an. Il vient de commercialiser des fluoropolymères et des élastomères dans sa gamme très axée sur les propriétés de conductivité. En 2004, Thomas Swan (*Grande-Bretagne*) a lancé la production de nanotubes mono et multi-feuillets (*Elicarb*) pour des applications variées (composites, papier, stockage d'énergie, etc.). Fin 2005, Bayer (*Allemagne*) a franchi le stade commercial avec le lancement des Baytubes (nanotubes multi-feuillets). Sa capacité de production est voisine de 30 tonnes par an et devait doubler d'ici la fin de l'année 2007. Raymor (*Canada*) s'est, quant à lui, spécialisé dans la production de nanotubes monofeuillet avec une capacité de production d'environ 4 tonnes par an. Celle-ci devait tripler au cours de l'année 2007 et deux unités supplémentaires devraient être opérationnelles en 2008. Avec sa nouvelle unité de production d'une capacité de 10 tonnes par an inaugurée.

début 2006, le groupe chimique français Arkema s'engage également dans la fabrication de nanotubes de carbone multi-feuillets (Graphistrength) à l'échelle industrielle. Il a pour objectif de se doter d'un pilote de production avec une capacité de 200 tonnes par an courant

2009 et de passer en 2015 à une étape d'industrialisation de masse. Sa gamme de produits comprend également deux précomposites directement vendus sous forme de granulés (nanotubes multi-feuillets mélangés à un polymère). Les autres acteurs sont principalement des petites entreprises essaimées de laboratoires universitaires telles que Nanocyl (*Belgique*), créée en 2002, qui produit environ 30 tonnes de nanotubes multi-feuillets par an.

### **I.12 Conclusion:**

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

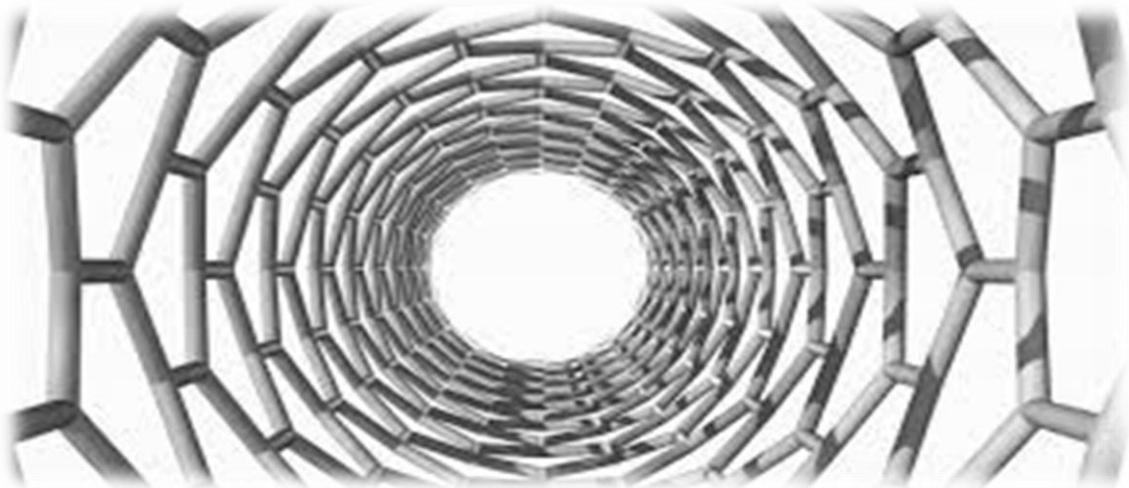
Les nanotubes sont d'excellents matériaux pour le renforcement des matrices polymères. Ils seraient également susceptibles d'être employés comme un renfort dans un matériau composite. Depuis leur découverte, les NTC ont suscité un intérêt croissant dans bien des domaines et notamment dans le domaine des nano composites, L'incorporation de nanotubes de carbone dans une matrice polymère permet d'obtenir des matériaux nano composites avec des propriétés exceptionnelles qui sera présenté dans le suivant chapitre.

---

# **CHAPITRE II**

## **LES NANO COMPOSITES (POLYMERE-NANOTUBES DE CARBONE)**

---



### II.1 Introduction:

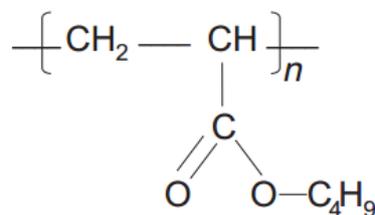
Les matières plastiques sont de nos jours tellement présentes dans notre environnement quotidien qu'on en oublie presque que la notion de macromolécule n'existe que depuis 1920. La production industrielle des matières plastiques à grande échelle a commencé seulement après la seconde guerre mondiale et n'a cessé d'augmenter depuis, produisant ainsi (1.5 millions) de tonnes en 1950 contre (245 millions) en 2005. Néanmoins, (81%) de cette production est dédiée à six polymères d'usage courant (*PE, PP, PVC, PS, PET, PUR*).

Le reste de la production est consacrée à d'autres matières plastiques dites à haute valeur ajoutée. Ces matières présentent des propriétés exceptionnelles permettant des emplois spécifiques à contraintes particulières. Dans cette famille de matières plastiques à haute valeur ajoutée on trouve des homopolymères comme le (*PTFE*) ou le poly-para-phénylène téréphtalamide.

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

### II-2 qu'est-ce qu'un polymère ?

Une chaîne de polymère est une molécule organique constituée de la répétition d'un grand nombre de motifs appelés unités de répétition. Par exemple, le motif constitutif du polyacrylate de butyle (PABu) est représenté sur la figure (II 1). Le nombre  $n$  de motifs est appelé degré de polymérisation ( $D_p$ )



**Figure II 1:** Motif élémentaire d'une chaîne de polyacrylate de butyle

## **Chapitre II les nano composites (polymère-nanotubes de carbone)**

---

Lorsque la chaîne est constituée à partir d'un seul monomère, on parle d'homopolymère ; pour plusieurs types de monomères, on parle de copolymère, qui seront dits statistiques ou séquencés, selon l'arrangement des monomères.

L'arrangement des chaînes macromoléculaires au sein du matériau peut être soit totalement désordonné (les chaînes, sous forme de pelote statistique, s'enchevêtrent) et le polymère est dit amorphe, soit partiellement ordonné en domaines cristallins, le polymère, étant alors dit semi-cristallin. Dans tous les cas, la présence de zones amorphes est à l'origine de propriétés physiques particulières, dont l'une est la transition vitreuse. [Emmanuelle 2002]

### **II-3 Caractérisation des polymères :**

La nature des chaînes latérales influence les propriétés intrinsèques des polymères en solution et/ou sous forme de film. Cette ingénierie moléculaire permet de moduler les propriétés des matériaux et ainsi obtenir les performances souhaitées. Les caractérisations photo physiques et électrochimiques de ces polymères permettent d'évaluer les modifications des propriétés optoélectroniques. Différentes modifications seront étudiées : d'un épart la di substitution par la présence d'un groupement méthyle et d'une chaîne alkoxy, et d'autre part la présence de groupements tels que des chaînes fluorées ou encore des groupements carbonitriles.

### **II-4 Classification des polymère**

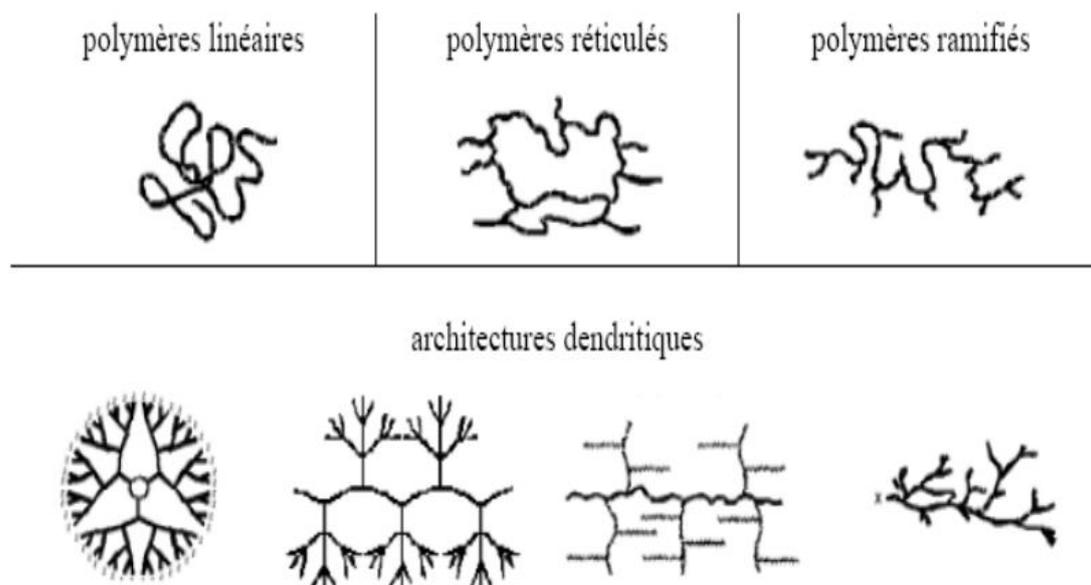
#### **II-4-1- selon l'origine**

Les polymères classés selon l'origine peuvent être:

- des polymères naturels : ce sont des composés organiques formant la matière vivante, comme les protéines, les acides nucléiques, la cellulose, la chitine...
- des polymères obtenus par modification chimique d'un polymère naturel, exemple: méthylcellulose.
- des polymères synthétiques: ce sont les matières plastiques, les élastomères, les fibres, les adhésifs.

#### **II-4-2- selon l'architecture**

Selon Tomalia , les architectures macromoléculaires peuvent être divisées en quatre grandes familles : les polymères linéaires, ramifiés, réticulés et plus récemment, les polymères dendritiques.



*Figure II 2 : Classification des architectures macromoléculaires selon Tamolia.*

Les polymères d'architecture linéaire sont essentiellement obtenus par des techniques de polymérisation en chaîne (« vivante », depuis de nombreuses années, ou radicalaire contrôlée, plus récemment) ou des réactions de polymérisation par étapes ou polycondensation (entre monomères strictement di fonctionnels).

Les architectures ramifiées découlent de réactions de transfert de chaîne, ou bien sont générées par des réactions de greffage. Dans tous les cas, ces architectures linéaires ou ramifiées définissent le domaine des thermoplastiques. Le Nylon, le Plexiglas (polymères linéaires), dont la production a débuté dans les années 1930, ou bien le polyéthylène basse densité (polymère branché), produit à partir des années 1960, sont des exemples de thermoplastiques.

L'introduction de liaisons covalentes entre chaînes de polymères linéaires ou ramifiés aboutit à la troisième famille, les polymères réticulés ou « crosslinked polymères ». Paul Flory a étudié le premier ces nouvelles architectures dès le début des années 1940. Elles définissent aujourd'hui le domaine communément appelé des thermodurcissables. Les résines époxy et les caoutchoucs sont des exemples de systèmes polymères réticulés.

Les systèmes dendritiques constituent la quatrième famille d'architecture macromoléculaire.

C'est Paul Flory en 1953 qui a le premier évoqué la possibilité de synthétiser des dendromères à partir de monomères multifonctionnels, dans son célèbre livre

## **Chapitre II les nano composites (polymère-nanotubes de carbone)**

---

"Principles of Polymer Chemistry" . Mais ce n'est qu'à la fin des années 1970 que Vögtle a décrit la première synthèse de dendromères (qu'il a appelé « arborols »), suivi par Tomalia et Newkome.

### **II-4-3- selon la structure chimique**

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

#### **II-4-3-1- Les homopolymères**

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

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

#### **II-4-3-2- Les copolymères**

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

### **II-4-4- selon le comportement thermique**

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

#### **II-4-4-1- Les thermoplastiques**

ramollissent sous l'effet de la chaleur, ils deviennent souples, malléables et durcissent à nouveau quand on les refroidit, ces matériaux conservent leurs propriétés et ils sont facilement recyclables. Leurs polymères de base sont constitués par des macromolécules linéaires reliées par des liaisons faibles qui peuvent être rompues sous l'effet de la chaleur ou de fortes contraintes, elles peuvent alors glisser les unes par rapport aux autres pour prendre une forme différente et quand la matière refroidit, les liaisons se reforment et les thermoplastiques gardent leurs nouvelles formes.

#### **II-4-4-2- Les thermodurcissables**

les matières thermodurcissables sont les produits dont la transformation conduit, par une réaction chimique, à des composés macromoléculaires tridimensionnels qui sont

## **Chapitre II les nano composites (polymère-nanotubes de carbone)**

---

des matières thermo durcies ou thermo rigides. Dans ce cas les chaînes de départ sont beaucoup plus courtes et plus réactives, ces chaînes vont se lier ensemble chimiquement, cette réaction conduit à des liens chimiques rigides et met en jeu toutes les molécules présentes pour former un réseau tridimensionnel.

### **II-4-4-3- Les élastomères**

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

## **II.5 Généralités sur la structure des polymères:**

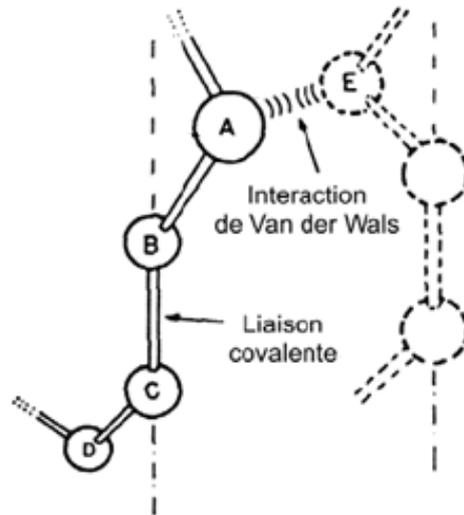
Le terme polymère vient du grec "polus" plusieurs et "meros" parties, ce qui signifie que les polymères sont des matériaux constitués de longues chaînes macromoléculaires. Chaque macromolécule est formée de plusieurs dizaines à plusieurs milliers d'unités de répétition identiques appelées "mères" et liées entre elles par des liaisons primaires. Les physiciens définissent l'unité structurale ou le segment élémentaire comme étant un élément du monomère contenant une seule liaison capable de rotation. Cet élément est caractérisé par sa longueur et l'angle qu'il fait avec les deux segments élémentaires voisins.

La structure de la macromolécule est définie par la composition chimique du monomère, la disposition des atomes et des liaisons, l'ordre d'enchaînement et les aspects topologiques (l'architecture). En général, les polymères sont formés à partir des 9 éléments chimiques suivants : le carbone, l'hydrogène, l'azote, l'oxygène, le fluor, le silicium, le phosphore, le soufre et le chlore. [*Kau 2001*]

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

## Chapitre II les nano composites (polymère-nanotubes de carbone)

d'une même molécule rendus voisins par le repliement de la chaîne. La cohésion entre les chaînes est donc assurée par ces liaisons secondaires.



*Figure II.3 Les liaisons entre les atomes dans les polymères. [Gse 1988]*

Le squelette de la macromolécule est le plus souvent composé d'atomes de carbone. D'autres atomes ou des groupements latéraux peuvent être attachés au squelette par liaison primaire. Le (tableau II.1) présente la structure chimique de quelques polymères.

## Chapitre II les nano composites (polymère-nanotubes de carbone)

Tableau II.1. Structures chimiques de quelques polymères. [Com 2005]

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

### **II.6.1 Classification des nanocomposites:**

On peut appliquer l'ancienne classification des composites suivant la nature de la matrice, dans l'ordre croissant de la température d'utilisation. Les matériaux composites à matrice organique ne peuvent être utilisés que dans un domaine de températures ne dépassant pas (200 à 300°C), alors que les autres types de composites sont utilisés au-delà : jusqu'à (600°C) pour une matrice métallique et jusqu'à (1000°C) pour une matrice céramique.

#### **II.6.1.1 Les composites à matrice organique:**

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

##### **- composites à matrices thermoplastiques:**

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

##### **- composites à matrices thermodurcissables:**

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

#### **II.6.1.2 Les composites à matrice métallique:**

Dont certains procédés de fabrication s'inspirent de la métallurgie des poudres. Les particules de seconde phase peuvent être des oxydes, borures, carbures, nitrures. Les composites à matrice métallique encore appelés (MMCs) (metal-matrix composites) se sont

## **Chapitre II les nano composites (polymère-nanotubes de carbone)**

---

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

### **II.6.1.3 Les composites à matrice céramique:**

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

### **II.6.2 Propriétés des nano composites (polymère/NTC):**

#### **II.6.2.1 Propriétés électriques:**

Le noir de carbone était, la charge conductrice la plus communément employée pour améliorer les propriétés électriques des polymères. Cependant, pour atteindre une conductivité électrique notable, un taux de noir de carbone proche de (15%) en masse doit être introduit. Cette quantité importante de charges affecte fortement les propriétés mécaniques du polymère par la création des défauts. L'utilisation de plus en plus abondante des (NTC) s'explique par la faible quantité de charge à introduire pour l'amélioration significative des propriétés électriques. Un taux de charges inférieur à (5%) en masse suffit à l'obtention d'un polymère conducteur. Zhang et al [*Zhang 2006*], ont de cette manière amélioré la conductivité électrique de films de polyéthylène en incorporant (5%) en masse de (NTC). La conductivité électrique passe alors de

( $10^{-14}$  S/cm) pour le polymère vierge à ( $10^{-3}$  S/cm) pour le polymère chargé, soit ( $10^{11}$ ) fois plus conducteur. Pötschke et al [*Pötschke 2002*]. Observent également une conductivité électrique de ( $10^{-3}$  S/cm) pour le polycarbonate chargé à seulement (2%) en masse de (NTC). Une faible quantité de nanotubes, parfois proche de (0,5%), suffit à apporter des propriétés antistatiques voire conductrices aux polymères.

#### **II.6.2.2 Conductivité thermiques:**

L'élaboration d'un matériau composite avec un niveau de conductivité thermique élevé est un défi important à relever du fait des applications prometteuses, en particulier dans la réalisation de composants électroniques. Diverses études ont récemment montré une

augmentation de (40%) de la conductivité thermique d'une résine epoxy ou du polyuréthane chargée à (0,5%) en masse de (CNTs). [Cai 2008], [Wang 2009]

### **II.6.2.3 Propriétés mécaniques:**

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

### **II.6.2.4 Comportement au feu:**

L'utilisation de nanocharges comme alternative aux agents retardateurs de flamme conventionnels permet d'améliorer fortement le comportement au feu des polymères. La charge la plus communément utilisée à cet effet est l'argile. Cependant, l'étude de nanocomposites chargés en nanotubes de carbone montre l'efficacité de ces charges en tant qu'agent retardateur. Kashiwagi et al [Kashiwagi 2002], ont montré que le pic de débit calorimétrique de composites (PP/NTC) contenant (1%) et (2%) en volume de (NTC) ne représentait respectivement que (27%) et (32%) du pic de débit calorifique du polypropylène seul. Ces résultats sont comparables à ceux obtenus pour des composites (PP/PP-g-AM) (polypropylène greffé anhydride maléique)/argile. L'introduction de (5%) en masse de (NTC) dans une matrice polyamide-6 montre également l'efficacité de ces charges dans le retard au feu [Schartel 2005] même si le mécanisme n'est pas encore totalement élucidé.

### **II.6.2.5 Propriétés optiques et photovoltaïques:**

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

Toutefois, à cause de sa friabilité, de sa faible capacité à plier et de sa faible résistance à l'abrasion, il est inadéquat pour de nombreuses applications. De plus, l'indium se fait rare et son coût s'en trouve en conséquence augmenté. Les nanotubes de carbone offrent une alternative intéressante, car ils sont mécaniquement plus souples et résistants que l'oxyde d'indium-étain, tout en offrant une meilleure conductivité électrique. Ces électrodes peuvent être utilisées dans des produits tels que les écrans tactiles, les cellules photovoltaïques, les écrans à cristaux liquides, les systèmes d'éclairage à diodes électroluminescentes organiques (*OLEDs*), les téléphones cellulaires. Canestraro et al [*Canestraro 2006*], ont démontré l'amélioration des propriétés optiques (absorption de la lumière) et des propriétés électriques (transfert de charges) par l'incorporation de (*NTC*) dans un film de poly-3-hexylthiophène pour la préparation d'appareils photovoltaïques.

### **II.6.3 Interface matrice-renfort dans les nanocomposites à matrice polymère:**

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

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

## **Chapitre II les nano composites (polymère-nanotubes de carbone)**

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

### **II-7- Applications des polymères**

Les polymères sont devenus l'élément essentiel d'un nombre très important d'objets usuels et courants, dans lesquels, ils ont souvent remplacé les substances naturelles.

Les cinq familles les plus utilisées sont:

- Les polychlorures de vinyles (PVC) utilisés comme pièces rigides, tuyauterie, films d'étanchéité ;
- Les polyéthylènes (PE) utilisé comme emballages transparents, pièces rigides ;
- Les polypropylènes (PP) et les polystyrènes (PS): pièces rigides, fibres;
- Les polyesters saturés: cosmétiques, revêtements de surface, peintures, vernis, plastifiants pour autres polymères; et les polyesters insaturés: films, fibres textiles, matériaux composites ;
- Les polyuréthanes (PU). Citons également les élastomères, qui proviennent pour certains de ces différentes familles et ou du caoutchouc naturel, et dont la principale utilisation se trouve dans le domaine des pneumatiques.

Il existe également des polymères spécialement «dessinés» pour des applications plus particulières. Parmi ceux-ci, on retrouve les grandes familles déjà citées, mais aussi les polymères fluorés comme le Téflon ou les polymères minéraux comme les silicones. [f Benyoub 2009]

### **II-8- Renfort mécanique des polymères par les nanotubes de carbone :**

D'un point de vue mécanique, et pour des températures inférieures à la transition vitreuse des matériaux polymères, les nanotubes de carbone ont généralement un effet très limité sur la rigidité en traction (module d'Young). En revanche, pour des températures supérieures à la transition vitreuse des matériaux polymères ( $T_g$ ), les nanotubes de carbone agissent comme des agents de renforcement. La rigidité du matériau est augmentée, la température de relaxation mécanique (associée à la transition vitreuse) augmente par conséquent. Ceci est particulièrement vrai pour des concentrations en NTC supérieures à 1% en taux massique [COL<sup>2006</sup>]. L'apport des nanotubes de carbone se trouve limité à des taux plus faibles.

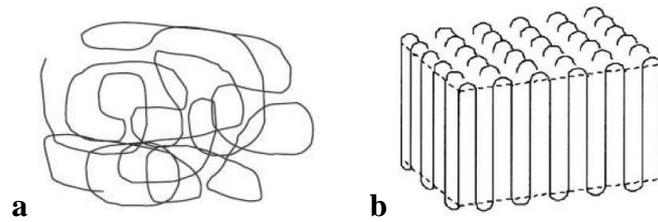
### **II.9. Structures moléculaire des polymères solides:**

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

#### **II.9.1. Structure amorphe et cristallin :**

Les zones dites « amorphes » correspondent à une structure comparable à celle des liquides qui est caractérisé par une structure de type pelote (*fig II.*). Il n'y a pas de distance constante entre les macromolécules et aucune régularité dans l'arrangement et l'orientation de celles-ci dans des zones submicroniques. Les macromolécules peuvent former des points d'enchevêtrement physiques qui sont inévitables à partir d'une certaine longueur des chaînes moléculaires, très souvent atteinte dans les polymères commerciaux. La longueur des segments entre les enchevêtrements est en général suffisamment grande pour que les segments se comportent comme des chaînes individuelles. Les segments de chaînes sont capables de créer une certaine mobilité moléculaire si des espaces libres sont régulièrement distribués dans tout le volume du matériau. Ces espaces constituent le volume libre du matériau qui détermine la mobilité des macromolécules et l'aptitude du polymère à changer de conformation.

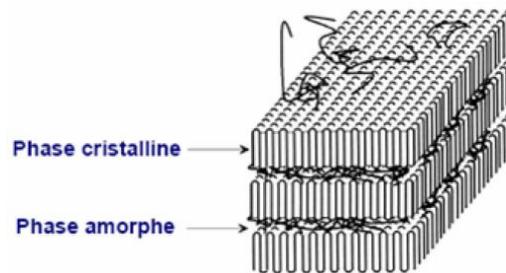
Sous l'influence de certaines actions physiques, des zones ordonnées, suivant un réseau périodique, pourront apparaître au sein du polymère. Dans ces zones dites cristallines les chaînes resteront parallèles les unes aux autres (*fig II.*), et entre elles s'établira un réseau d'interactions transversales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



**Figure II.4:** a) Schématisation de la structure type d'une pelote statistique b) Schématisation du repliement des chaînes dans un monocristal.

### II.9.2. Structure semi-cristalline:

La morphologie semi-cristalline se présente localement comme un ensemble de lamelles cristallines, séparées entre elles par une phase amorphe (fig II.4). Les deux phases sont liées entre elles par des segments de chaînes macromoléculaires appelés molécules de lien, car ces dernières peuvent participer à la formation de plusieurs lamelles cristallines en même temps. [Haudin 1995]-[Nitta 1999]



**Figure II.5** Structure d'un polymère semi-cristallin.

### II-10 Définition des nano composites

Un composite est un matériau constitué de plusieurs composants et qui possède des propriétés qu'aucun des constituants ne posséderait seul. Plus particulièrement, on appelle nano composite, un système hétéro phase composé d'une phase dont l'une des dimensions au moins est nanométrique. [ABIDALLAH 2008].

Les revêtements composites, élaborés par l'association d'une matrice acrylique et d'une entité inorganique, sont caractérisés par la nature et la taille de cette dernière. L'utilisation de charges minérales de dimension de plus en plus faible a mené la communauté scientifique à définir un nouveau type de matériaux composites : les nano composites.

Un nano composite, également appelé « matériau hybride », est défini par Sanchez comme étant un «système organominéral ou biominéral dans lequel l'une au moins des

## **Chapitre II      les nano composites (polymère-nanotubes de carbone)**

---

composantes, organique ou inorganique, se situe dans le domaine de taille compris entre le dixième de nanomètre et la dizaine de nanomètres». Les matériaux hybrides peuvent être classés selon la composition chimique relative des composantes organiques et minérales ou par la nature des interactions mises en jeu entre les deux entités. [*Xabier 2012*]

### **II.10.1. Les nanocomposites et différences avec les composites « classiques »:**

Les nanocomposites (*NTC/Polymère*) font l'objet d'une littérature très abondante. [*Yam 1995*], [*Tho 2001*], [*Rak 2001*], [*Lau 2002*], [*Pet 2003*], [*Pop 2004*], [*Tho 2005*], [*Col 2006*].

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

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

Bien que l'ajout de charges microscopiques dans une matrice permette d'améliorer quelques propriétés, cela se fait au détriment d'autres propriétés. Les (*NC*) présentent souvent des propriétés similaires aux composites classiques mais pour des teneurs en charges jusque 20 fois inférieures, limitant ainsi par la même occasion la dégradation des propriétés provoquée par l'ajout de charges macroscopiques. [*Penu 2008*]

## **Chapitre II les nano composites (polymère-nanotubes de carbone)**

*Tableau II.2 : Avantages et inconvénients de l'ajout de nanoparticules aux polymères.*

*[Koo 2006]*

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

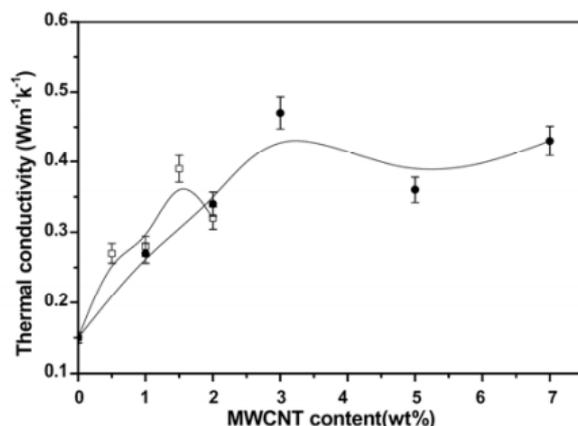
### **II.11. Nanocomposites polymère-CNT**

#### **II.11.1. Propriétés électriques des nanocomposites polymère-CNT :**

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

#### **II.11.2 Propriétés thermiques des nanocomposites polymère-CNT**

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



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

### II.12 Techniques de mise en œuvre:

Les nanocomposites polymères/nanotubes de carbone (*NTC*) peuvent être mis en œuvre suivant plusieurs procédés : la polymérisation in-situ, le mélange en solution par voie solvant ou le mélange par voie fondue.

#### II.12.1 Polymérisation in situ:

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

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

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

### **II.12.2 Mélange en solution:**

Cette méthode est notamment utilisée pour l'élaboration d'élastomère [Sui 2008]. Mais aussi pour certain type de (TP) [Liu 2008]. Elle permet en effet d'abaisser la viscosité permettant ainsi de faciliter la dispersion des (NTC). Le solvant du polymère utilisé doit également pouvoir disperser de manière homogène les nanotubes de carbone. La matrice polymère est tout d'abord mise en solution dans son solvant. Les nanotubes sont de leur côté dispersés dans le même solvant sous agitation par ultrasons. Cette solution de (NTC) est ensuite ajoutée à la matrice solubilisée sous agitation. Les nanotubes peuvent de cette manière s'introduire entre les chaînes macromoléculaires du polymère. En fin Le solvant est extrait par évaporation.

L'un des principaux inconvénients de cette méthode est l'utilisation et l'élimination du solvant, sachant que ce solvant peut influencer les propriétés mécaniques du nanocomposite comme le montrent U. Khan et Al. [Khan 2007]. Un autre inconvénient provient de l'utilisation des ultrasons, qui bien que très efficaces pour disperser les (NTC), peuvent également détruire les chaînes macromoléculaires. [Aubry 2009]

### **II.12.3 Mélange à l'état fondu:**

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

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

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

### II.13 Dispersion des renforts:

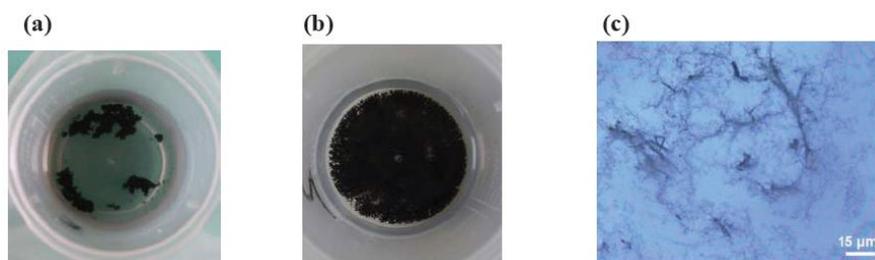
#### II.13.1 Utilisation des ultrasons:

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

- dans un premier temps, la masse appropriée de (CNTs) est introduite dans un volume d'éthanol et placée aux ultrasons pendant ( $\sim 1$  heure), jusqu'à l'évaporation du solvant.
- ensuite la poudre de (CNTs) est ajoutée à la base et à nouveau soumise aux ultrasons durant (1 heure).

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

Les images ci-dessous montrent que l'usage des ultrasons peut fournir des résultats assez satisfaisants. En effet, un tel procédé permet de briser les gros agrégats de (CNTs). Cependant, des observations au microscope optique sur une gouttelette de la solution constituée de base + (CNTs) (après 2 heures de passages aux ultrasons) montrent que des agglomérats de tailles micrométriques persistent (fig II.6).



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

Les inconvénients de l'utilisation des ultrasons sont:

- Volume de matière limité.
- Nécessite des liquides de basse viscosité pour qu'elle soit efficace.

## Chapitre II les nano composites (polymère-nanotubes de carbone)

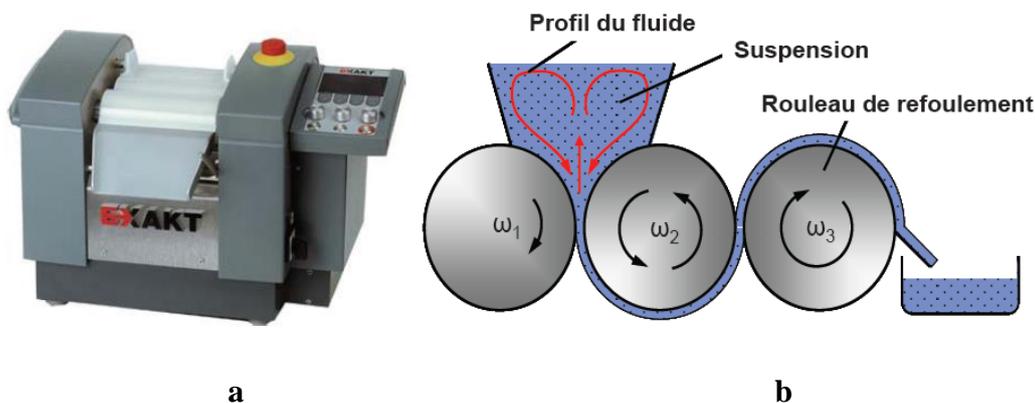
- L'US n'engendre pas suffisamment de force de cisaillement pour «désagglomérer» les (NTC).

- Des recherches [Lu 1996], [Gu 2008] ont montré que l'énergie fournie par les vibrations aux fréquences ultrasonores induit des défauts, voire même la coupure des (NTC).

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

### II.13.2 Dispersion mécanique par tricylindre:

A l'origine, cet appareil a été conçu pour broyer des produits dans l'industrie pharmaceutique ou alimentaire (fig II.6 a). Son utilisation pour disperser les (CNTs) est récente. Thostenson et al [Thostenson 2006], ont montré que le tricylindre est un outil assez performant pour disperser de manière homogène les (CNTs) dans une résine epoxy. Ils ont pu ainsi obtenir des niveaux de conductivités électriques et thermiques supérieurs à d'autres travaux (utilisant notamment les ultrasons).



**Figure II.8 :** a) Tricylindre Exakt 80E (Source : Exakt Vertriebs GmbH, Allemagne).

b) Schéma du circuit d'un fluide dispersé par tricylindre (Source : IPAT, TUBraunschweig, Allemagne). [Bozlar 2009]

Le principe général de ce système mécanique consiste à appliquer une combinaison de forces de cisaillements et de pressions sur un fluide en régime laminaire. La solution à disperser est introduite au niveau des rouleaux 1 et 2. (fig II.6b) Le cylindre du milieu

## **Chapitre II les nano composites (polymère-nanotubes de carbone)**

(numéro 2) tourne dans un sens opposé aux deux autres. On peut modifier la vitesse de rotation du rouleau de refoulement  $\omega_3$  (tr/min), qui peut varier entre (30 et 600 tr/min). Ensuite, les deux autres cylindres tournent à des vitesses de rotation différentes avec un rapport de démultiplication tel que: [Bozlar 2009]

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

Le second paramètre que l'on peut modifier avec cet appareil est la distance entre chaque rouleau. Elle peut être comprise entre (5 et 130  $\mu\text{m}$ ). La combinaison de ces deux paramètres permettant aussi bien de régler la vitesse de rotation des rouleaux (forces de cisaillement) et la distance (pression exercée sur le fluide).

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

### **II.14 Marché**

D'après un rapport du business communication, le marché mondial total pour les nano composites polymères, en 2003, a atteint (11123 tonnes) pour une valeur de (90,8 millions de dollars). Avec une croissance annuelle estimée à (18,4%), il devrait représenter, en 2008, (36000 tonnes) soit une valeur de (211 millions) de dollars. Même si les productions des thermodurcissables et thermoplastiques sont sensiblement les mêmes en volume actuellement, la valeur totale des thermoplastiques est 3,5 fois plus importante. En 2008, les thermoplastiques devraient représenter (77%) de la production en volume et (85%) en valeur. Concernant le marché de l'emballage pour les nano composites, BRG Townsend Inc. prévoyait, en 2002, que la consommation pourrait atteindre (2200 tonnes) par an d'ici 2007 et (45000 tonnes) en 2011

### **II.15 Conclusion:**

Les nano composites constituent une classe de matériaux à part entière: bien qu'ils aient la même composition que les composites classiques, notamment concernant la nature de la matrice, leur différence réside dans la taille des composants (matrice ou renfort) et dans le fait que certaines propriétés spécifiques n'apparaissent qu'à l'échelle du nanomètre.

Les nanocomposites présentent des avantages face aux composites classiques:

- Une amélioration significative des propriétés mécaniques notamment de la résistance sans compromettre la ductilité du matériau car la faible taille des particules ne crée pas de larges concentrations de contraintes.
- Une augmentation de la conductivité thermique et de diverses propriétés notamment optiques qui ne s'expliquent pas par les approches classiques des composants. Les nanoparticules, ayant des dimensions en deçà des longueurs d'onde de la lumière visible, permettent au matériau de conserver ses propriétés optiques de départ ainsi qu'un bon état de surface.

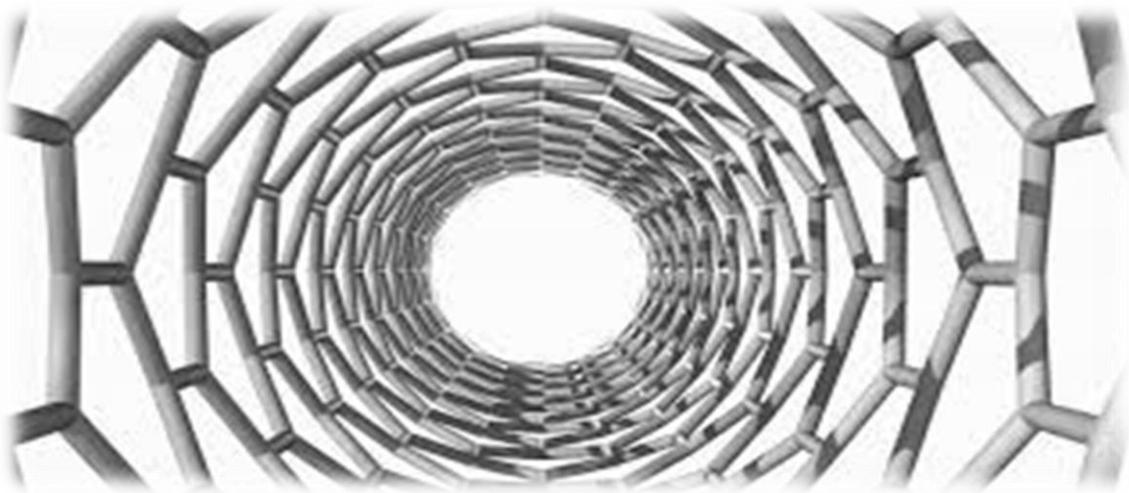
La diminution de la taille des renforts que l'on insère dans la matrice conduit à une très importante augmentation de la surface des interfaces dans le composite. Or, c'est précisément cette interface qui contrôle l'interaction entre la matrice et les renforts, expliquant une partie des propriétés singulières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

---

# **CHAPITRE III**

## **LA CHARGE CRITIQUE DU FLAMBEMENT D'UN NANOTUBE DE CARBONE**

---



### III.1. Introduction :

Les nanotubes de carbone (CNTs) sont des micromolécules tubulaires aux propriétés mécaniques et électroniques remarquables.

La recherche sur les propriétés mécaniques des nanotubes de carbone est proposée depuis que les CNTs ont été découverts par. [*lijima 1991*]

Les résultats de la recherche prouvent que les propriétés mécaniques des CNTs exposées sont très supérieures. Bien qu'il y ait de divers rapports dans la littérature sur les propriétés exactes des CNTs, des résultats théoriques et expérimentaux ont montré un module élastique pour les CNTs extrêmement haut, plus grand que 1 TPa. Ainsi, le comportement mécanique des CNTs a été le sujet de nombreuses études récentes. [*poncharal 2008*] [*tounsi 1999*]

L'analyse analytique modélisée pour les CNTs est principalement classifié dans deux catégories.

La première est le modèle atomique, y compris les techniques telles que la dynamique moléculaire classique (MD) [*lijima 1996*] [*hernandez 1998*], En utilisant la méthode de simulation DM d'un SWCNT de différentes chiralités. L'utilisation d'une approche similaire a permis à Zhang et al [*zhang 1998*] d'analyser les déformations plastique des nanotubes de carbone. La dynamique moléculaire, qui est seulement limitée aux systèmes avec un nombre restreint de molécules et atomes et donc retenu seulement à l'étude de modèle à petite échelle.

Même lorsqu'une solution est trouvée, elle doit être comparée à ceux obtenus par des investigations expérimentales.

La présente étude est concernée par l'utilisation du modèle élastique non local de poutre Timoshenko pour analyser la charge critique de flambement non local de nanotube de carbones monoparoi (SWCNTs).

La solution pour la charges critique est obtenue l'influence de la chiralité du nanotube de carbone, le coefficient à petite échelle, le nombre de mode vibratoire, et le rapporte de (L/d) de (SWCNTs).

### III.2 Théorie des milieux continus :

La méthode des milieux continus a pour but de définir par le calcul les contraintes et les déformations, en tous points d'un corps solide d'une forme connue ou d'un ensemble de corps solides est en donnant l'intensité et l'emplacement des charges extérieures appliquées, et la qualité intrinsèque des solides considéré défini par ses coefficients d'élasticité.

### III.3 Le modèle continu nonlocal dans un nanotube de carbone:

Dans la théorie d'élasticité nonlocale [Eringen 1972], la contrainte au niveau d'un point de référence ( $x$ ) est considérée comme une fonction du champ de déformation estimée à chaque point dans le corps. Cette observation est conforme au modèle atomique et aux observations expérimentales sur la dispersion des photons. En outre, quand l'effet des contraintes aux autres points que ( $x$ ) est négligé, la théorie nonlocal d'élasticité se conforme à la théorie (locale) classique d'élasticité ceci en mettant ( $e0a = 0$ ). Par conséquent, la théorie nonlocal fournit une description plus précise du comportement matériel comparée à la théorie (locale) classique d'élasticité.

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

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

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

( $\alpha(|x-x'|, \tau)$ ) est le module nonlocal ou la fonction d'atténuation incorporant aux équations constitutives qui caractérisent l'effet nonlocal au point de référence ( $x$ ) produit par la déformation locale de la source. ( $|x-x'|$ ) est la distance entre le point de référence ( $x$ ) et le point ( $x'$ ), et ( $\tau = e0a/l$ ) [Eringen 1983], où ( $e0$ ) est une constante appropriée à chaque matériel, ( $a$ ) est la longueur interne qui caractérise le matériel (par exemple longueur de lien (C-C), de distance granulaire), et ( $l$ ) est une longueur externe qui caractérise le matériel (par exemple longueur, longueur d'onde).

## Chapitre III La charge critique du flambement d'un nanotube de carbone

La loi de Hooke pour un état uni-axial de contrainte a été déterminée par cette équation:  
 [Zhang 2005] [Heireche 2008]

$$\sigma(x) - (e_0 a)^2 \frac{\partial^2 \sigma(x)}{\partial x^2} = E \varepsilon(x) \quad (3.2)$$

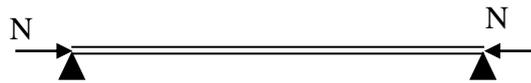
Où  $(E)$  est le module de Young du matériau. Ainsi, le coefficient  $(e_0 a)$  représente l'effet de petite taille. Dans ce chapitre on prend la valeur du coefficient  $(e_0 a = 0.116 \text{ nm})$ .

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

$$\varepsilon = -y \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} \quad (3.3)$$

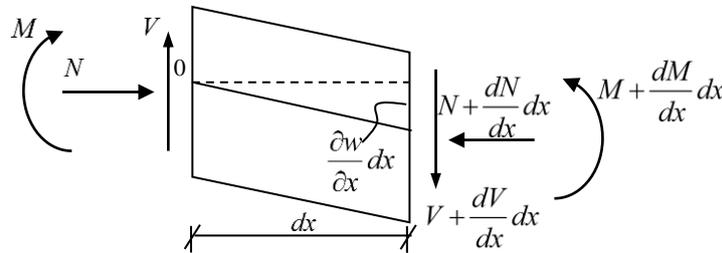
### III.4 Le modèle de calcul (Euler-Bernoulli) sans milieu élastique :

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



**Figure III.1:** Une poutre soumise à flambement.

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



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

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

$$\begin{aligned} \sum M_{/o} &= 0 \\ \Rightarrow M + \frac{\partial M}{\partial x} dx - M - \left( N + \frac{\partial N}{\partial x} dx \right) \frac{\partial w}{\partial x} dx - \left( V + \frac{\partial V}{\partial x} dx \right) dx &= 0 \\ \Rightarrow \frac{\partial M}{\partial x} - \left( N + \frac{\partial N}{\partial x} dx \right) \frac{\partial w}{\partial x} - \left( V + \frac{\partial V}{\partial x} dx \right) &= 0 \\ \Rightarrow \frac{\partial M}{\partial x} - N \frac{\partial w}{\partial x} - \frac{\partial N}{\partial x} \frac{\partial w}{\partial x} dx - V - \frac{\partial V}{\partial x} dx &= 0 \end{aligned} \quad (3.4)$$

## Chapitre III La charge critique du flambement d'un nanotube de carbone

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

De l'équation (4.4) on a:

$$\begin{aligned} \Rightarrow \frac{\partial M}{\partial x} - N \frac{\partial w}{\partial x} - V &= 0 \\ \Rightarrow V &= \frac{\partial M}{\partial x} - N \frac{\partial w}{\partial x} \end{aligned} \quad (3.5)$$

L'équation fondamentale de la dynamique est comme suit:

$$\sum F_{/y} = 0 \quad (3.6)$$

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

$$\sum F_{/y} = V + \frac{\partial V}{\partial x} dx - V \quad (3.7)$$

Substituant l'équation (3.6) et (3.7) donne:

$$\frac{\partial V}{\partial x} dx = 0 \quad (3.8)$$

Substituant l'équation (3.5) dans (3.8):

$$\begin{aligned} \frac{\partial \left( \frac{\partial M}{\partial x} - N \frac{\partial w}{\partial x} \right)}{\partial x} dx &= 0 \\ \Rightarrow \frac{\partial^2 M}{\partial x^2} - N \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} &= 0 \\ \Rightarrow \frac{\partial V}{\partial x} - N \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} &= 0 \end{aligned} \quad (3.9)$$

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

$$V - \frac{\partial M}{\partial x} = 0 \quad (3.10)$$

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

$$M = \int_A y \sigma dA \quad (3.11)$$

Où (y) est la coordonnée mesurée positive à mi-distance dans la direction transversale de la poutre et ( $\sigma$ ) est la contrainte axiale [Eringen 1983] [Peddieson 2003].

## Chapitre III La charge critique du flambement d'un nanotube de carbone

A partir des relations (3.2), (3.3) et (3.11), le moment de flexion ( $M$ ) pour le modèle nonlocal peut être exprimé par:

$$M = \int_A y(e0a)^2 \frac{\partial^2 \sigma}{\partial x^2} dA - \int_A Ey \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} y dA$$

$$M = (e0a)^2 \frac{\partial^2 M}{\partial x^2} - \int_A Ey^2 \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} dA$$

$$\left[ 1 - (e0a)^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right] M = -EI \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} \quad (3.12)$$

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

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

Substituons l'éq. (3.9) et (3.10) dans (3.12), on aura:

De l'éq. (3.9)

$$\frac{\partial^2 M}{\partial x^2} = \frac{\partial V}{\partial x} = N \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} \quad (3.14)$$

De l'éq. (3.13).

$$M = -EI \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} + (e0a)^2 \left[ N \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} \right] \quad (3.15)$$

La dérivation de l'équation (3.15) est comme suit:

$$\frac{\partial M}{\partial x} = -EI \frac{\partial^3 w}{\partial x^3} + (e0a)^2 \left[ N \frac{\partial^3 w}{\partial x^3} \right] \quad (3.16)$$

On substituant l'équation (3.16) dans l'équation (3.10).

$$V = \frac{\partial M}{\partial x} = -EI \frac{\partial^3 w}{\partial x^3} + (e0a)^2 \left[ N \frac{\partial^3 w}{\partial x^3} \right] \quad (3.17)$$

La dérivation de l'équation (3.17) est comme suit:

$$\frac{\partial V}{\partial x} = -EI \frac{\partial^4 w}{\partial x^4} + (e0a)^2 \left[ N \frac{\partial^4 w}{\partial x^4} \right] \quad (3.18)$$

On substituant l'équation (3.18) dans l'équation (3.9) pour obtenir l'équation différentielle générale du flambement d'un nanotube de carbone monocouche basse sur la théorie d'Euler-Bernoulli:

$$-EI \frac{\partial^4 w}{\partial x^4} + (e0a)^2 \left[ N \frac{\partial^4 w}{\partial x^4} \right] - N \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} = 0$$

## Chapitre III La charge critique du flambement d'un nanotube de carbone

$$\Rightarrow EI \frac{\partial^4 w}{\partial x^4} + \left(1 - e0a^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2}\right) \left(N \frac{\partial^2 w}{\partial x^2}\right) = 0 \quad (3.19)$$

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

$$w(x,t) = \bar{W} e^{i\omega t} \sin(\lambda x), \quad \lambda = \frac{k\pi}{L} \quad (k = 1, 2, \dots) \quad (3.20)$$

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

Substituant l'équation (3.20) dans l'équation (3.19) nous donne:

$$\begin{aligned} EI\lambda^4 \bar{W} e^{i\omega t} \sin(\lambda x) - N\lambda^2 \bar{W} e^{i\omega t} \sin(\lambda x) - (e0a)^2 N\lambda^4 \bar{W} e^{i\omega t} \sin(\lambda x) &= 0 \\ \Rightarrow EI\lambda^4 - N\lambda^2 - (e0a)^2 (N\lambda^4) &= 0 \\ \Rightarrow EI\lambda^4 - (1 + e0a^2 \lambda^2) N\lambda^2 &= 0 \\ \Rightarrow N = \frac{EI\lambda^2}{(1 + e0a^2 \lambda^2)} & \quad (3.21) \end{aligned}$$

### III.5 Le modèle de calcul (Timoshenko) sans milieu élastique :

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

$$\frac{\partial V}{\partial x} - N \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} = 0 \quad (3.22)$$

$$\frac{\partial M}{\partial x} - V = 0 \quad (3.23)$$

Où ( $\psi$ ) est l'angle de rotation de la section q.

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

$$M = \int_A y \sigma dA \quad V = \int_A \tau dA \quad (3.24)$$

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

La dérivation des équations (3.22), (3.23) nous donne:

$$\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} - N \frac{\partial^3 w}{\partial x^3} = 0 \quad (3.25)$$

$$\frac{\partial^2 M}{\partial x^2} - \frac{\partial V}{\partial x} = 0 \quad (3.26)$$

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

$$\left[1 - e0a^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2}\right] \sigma = E \varepsilon \quad (3.27)$$

$$\left[1 - e0a^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2}\right] \tau = G \gamma \quad (3.28)$$

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

La déformation axiale ( $\varepsilon$ ) et tangentielle ( $\gamma$ ) pour le modèle de poutre Timoshenko est donnée par [Benzair 2008]:

$$\varepsilon = y \frac{\partial \psi}{\partial x}, \quad \gamma = \frac{\partial w}{\partial x} + \psi \quad (3.29)$$

A partir des équations (3.24), (3.27), (3.28) et (3.29), le moment de flexion ( $M$ ) et l'effort tranchant ( $V$ ) pour le modèle nonlocal peut être exprimé par:

$$\left[1 - e0a^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2}\right] M = EI \frac{\partial \psi}{\partial x} \quad (3.30)$$

$$\left[1 - e0a^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2}\right] V = \beta AG \left( \frac{\partial w}{\partial x} + \psi \right) \quad (3.31)$$

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

On substituant l'équation (3.26) dans l'équation (3.30).

$$M = EI \frac{\partial \psi}{\partial x} + e0a^2 \left[ \frac{\partial V}{\partial x} \right] \quad (3.32)$$

On substituant l'équation (3.22) dans l'équation (3.32).

$$M = EI \frac{\partial \psi}{\partial x} + e0a^2 \left[ N \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} \right] \quad (3.33)$$

On substituant l'équation (3.25) dans l'équation (3.31).

$$V = \beta AG \left( \frac{\partial w}{\partial x} + \psi \right) + e0a^2 \left[ N \frac{\partial^3 w}{\partial x^3} \right] \quad (3.34)$$

La dérivation de cette équation nous donne:

### Chapitre III La charge critique du flambement d'un nanotube de carbone

$$\frac{\partial V}{\partial x} = \beta AG \left( \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} + \frac{\partial \psi}{\partial x} \right) + e0a^2 \left[ N \frac{\partial^4 w}{\partial x^4} \right] \quad (3.35)$$

On substituant l'équation (3.35) dans l'équation (3.22).

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

On substituant la dérivation de l'équation (3.33) et l'équation (3.34) dans l'équation (3.23).

$$EI \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} - \beta AG \left( \frac{\partial w}{\partial x} + \psi \right) = 0 \quad (3.37)$$

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

$$w(x,t) = \bar{W} e^{i\omega t} \sin(\lambda x), \quad \psi(x,t) = \bar{\psi} e^{i\omega t} \cos(\lambda x), \quad \lambda = \frac{k\pi}{L} \quad (3.38)$$

La substitution de l'équation (3.38) dans les équations (3.36) et (3.37) nous donne:

$$\begin{cases} [-\beta AG \lambda^2 + (1 + e0a^2 \lambda^2) (N \lambda^2)] \bar{W} + [-\beta AG \lambda] \bar{\psi} = 0 \\ [-\beta AG \lambda] \bar{W} + [-\beta AG - EI \lambda^2] \bar{\psi} = 0 \end{cases} \quad (3.39)$$

Le déterminant de cette matrice nous donne:

$$-N \lambda^2 (1 + e0a^2 \lambda^2) (\beta AG + EI \lambda^2) + \beta AGEI \lambda^4 = 0 \quad (3.40)$$

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

$$N = \frac{\beta AGEI \lambda^2}{(1 + e0a^2 \lambda^2) (\beta AG + EI \lambda^2)} \quad (3.41)$$

### III.6 Conclusion:

Dans ce troisième chapitre nous avons présenté la théorie d'élasticité nonlocale [Eringen 1972]. A la base de cette théorie nous avons développé deux modèles : Modèle nonlocal Euler-Bernoulli et Modèle nonlocal Timoshenko d'une poutre en nanotube de carbone de type zigzag. Dans les deux modèles développés, nous avons pris en compte plusieurs paramètres qui ont influé sur la charge critique de flambement tel que : le coefficient non local ( $e_0a$ ), le nombre de mode ( $N$ ), le rapport ( $L/d$ ) et la différence de chiralité zigzag de (SWCNTs), mais nous avons négligé dans ce chapitre l'effet du milieu élastique sur cette dernière.

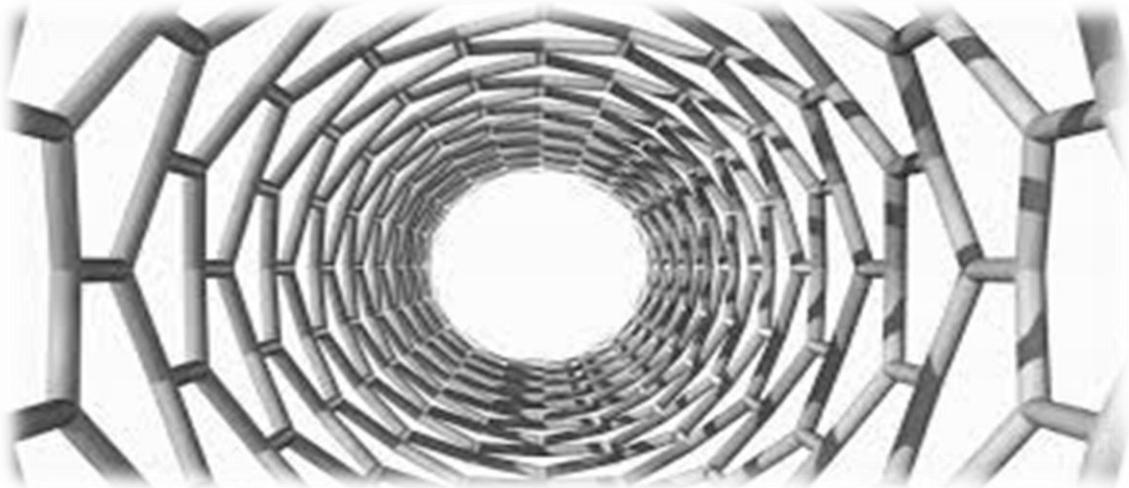
Les résultats obtenus via les deux modèles nonlocal Euler-Bernoulli et modèle nonlocal Timoshenko sans milieu élastique avec une étude paramétrique sur la variation de la charge critique du flambage sont présentés dans le dernier chapitre.

---

# **CHAPITRE IV**

## **LA CHARGE CRITIQUE DU FLAMBEMENT D'UN NANOTUBE DE CARBONE DANS UN MILIEU ELASTIQUE**

---



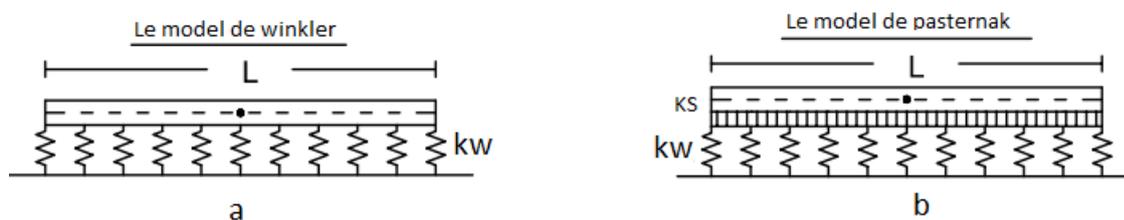
### IV .1 Introduction:

Aujourd'hui, les nanotubes de carbone et Grâce à Leur dimension nanométrique et leurs propriétés spécifiques sont des matériaux très intéressants du point de vue des applications. L'application la plus directe envisagée consiste à les utiliser comme additifs [Houdyp 2006] pour améliorer certaines propriétés des matériaux comme: la rigidité, la tenue à la température, la résistance à la l'abrasion, la diminution du retrait... etc. De leur rigidité, leur grande flexibilité et leur très faible diamètre les nanotubes de carbone sont utilisés sous forme de fibres macroscopiques [Dalton 2003], [Vigolo 1993]

Dans ce chapitre, et toujours à la base de la théorie nonlocale nous allons développer deux modèle : Modèle nonlocal Euler-Bernoulli et modèle nonlocal Timoshenko, mais cette fois ici nous allons prendre en compte le milieu élastique. Le milieu élastique va simuler par deux modèles les plus utilisés le modèle Winkler (à un seul paramètre  $K_w$ ) et le modèle Pasternak (à deux paramètres  $K_w$  et  $K_s$ ). Puis à travers les deux modèles développés, nous allons étudier l'effet de plusieurs paramètres qui vont influencer sur cette charge critique tel que : l'effet de la de la couche du cisaillement ( $K_s$ ), Module de Winkler ( $K_w$ ), le rapport ( $L/d$ ) et l'effet de paramètre ( $e_0a$ ).

### IV.2 Modèles du milieu élastique :

Dans littératures, il y a plusieurs modèles pour modéliser le milieu élastique, mais dans ce travaille on va présenter seulement les deux modèle les plus utilisés (modèle Winkler et Pasternak) voir la figure (IV.1) :



**Figure IV.1** les modèles du milieu élastique : **a** : le modèle de Winkler ; **b** : le modèle de Pasternak

### IV .3 Le modèle continu nonlocal dans un nanotube de carbone:

Dans la théorie d'élasticité nonlocale [Eringen 1972], la contrainte au niveau d'un point de référence ( $x$ ) est considérée comme une fonction du champ de déformation estimée à chaque point dans le corps. Cette observation est conforme au modèle atomique et aux observations expérimentales sur la dispersion des photons. En outre, quand l'effet des contraintes aux autres points que ( $x$ ) est négligé, la théorie nonlocal d'élasticité se conforme à la théorie (locale) classique d'élasticité ceci en mettant ( $e0a = 0$ ). Par conséquent, la théorie nonlocale fournit une description plus précise du comportement matériel comparée à la théorie (locale) classique d'élasticité.

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

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

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

( $\alpha(|x-x'|, \tau)$ ) est le module nonlocal ou la fonction d'atténuation incorporant aux équations constitutives qui caractérisent l'effet nonlocal au point de référence ( $x$ ) produit par la déformation locale de la source. ( $x' = |x - x'|$ ) est la distance entre le point de référence ( $x$ ) et le point ( $x'$ ), et ( $\tau = e0a/l$ ) [Eringen 1983], où ( $e0$ ) est une constante appropriée à chaque matériel, ( $a$ ) est la longueur interne qui caractérise le matériel (par exemple longueur de lien (C-C), de distance granulaire), et ( $l$ ) est une longueur externe qui caractérise le matériel (par exemple longueur, longueur d'onde).

La loi de Hooke pour un état uni-axial de contrainte a été déterminée par cette équation: [Zhang 2005] [Heireche 2008]

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

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

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

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

#### IV .4 Le modèle de calcul (Euler-Bernoulli) avec milieu élastique :

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

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

$$\begin{aligned} \sum M_{/o} &= 0 \\ \Rightarrow M + \frac{\partial M}{\partial x} dx - M - \left( N + \frac{\partial N}{\partial x} dx \right) \frac{\partial w}{\partial x} dx - \left( V + \frac{\partial V}{\partial x} dx \right) dx - f(x) \frac{dx^2}{2} &= 0 \\ \Rightarrow \frac{\partial M}{\partial x} - \left( N + \frac{\partial N}{\partial x} dx \right) \frac{\partial w}{\partial x} - \left( V + \frac{\partial V}{\partial x} dx \right) - f(x) \frac{dx}{2} &= 0 \\ \Rightarrow \frac{\partial M}{\partial x} - N \frac{\partial w}{\partial x} - \frac{\partial N}{\partial x} \frac{\partial w}{\partial x} dx - V - \frac{\partial V}{\partial x} dx - f(x) \frac{dx}{2} &= 0 \end{aligned} \quad (4.4)$$

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

De l'équation (4.4) on a:

$$\begin{aligned} \Rightarrow \frac{\partial M}{\partial x} - N \frac{\partial w}{\partial x} - V - f(x) \frac{dx}{2} &= 0 \\ \Rightarrow V = \frac{\partial M}{\partial x} - N \frac{\partial w}{\partial x} - f(x) \frac{dx}{2} \end{aligned} \quad (4.5)$$

L'équation fondamentale de la dynamique est comme suit:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$\Rightarrow \frac{\partial V}{\partial x} - N \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} + f(x) = 0$$

$f(x)$  est la force d'interaction entre le nanotube et le milieu élastique le long de l'axe ( $x$ ).

$$\text{Où} \left( \frac{\partial^2 M}{\partial x^2} = \frac{\partial V}{\partial x} \right). \quad (4.9)$$

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

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

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

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

Où ( $y$ ) est la coordonnée mesurée positive à mi-distance dans la direction transversale de la poutre et ( $\sigma$ ) est la contrainte axiale [Eringen 1983] [Peddieson 2003].

$f(x)$  est la force d'interaction entre le nanotube et le milieu élastique le long de l'axe ( $x$ ).

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

$$M = \int_A y (e_0 a)^2 \frac{\partial^2 \sigma}{\partial x^2} dA - \int_A E y \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} y dA$$

$$M = (e0a)^2 \frac{\partial^2 M}{\partial x^2} - \int_A Ey^2 \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} dA$$

$$\left[ 1 - (e0a)^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right] M = -EI \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} \quad (4.12)$$

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

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

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

De l'éq. (4.9)

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

De l'éq. (4.13).

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

#### IV .5 Pour le modèle de winkler :

$$f(x) = -k_w w, \quad w = \frac{L}{d} \tag{4.20}$$

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

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

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

#### IV.6 Pour le modèle de Pasternak :

$$f(x) = k_w w - k_s \frac{\partial^2 w}{\partial x^2}, \quad w = \frac{L}{d} \tag{4.22}$$

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

Substituant l'équation (4.22) dans l'équation (4.19) nous donne:

$$\begin{aligned} EI\lambda^4 \bar{W}e^{i\omega t} \sin(\lambda x) - N\lambda^2 \bar{W}e^{i\omega t} \sin(\lambda x) - (e0a)^2 N\lambda^4 \bar{W}e^{i\omega t} \sin(\lambda x) + k_w \bar{W}e^{i\omega t} \sin(\lambda x) \\ + k_w (e0a)^2 \lambda^2 \bar{W}e^{i\omega t} \sin(\lambda x) + k_s \lambda^2 \bar{W}e^{i\omega t} \sin(\lambda x) + k_s (e0a)^2 \lambda^4 \bar{W}e^{i\omega t} \sin(\lambda x) = 0 \\ \Rightarrow EI\lambda^4 - N\lambda^2 - (e0a)^2 (N\lambda^4) + k_w (1 + (e0a)^2 \lambda^2) + k_s \lambda^2 (1 + (e0a)^2 \lambda^2) = 0 \\ \Rightarrow EI\lambda^4 - (1 + e0a^2 \lambda^2) N\lambda^2 + k_w (1 + (e0a)^2 \lambda^2) + k_s \lambda^2 (1 + (e0a)^2 \lambda^2) = 0 \\ \Rightarrow N = \frac{EI\lambda^4 + (1 + (e0a)^2 \lambda^2) k_w + k_s \lambda^2 + k_s (e0a)^2 \lambda^4}{\lambda^2 (1 + e0a^2 \lambda^2)} \end{aligned} \tag{4.23}$$

#### IV .7 Le modèle de calcul (Timoshenko) avec milieu élastique :

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

$$\frac{\partial V}{\partial x} - N \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} = 0 \quad (4.24)$$

$$\frac{\partial M}{\partial x} - V = 0 \quad (4.25)$$

Où ( $\psi$ ) est l'angle de rotation de la section q.

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

$$M = \int_A y \sigma dA \quad V = \int_A \tau dA \quad (4.26)$$

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

La dérivation des équations (4.24), (4.25) nous donne:

$$\begin{aligned} \frac{\partial V}{\partial x} - N \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} + f(x) &= 0 \\ \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} - N \frac{\partial^3 w}{\partial x^3} + \frac{\partial f(x)}{\partial x} &= 0 \end{aligned} \quad (4.27)$$

$$\frac{\partial^2 M}{\partial x^2} - \frac{\partial V}{\partial x} = 0 \quad (4.28)$$

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

$$\left[ 1 - e_0 a^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right] \sigma = E \varepsilon \quad (4.29)$$

$$\left[ 1 - e_0 a^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right] \tau = G \gamma \quad (4.30)$$

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

La déformation axiale ( $\varepsilon$ ) et tangentielle ( $\gamma$ ) pour le modèle de poutre Timoshenko est donnée par [**Benzair 2008**]:

$$\varepsilon = y \frac{\partial \psi}{\partial x}, \quad \gamma = \frac{\partial w}{\partial x} + \psi \quad (4.31)$$

A partir des équations (4.26), (4.29), (4.30) et (4.31), le moment de flexion ( $M$ ) et l'effort tranchant ( $V$ ) pour le modèle nonlocal peut être exprimé par:

$$\left[1 - e0a^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2}\right] M = EI \frac{\partial \psi}{\partial x} \quad (4.32)$$

$$\left[1 - e0a^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2}\right] V = \beta AG \left( \frac{\partial w}{\partial x} + \psi \right) \quad (4.33)$$

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

On substituant l'équation (4.28) dans l'équation (4.32).

$$M = EI \frac{\partial \psi}{\partial x} + e0a^2 \left[ \frac{\partial V}{\partial x} \right] \quad (4.34)$$

On substituant l'équation (4.24) dans l'équation (4.34).

$$M = EI \frac{\partial \psi}{\partial x} + e0a^2 \left[ N \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} - f(x) \right] \quad (4.35)$$

On substituant l'équation (4.27) dans l'équation (4.33).

$$V = \beta AG \left( \frac{\partial w}{\partial x} + \psi \right) + e0a^2 \left[ N \frac{\partial^3 w}{\partial x^3} - \frac{\partial f(x)}{\partial x} \right] \quad (4.36)$$

La dérivation de cette équation nous donne:

$$\frac{\partial V}{\partial x} = \beta AG \left( \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} + \frac{\partial \psi}{\partial x} \right) + e0a^2 \left[ N \frac{\partial^4 w}{\partial x^4} - \frac{\partial^2 f(x)}{\partial x^2} \right] \quad (4.37)$$

On substituant l'équation (4.37) dans l'équation (4.24).

$$\beta AG \left( \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} + \frac{\partial \psi}{\partial x} \right) - \left( 1 - e0a^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right) \left[ N \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} - f(x) \right] = 0 \quad (4.38)$$

On substituant la dérivation de l'équation (4.35) et l'équation (4.36) dans l'équation (4.25).

$$EI \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} - \beta AG \left( \frac{\partial w}{\partial x} + \psi \right) = 0 \quad (4.39)$$

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

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

#### IV.8 Pour le modèle de winkler :

$$f(x) = -k_w w, \quad w = \frac{L}{d} \quad (4.40)$$

La substitution de l'équation (4.40) dans les équations (4.38) et (4.39) nous donne:

$$\begin{cases} [-\beta AG\lambda^2 + (1 + e0a^2\lambda^2)(N\lambda^2) - k_w(1 + e0a^2\lambda^2)]\bar{W} + [-\beta AG\lambda]\bar{V} = 0 \\ [-\beta AG\lambda]\bar{W} + [-\beta AG - EI\lambda^2]\bar{V} = 0 \end{cases} \quad (4.41)$$

Le déterminant de cette matrice nous donne:

$$-N\lambda^2(1 + e0a^2\lambda^2)(\beta AG + EI\lambda^2) + \beta AGEI\lambda^4 + (\beta AG + EI\lambda^2)(1 + e0a^2\lambda^2)k_w = 0 \quad (4.42)$$

La solution de l'équation (4.42) nous donne:

$$N = \frac{\beta AGEI\lambda^2}{(1 + e0a^2\lambda^2)(\beta AG + EI\lambda^2)} + \frac{k_w}{\lambda^2} \quad (4.43)$$

#### IV.9 Pour le modèle de Pasternak :

$$, f(x) = k_w w - k_s \frac{\partial^2 w}{\partial x^2}, w = \frac{L}{d} \quad (4.44)$$

La substitution de l'équation (4.44) dans les équations (4.38) et (4.39) nous donne:

$$\begin{cases} [-\beta AG\lambda^2 + (1 + e0a^2\lambda^2)(N\lambda^2) - k_w(1 + e0a^2\lambda^2) - k_s\lambda^2(1 + e0a^2\lambda^2)]\bar{W} + [-\beta AG\lambda]\bar{V} = 0 \\ [-\beta AG\lambda]\bar{W} + [-\beta AG - EI\lambda^2]\bar{V} = 0 \end{cases} \quad (4.45)$$

Le déterminant de cette matrice nous donne:

$$-N\lambda^2(1 + e0a^2\lambda^2)(\beta AG + EI\lambda^2) + \beta AGEI\lambda^4 + (\beta AG + EI\lambda^2)(1 + e0a^2\lambda^2)k_w + k_s\lambda^2(1 + e0a^2\lambda^2)(\beta AG + EI\lambda^2) = 0 \quad (4.46)$$

La solution de l'équation (4.46) nous donne:

$$N = \frac{\beta AGEI\lambda^2}{(1 + e0a^2\lambda^2)(\beta AG + EI\lambda^2)} + \frac{k_w}{\lambda^2} + k_s \quad (4.47)$$

**IV.10 Conclusion :**

Dans ce chapitre, nous avons développé deux modèle : Modèle nonlocal Euler-Bernoulli avec milieu élastique de (Winkler et Pasternak) et modèle nonlocal Timoshenko avec milieu élastique de (Winkler et Pasternak) pour analyser l'effet de plusieurs paramètres tel que : l'effet de la de la couche du cisaillement ( $K_s$ ), Module de Winkler ( $K_w$ ), le rapport ( $L/d$ ) et l'effet de paramètre ( $e_0a$ ) sur la charge du flambage.

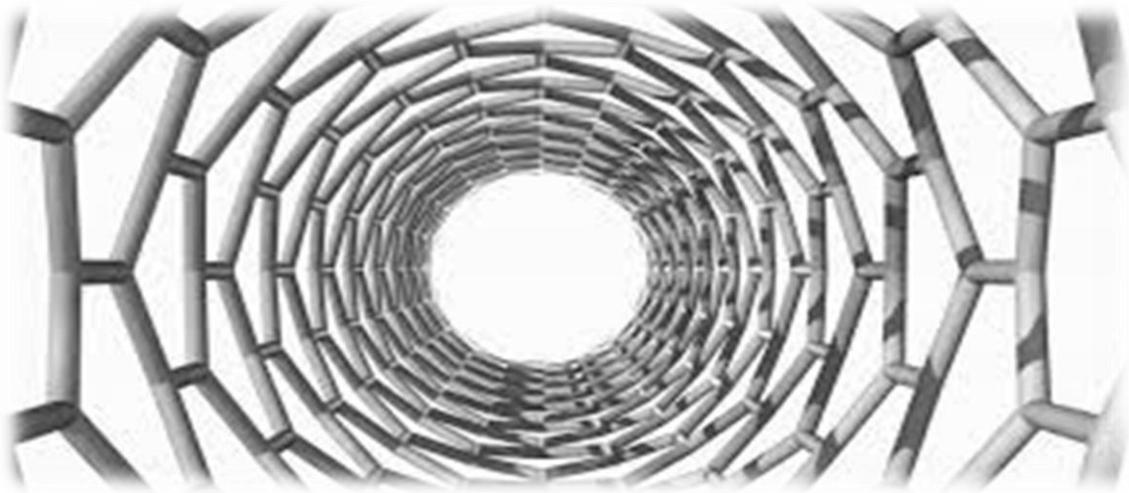
Les résultats obtenues via les deux modèle nonlocal Euler-Bernoulli et modèle nonlocal Timoshenko avec milieu élastique et de l'étude paramétrique sur la variation de la charge critique du flambage sont présentés dans le dernier chapitre.

---

# CHAPITRE V

## RESULTATS ET DISCUSSIONS

---



### V.1 introduction :

Dans ce chapitre, nous allons utiliser les deux modèles analytiques qui sont déjà développés dans les chapitres précédents pour étudier la charge critique de flambage dans les différents cas (sans et avec le milieu élastique) du nanotube de carbone type Zigzag. Les modèles utilisés ici pour modéliser le milieu élastique sont : le modèle Winkler et le modèle Pasternak. Ce sont les deux modèles les plus utilisés dans littératures.

### V.2 Les caractéristiques et les propriétés utilisées

Les modules de Young utilisés dans cette étude de type zigzag de nanotubes de carbone à paroi simple (SWCNT), sont calculés par Bao et al. [*Bao 2004*] basé sur la simulation de la dynamique moléculaire (MD).

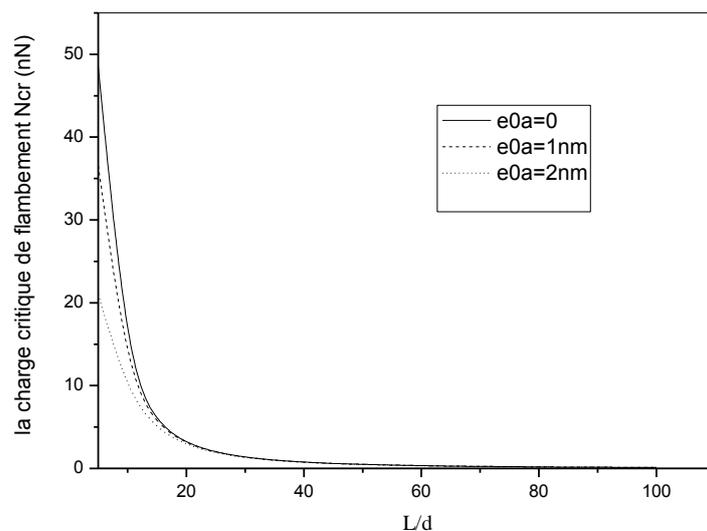
Sur la base des formulations obtenues ci-dessus avec les modèles de poutres non locales d'Euler Bernoulli et Timoshenko sans et avec le milieu élastique par modèle Winkler et Pasternak, Les charges critiques de flambage de nanotubes de carbone à monocouche (SWCNT) sont discutées ici. En outre, pour explorer l'effet de la chiralité, les charges critiques de flambage de différentes chiralités de (SWCNTs) sont comparées. Les paramètres utilisés pour les calculs des SWCNT de type zigzag sont les suivants: l'épaisseur effective des NTC est de 0,285 nm [*X 2005*] la masse volumique  $\rho = 2,3 \text{ g cm}^{-3}$  [*Heireche 2008*]. Il convient de noter que, selon les discussions précédentes sur les valeurs de  $e_0$  et  $a$  en détail  $e_0 a$ , est généralement considéré comme le coefficient d'échelle qui est inférieur à 2,0 nm pour les nanostructures [*Heireche 2008*].

**Tableau V-1** : Liste les valeurs du module de Young du nanotube de carbone monocouche .

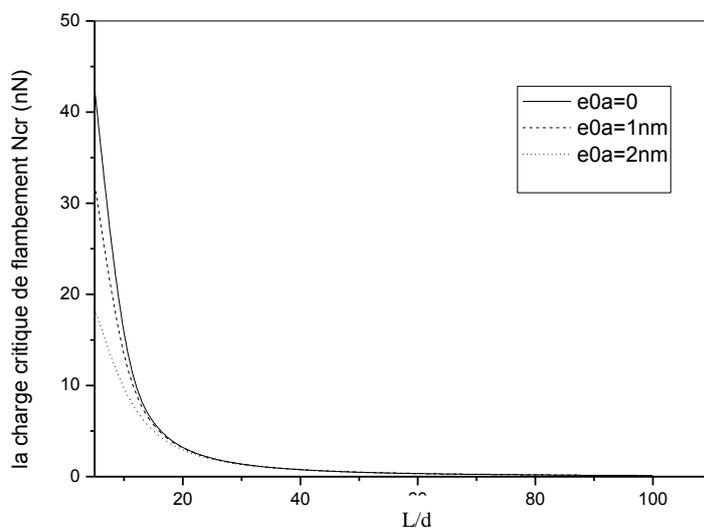
(n,m)	d (nm)	Module de Young (GPa)
<b>Zigzag</b>		
(14,0)	1,0960	939.032
(17,0)	1,3309	939.032
(21,0)	1,6440	936.936
(24,0)	1,8789	934.201
(28,0)	2,1921	932.626
(31,0)	2,4269	932.626
(35,0)	2,7401	933.061

### V.3 Résultats et discussions :

Les figures (VI.1 et VI.2) présentent la charge critique de flambage d'un nanotube de carbone monocouche type zigzag (14,0) sans milieu élastique par le modèle nonlocal Euler-Bernoulli et le modèle de Timoshenko en fonction du rapport ( $L/d$ ) pour les différents coefficients de petite échelle ( $e_0a = 0, 1, \text{ et } 2 \text{ nm}$ ). Elles illustrent la dépendance de la charge critique de flambement non local avec du rapport  $W$  ( $L/d$ ) d'un (SWNTCs) type zigzag (14.0) et le coefficient de petite échelle ( $e_0a$ ). En plus, on note que lorsque le coefficient de petite échelle ( $e_0a$ ) augmente la charge critique de flambement  $N$  diminue. De plus, l'effet de la déformation de cisaillement de la nano-poutre de carbone devient significatif lorsque le coefficient  $e_0a$  augmente d'une part. Quand le rapport ( $L/d$ ) augmente la charge critique de flambement diminue d'autre part.

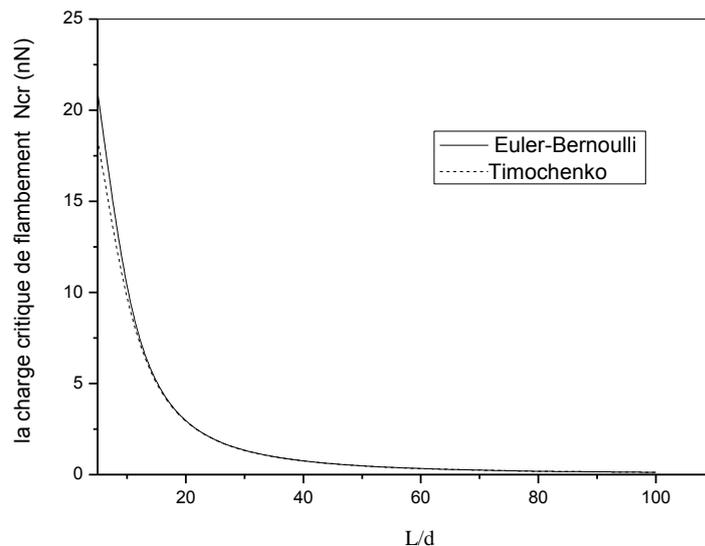


**Figure V.1:** la charge critique de flambement  $N_{cr}$  d'Euler-Bernoulli sans milieu élastique en fonction du rapport  $W$  ( $L/d$ ) d'un NTCs type zigzag (14.0), pour différents valeurs ( $e_0a$ )



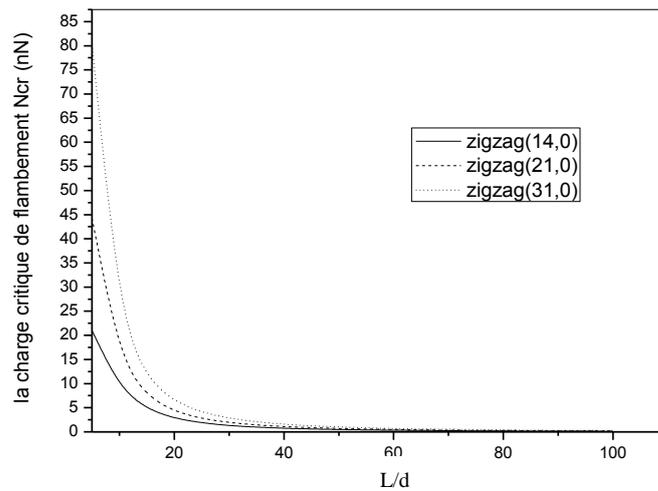
**Figure V. 2:** la charge critique de flambement  $N_{cr}$  de Timochenko en fonction du rapport  $W$  ( $L/d$ ) d'un NTCs type zigzag (14.0), pour différents valeurs ( $e_0a$ )

Une comparaison présentée dans la figure (VI.3) entre les deux modèles non locaux sans milieu élastique. Le premier modèle nonlocal de Euler-Bernoulli qui néglige l'effet de la déformation de cisaillement de la poutre et le deuxième de nonlocal Timoshenko qui prend en compte cette déformation du au cisaillement de la poutre pour  $e_0a=2\text{nm}$  et en fonction du rapport ( $L/d$ ).

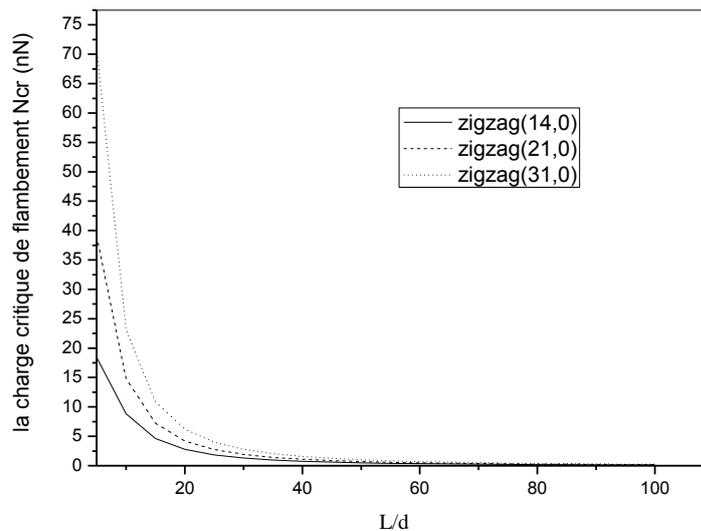


**Figure V.3:** la charge critique de flambement  $N_{cr}$  d'Euler-Bernoulli et Timochenko en fonction du rapport  $W$  ( $L/d$ ) d'un NTCs type zigzag (14.0), pour la valeur ( $e_0a=2\text{ nm}$ )

On constate que le modèle nonlocal Euler-Bernoulli donne des valeurs plus grandes que le modèle nonlocal Timoshenko lorsque le rapport ( $L/d < 20$ ), ces résultats montre que le 1er modèle est surestimé la charge critique de flambement par rapport au 2ème modèle d'une part. L'effet de la déformation de cisaillement de la poutre est devenu particulièrement importante lorsque le paramètre nonlocal égale de  $0\text{nm}$  (dans le modèle local) et cet effet va négliger pour les nano-poutre longue ( $L/d > 20$ ).



**Figure V.4:** la charge critique de flambement  $N_{cr}$  d'Euler-Bernoulli en fonction du rapport  $W$  ( $L/d$ ) d'un NTCs type zigzag, pour différents valeurs de chiralité



**Figure V.5:** la charge critique de flambement  $N_{cr}$  de Timochenko en fonction du rapport  $W$  ( $L/d$ ) d'un NTCs type zigzag, pour différents valeurs de chiralité.

L'effet de la chiralité est présenté dans la figure (VI.4 et VI.5), on observe que la chiralité augmente la charge critique de flambement augmente et elle est devenue faible lorsque le rapport ( $L/d$ ) augmente dans les deux modèles Euler-Bernoulli et Timoshenko. La raison de cette variation est attribuée à l'augmentation ou la diminution du diamètre de nanotube de carbone qui augmente la surface de la section. Donc la charge critique de

flambement a une relation directe avec la chiralité du nanotube. De plus, on note que les valeurs de la charge critique sont plus grandes et surestimées que le modèle Timoshenko.

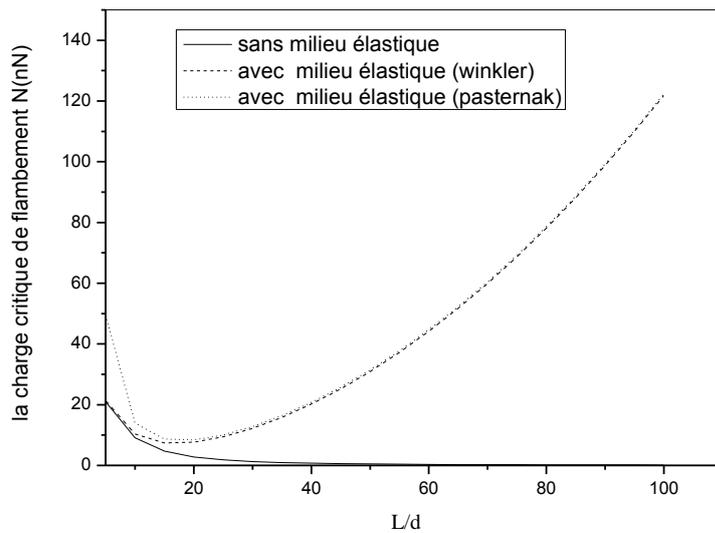
Dans les tableaux (VI-2 et VI-3) illustrent l'effet de la matrice de polymère (milieu élastique) sur la charge critique de flambement selon les deux modèles non-locaux Euler-Bernoulli et Timoshenko. On note que lorsque la rigidité du milieu élastique augmente la charge critique de flambement d'une façon générale. De plus, l'effet de la couche de cisaillement devient très important pour les nanotubes longs ( $L/d > 20$ )

**Tableau V-2 :** l'effet du milieu élastique sur la charge critique par le modèle Euler-Bernoulli pour les différentes chiralités du nanotube de carbone type Zigzag

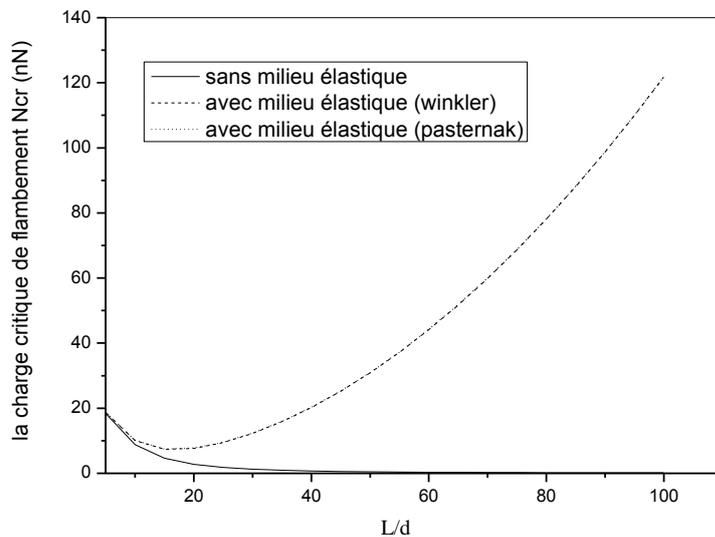
Zigzag	Euler –Bernoulli (sans et avec milieu élastique)								
	w = 10, e0a =2nm et k =1								
	kw(N/m <sup>2</sup> )				ks(N/m <sup>2</sup> )				
	kw=0 ks=0	kw=0 ks=0,01	kw=0 ks=0,1	kw=0,01 ks=0	kw=0,01 ks=0,01	kw=0,01 ks=0,1	kw=0,1 ks=0	kw=0,1 ks=0,01	kw=0,1 ks=0,1
(14,0)	9,135	9,145	9,235	10,352	9,267	9,357	10,352	10,362	10,452
(17,0)	11,800	11,811	11,901	13,595	11,990	12,080	13,595	13,605	13,695
(21,0)	15,293	15,303	15,393	18,031	15,577	15,667	18,031	18,041	18,131
(24,0)	17,840	17,850	17,940	21,417	18,208	18,298	21,417	21,427	21,517
(28,0)	20,372	20,382	20,472	24,899	20,834	20,924	24,899	24,909	24,999
(31,0)	23,754	23,764	23,854	29,722	24,361	24,451	29,722	29,732	29,822
(35,0)	27,121	27,131	27,221	34,728	27,891	27,981	34,728	34,738	34,828
Zigzag	w = 60 et k =1								
	kw(N/m <sup>2</sup> )				ks(N/m <sup>2</sup> )				
	kw=0 ks=0	kw=0 ks=0,01	kw=0 ks=0,1	kw=0,01 ks=0	kw=0,01 ks=0,01	kw=0,01 ks=0,1	kw=0,1 ks=0	kw=0,1 ks=0,01	kw=0,1 ks=0,1
	(14,0)	0,334	0,344	0,434	44,153	4,726	4,816	44,153	44,163
(17,0)	0,398	0,408	0,498	65,008	6,869	6,959	65,008	65,018	65,108
(21,0)	0,485	0,495	0,585	99,076	10,354	10,444	99,076	99,086	99,176
(24,0)	0,549	0,559	0,649	129,322	13,437	13,527	129,322	129,332	129,422
(28,0)	0,614	0,624	0,714	163,592	16,922	17,012	163,592	163,602	163,692
(31,0)	0,703	0,713	0,803	215,547	22,197	22,287	215,547	215,557	215,647
(35,0)	0,792	0,802	0,892	274,657	28,188	28,278	274,657	274,667	274,757

**Tableau V-3 :** l'effet du milieu élastique sur la charge critique par le modèle Timoshenko pour les différentes chiralités du nanotube de carbone type Zigzag

Zigzag	Timochenko (sans et avec milieu élastique)								
	w = 10 et k =1								
	kw(N/m <sup>2</sup> )				ks(N/m <sup>2</sup> )				
	kw=0 ks=0	kw=0 ks=0,01	kw=0 ks=0,1	kw=0,01 ks=0	kw=0,01 ks=0,01	kw=0,01 ks=0,1	kw=0,1 ks=0	kw=0,1 ks=0,01	kw=0,1 ks=0,1
(14,0)	8,828	8,838	8,928	8,950	8,960	9,050	10,045	10,055	10,145
(17,0)	11,411	11,421	11,511	11,591	11,601	11,691	13,206	13,216	13,306
(21,0)	14,796	14,806	14,896	15,069	15,079	15,169	17,534	17,544	17,634
(24,0)	17,264	17,274	17,364	17,622	17,632	17,722	20,841	20,851	20,941
(28,0)	19,717	19,727	19,817	20,170	20,180	20,270	24,244	24,254	24,344
(31,0)	22,993	23,003	23,093	23,590	23,600	23,690	28,961	28,971	29,061
(35,0)	26,255	26,265	26,355	27,016	27,026	27,116	33,862	33,872	33,962
Zigzag	w = 60								
	kw(N/m <sup>2</sup> )				ks(N/m <sup>2</sup> )				
	kw=0 ks=0	kw=0 ks=0,01	kw=0 ks=0,1	kw=0,01 ks=0	kw=0,01 ks=0,01	kw=0,01 ks=0,1	kw=0,1 ks=0	kw=0,1 ks=0,01	kw=0,1 ks=0,1
	(14,0)	0,334	0,344	0,434	4,716	4,726	4,816	44,152	44,162
(17,0)	0,398	0,408	0,498	6,859	6,869	6,959	65,008	65,018	65,108
(21,0)	0,484	0,494	0,584	10,344	10,354	10,444	99,076	99,086	99,176
(24,0)	0,549	0,559	0,649	13,426	13,436	13,526	129,321	129,331	129,421
(28,0)	0,614	0,624	0,714	16,912	16,922	17,012	163,592	163,602	163,692
(31,0)	0,702	0,712	0,802	22,187	22,197	22,287	215,547	215,557	215,647
(35,0)	0,791	0,801	0,891	28,178	28,188	28,278	274,656	274,666	274,756



**Figure V.6** : la charge critique de flambement  $N_{cr}$  d'Euler-Bernoulli en fonction du rapport  $W$  ( $L/d$ ) d'un NTCs type zigzag, pour différents type de modèle (sans et avec milieu élastique pour Winkler et Pasternak) avec  $k=1$  et  $e_0a=2nm$



**Figure V.7** : la charge critique de flambement  $N_{cr}$  de Timochenko en fonction du rapport  $W$  ( $L/d$ ) d'un NTCs type zigzag, pour différents type de modèle (sans et avec milieu élastique pour winkler et Pasternak) avec  $k=1$  et  $e_0a=2nm$

Dans les figures (VI.5 et VI.6) on remarque la dépendance de la charge critique de flambement ( $N$ ) en fonction du rapport  $W$  ( $L/d$ ) d'un NTCs type zigzag, pour différents cas :

sans milieu élastique, et avec milieu élastique selon le modèle Winkler et avec milieu élastique selon le modèle Pasternak en deux modèles Euler-Bernoulli et Timoshenko.

Nous voyons que les résultats basés sur la théorie non local la charge critique de flambement dans le cas sans milieu élastique quel que soit par le modèle nonlocal Euler-Bernoulli ou par le modèle Timoshenko diminuent lorsque le rapport ( $L/d$ ) augmente. Par contre dans les cas là où il y a le milieu élastique diminue lorsque le rapport ( $L/d < 10$ ) et puis augmente lorsque le rapport ( $L/d > 10$ ) pour modèle Euler-Bernoulli, mais pour le modèle Timoshenko avec milieu élastique diminue lorsque le rapport ( $L/d < 20$ ) et puis augmente lorsque le rapport ( $L/d > 20$ )

#### **V .4 conclusions :**

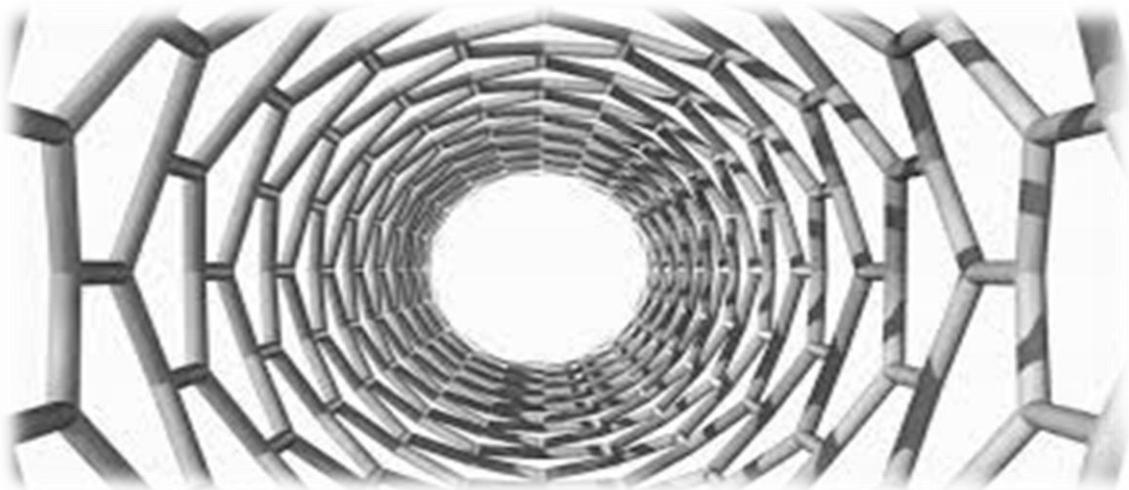
D'après les résultats que nous avons vus, ils ont montré l'influence du milieu élastique, de la chiralité de nanotube type (zigzag) et le rapport ( $L/d$ ) sur la charge critique de flambement. Les valeurs de la charge critique ( $N_{cr}$ ) d'un nanotube de carbone sur la base du modèle non local Euler-Bernoulli et le modèle non local Timoshenko augmente avec l'augmentation la chiralité du nanotube de carbone ou le diamètre a un grand effet sur la charge critique de flambement ( $N_{cr}$ ) d'une part. D'autre part, si le rapport ( $L/d$ ) augmente la charge critique de flambement diminue et la structure (nanotube en carbone) est faible sauf là où il y a le milieu élastique va devenir rigide et plus stable.

---

# **CONCLUSION**

# **GENERALE**

---



## Conclusion générale

---

Nous avons développé deux modèles : Modèle non local Euler-Bernoulli sans et avec milieu élastique de (Winkler et Pasternak) et modèle non local Timoshenko sans avec milieu élastique de (Winkler et Pasternak) pour analyser l'effet de plusieurs paramètres tel que : l'effet de la couche de cisaillement ( $K_s$ ), Module de Winkler ( $K_w$ ), le rapport ( $L/d$ ) et l'effet de paramètre ( $e_0a$ ) sur la charge du flambage. Cette étude est basée sur le couplage du modèle nonlocal de la poutre Euler-Bernoulli et Timoshenko avec les modèles des fondations élastique de Winkler et de Pasternak.

Les résultats obtenus via le couplage des deux modèles nonlocal (Euler-Bernoulli et Timoshenko) et le modèle de milieu élastique (Winkler et Pasternak), nous avons obtenu la charge critique de flambage non local de (SWCNTs) et de l'étude paramétrique sur la variation de la charge critique du flambage, l'ensemble des résultats obtenus montre que :

- La charge critique de flambement atteint des valeurs maximales et importantes lorsque les nanotubes sont courts, et des valeurs minimales pour les nanotubes sont longues lorsqu'il n'y a pas de milieu élastique. Par contre, le contraire là où il y a le milieu élastique
- Les nanotubes entourés par la matrice de polymère plus stable et plus rigide que les nanotubes isolés (sans milieu élastique).
- La plus forte de la charge critique de flambement est obtenue les nanotubes de grand diamètre et cela quel que soit le nombre des couches de nanotube.
- L'effet de la couche de cisaillement est très important pour stabiliser et rigidifier les nanotubes (plus la matrice est rigide le nanotube est plus stable).

Enfin, cette étude peut servir comme une base de données pour les futurs chercheurs dans le but de développer et d'approfondir les connaissances dans le domaine d'utilisation des nano composites à base de nanotube de carbone pour les applications dans les domaines civils.

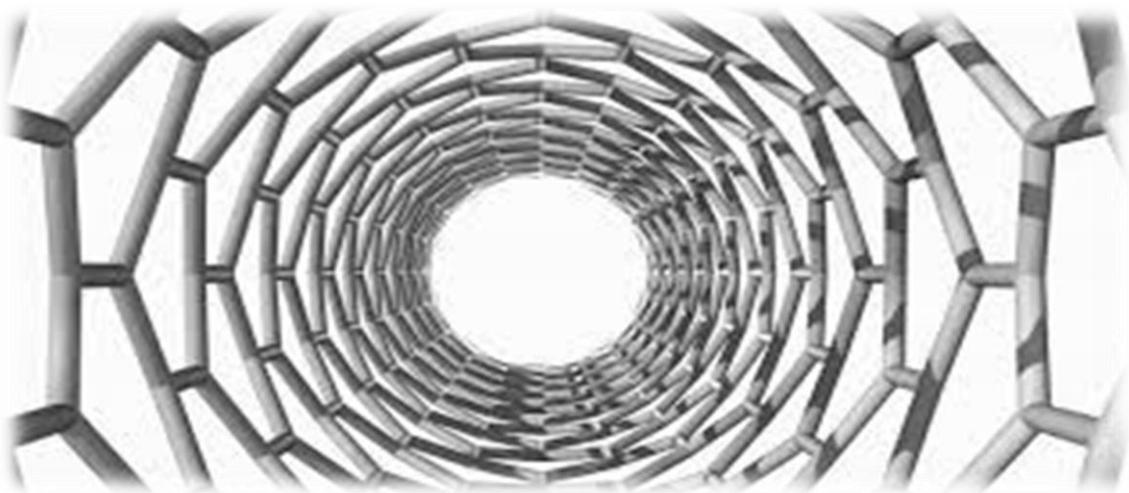
---

---

# **BIBLIOGRAPHIE**

---

---



## Bibliographie

---

### *Bibliographie*

- [A.B. Dalton]**, S. Collins, E. Muñoz, J.M. Razal, V.H. Ebron, J.P. Ferraris, J.N. Coleman, B.G. Kim, R.H. Baughman, Super-tough carbon-nanotube fibres, *Nature*, 423 (2003) 703
- [Ago 1999]** H. Ago, T. Kugler, C. Cacialli, W.R. Salaneck, M.S.P. Shaffer, A.H. Windle, R.H. Friend, *J. Phys. Chem. B*, 103 8116 (1999).
- [ABIDALLAH 2008]** F. Abidallah, thème préparation et caractérisations de nanocomposites polystyrènes/kaolin 2008 ; P 9(2008).
- [Ajayan 1993 (1)]** P. M. Ajayan, S. Iijima. Capillarity-induced filling of carbon nanotubes, *Nature* 333-361 (1993).
- [Ajayan 1993 (2)]** P.M. Ajayan, T.W. Ebbesen, T. Ichihashi, S. Iijima, K. Tanigaki, H. Hiura, *Nature*, 362 522 (1993).
- [Ajayan 1999]** P. M. Ajayan, Nanotubes from carbon, *Chem. Rev*, 99, 1787-1799 (1999).
- [Ajayan 2000]** P. M. Ajayan, L. S. Schadler, C. Giannaris, A. Rubio, Single-walled carbon nanotube-polymer composites: Strength and weakness. *Adv. Mater.* 2000, 12 (10), 750-753.
- [Ajayan 2007]** P. M. Ajayan, J. M. Tour, Materials science - Nanotube composites. *Nature* 2007, 447 (7148), 1066-1068.
- [Andrews 2002]** R. Andrews, D. Jacques, D. Qian, T. Rantell, *Accounts of Chemical Research*, 2002, 35, 1008-1017.
- [Aubry 2009]** C. Aubry, Développement et mise en oeuvre de structures textiles multifonctionnelles contenant des nanotubes de carbone – Application aux capteurs chimiques pour la détection de solvants, L'Université des sciences et technologiques de Lille, 2009.
- B-**
- [Bao]** W.X., Zhu, Ch.Ch. and Cui, W.Zh. (2004), "Simulation of Young's modulus of single-walled carbon nanotubes by molecular dynamics", *Physica B*, 352, 156-163.
- [B. Vigolo]**, A. Pénicaud, C. Coulon, C. Sauder, R. Pailler, C. Journet, P. Bernier, P. Poulin, Macroscopic fibers and ribbons of oriented carbon nanotubes, *Science*, 290, 1331-1334 (2000).
- [Bandow 1997]** S. Bandow, A. M. Rao, K. A. Williams, A. Thess, R. E. Smalley, P. C. Eklund, Purification of single-wall carbon nanotubes by microfiltration, *J. Phys. Chem. B*, (1997), 101, 8839-8842.
- [Benzair 2008]** A. Benzair, A. Tounsi, A. Besseghier, H. Heireche, N. Moulay, L. Boumia, The thermal effect on vibration of single-walled carbon nanotubes using nonlocal Timoshenko beam theory, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 41 (2008) 225404 (10pp)
- [Bernard 2007]** C. Bernard, Propriétés mécaniques des nanotubes de carbone en tant que nanosondes et leur fonctionnalisation par bio-nanoparticules, thèse de doctorat, l'Université Bordeaux I, (2007).
- [Bonard 1997]** J.M. Bonard, T. Stora, J.P. Salvetat, C. Maier, T. Stöckli, C. Duschl, L. Corro, W.A. Heer, *Châtelain, Advanced Materials*, 9 827 (1997).
- [Bonnot 1993]** A.M. Bonnot, B. Mathis, S. Moulin, *Applied Physics Letters*, 63:1754, (1993).

## Bibliographie

---

**[Bozlar 2009]** M. Bozlar, Modification de surface des nanotubes de carbone par un polymère conducteur électro généré pour la réalisation de nanocomposites multifonctionnels, École Normale Supérieure de Cachan - Paris, 2009.

**[Buchoux 2011]** J. Buchoux; nanotubes de carbone comme sondes en microscopie à force atomique, thèse de doctorat, l'Université Bordeaux I, (2011).

### -C-

**[Chantal]** chantal semaan. thèse de doctorat. l'université de bordeaux 1.2010.

**[Cai 2008]** D. Y.Cai, M.Song, Latex technology as a simple route to improve the thermal conductivity of a carbon nanotube/polymer composite. Carbon 2008, 46 (15), 2107-2112.

**[Canestraro 2006]** C.D. Canestraro, M.C. Schnitzler, A.J.G. Zarbin, M.G.E. daLuz, L.S. Roman, Applied Surface Science, 2006, 252, 5575-5578.

**[Col 2006]** J. N. Coleman, U. Khan, W. J. Blau, Y. K. Gun'ko, Carbon, vol.44, pp.1624–1652, 2006.

**[Com 2005a]** P.Combette, I.Ernoult, Physique des polymères I, Edition Hermann (2005).

### -D-

**[Dalton 2003]** A.B. Dalton, S. Collins, E. Muñoz, J.M. Razal, V.H. Ebron, J.P. Ferraris, J.N. Coleman, B.G. Kim, R.H. Baughman, Super-tough carbon-nanotube fibres, Nature, 423 (2003) 703.

### -E-

**[Enouz 2003]** S. Enouz, étude de nanotubes de carbone dopés à l'azote par Microscopie Electronique en Transmission Haute Résolution et Spectroscopie de Pertes d'Energie, Stage de DEA Matière et Rayonnement, Université de Rennes1, (2003).

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

**[Eringen 1983]** Eringen A C, J Appl Phys, 54 (1983) 4703.

### -G-

**[Gohier 2007]** A. Gohier, Cinétique de Croissance de Nanotube de Carbone Mono-Parois et Multi-Parois Orientés par Procède Plasma, Thèse de Doctorat, l'Université de Nantes (Sciences des Matériaux), 2007.

**[Goj 2004]** F. H. Gojny, M. H. G. Wichmann, U. Köpke, B. Fiedler and K. Schulte, Composites Science and Technology, vol. 64, Issue 15, pp.2363-2371, 2004.

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

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

**[Gu 2008]** H. Gu and T. M. Swager, Adv. Mater, vol. 20, pp. 4433–4437, 2008.

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

### -H-

**[Hafner 1999]** J.H. Hafner, C.L. Cheung, C.M. Lieber, Direct Growth of Single-Walled Carbon Nanotube Scanning Probe Microscopy Tip, Journal of the American Chemical Society, 121 (1999) 9750.

## Bibliographie

---

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

**[Heireche 2008]** H. Heireche, A. Tounsi, A. Benzair, M. Maachou, E.A. Adda Bedia, Sound wave propagation in single-walled carbon nanotubes using nonlocal elasticity, *Physica E* 40 (2008) 2791–2799

**[Heireche 2008]** H. Heireche, A. Tounsi, A. Benzair, *Nanotechnology* 19 (2008) 185703.

**[H. Heireche],** A. Tounsi, A. Benzair, I.Mechab, “Sound wave propagation in single-walled carbon nanotubes with initial axial stress”*Journal of Applied Physics* **104**, 014301(2008).

**[H. Heireche],** A. Tounsi, A. Benzair, M. Maachou, E.A. AddaBedia,”Sound wave propagation in single-walled carbon nanotubes using nonlocal elasticity”*Physica E* **40**, 2791(2008).

**[Hernandez 1998]** E. Hernandez, C. Goze, P. Bernier, A. Rubio. Elastic properties of C and BXCYNZ composite nanotubes. *Phys Rev Lett* 1998;80:4502–5.

**[Houdyp 2006]** P.Houdyp, C.Brechignac, M.Lahmani, Les nanosciences, Nanomatériaux et nanochimie: La collection Échelles, Éditions Belin, (2006), p.687.

**[Hure 2002]** P. Hure, M. Guimon, Les appareils de protection respiratoire: Choix et utilisation. INRS, ED 780, (2002).

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

### -I-

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

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

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

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

### -J-

**[Jiang 2002]** K. Jiang, Q. Li, S. Fan, Spinning continuous carbon nanotube yarns, *Nature*, 419 (2002) 801.

### -K-

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

**[Kau 2001]** H.-H. Kausch, N. Heymans, C. J. G. Plummer, P. Decroly, *Matériaux polymères : propriétés mécaniques et physiques*, Presses polytechniques et universitaires romandes (2001)

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

**[Koo 2006]** J. H. Koo, *Polymer nanocomposites: processing, characterization, and applications*, Editeur: McGraw-Hill, 2006.

## Bibliographie

---

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

**[Kumar 2002]** S. Kumar, T.D. Dang, F.E. Arnold, A.R. Bhattacharyya, B.G. Min, X. Zhang, R.A. Vaia, C. Park, W.W. Adams, R.H. Hauge, R.E. Smalley, S. Ramesh, P.A. Willis, *Synthesis, Structure, and Properties of PBO/SWNT Composites*, *Macromolecules*, 35 (2002) 9039.

### -L-

**[Lassagne 2006]** B. Lassagne, *Transport électronique dans les nanotubes de carbone: étude sous champ magnétique*, thèse de doctorat, l'Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, (2006).

**[Li 2004]** Y.-L. Li, I.A. Kinloch, A.H. Windle, *Direct Spinning of Carbon Nanotube Fibers from Chemical Vapor Deposition Synthesis*, *Science*, 304 (2004) 276.

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

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

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

**[Lu 2007]** Lu P, Lee H P, Lu C and Zhang P Q 2007 *Int. Solids. Struct.* 44 5289

### -M-

**[Marcoux 2002]**, P. Marcoux, *Réactivité et manipulation de nanotubes de carbone monocouches : fonctionnalisation de surface par greffage covalent et mise en oeuvre comme agent structurant*, thèse de doctorat, Université d'Angers, (2002).

### -N-

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

### -O-

**[Ohta 2006]** T. ohta, A. Bostwick, T. Seyller, K. Horn, E. Rotenberg, *Science*, 313 951 (2006).

### -P-

**[P.Houdyp]**, C.Brechignac, M.Lahmani, *Les nanosciences, Nanomatériaux et nanochimie: La collection Échelles*, Éditions Belin, (2006), p.687.

**[Peddieson 2003]** Peddieson J, Buchanan G. G, McNitt R. P. *Int J Engng Sci* 41 (2003), 305.

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

**[PET 2003]** *Compte Rendu de Physique*, vol.4, pp.967–974, 2003.

**[Pop 2004]** V. N. Popov, *Materials Science and Engineering R*, vol.43, pp.61–102, 2004.

**[Pötschke 2002]** P. Pötschke, T.D. Fornes, D.R. Paul, *Polymer*, 2002, 43, 3247-3255.

## Bibliographie

---

### -Q-

**[Q. Wang]**, C.M. Wang, "The constitutive relation and small scale parameter of nonlocal continuum mechanics for modelling carbon nanotubes" *Nanotechnology* **18**, 075702(2007).

### -R-

**[Rak 2001]** E. G. Rakov, *Russ. Chem. Rev.*, vol. 70, pp. 827 – 863, 2001.

**[Ricaud 2008]** M. Ricaud, F. R. D. Lafon, Les nanotubes de carbone : quels risques, quelle prévention?, INRS-Cahiers de notes documentaires ND 2286-210-08, 210, 43 (2008).

### -S-

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

**[Schartel 2005]** B. Schartel, P. Pötschke, U. Knoll, M. Abdel-Goad, *European Polymer Journal*, 2005, 41, 1061-1070.

**[Sloan 1998]** J. Sloan, J. Hammer, M. Zweifka-Sibley, M.L.H. Green, *Chem. Commun.*, 347 (1998).

**[Sluzarenko2006]** N.Sluzarenko, B.Heurtefeu, M.Maughey, C.Zakri, P.Poulin, S.Lecommandoux, Diblock copolymer stabilization of multi-wall carbon nanotubes in organic solvents and their use in composites. *Carbon* 2006, 44 (15), 3207-3212.

**[Stevens2000]** R. Stevens, C. Nguyen, A. Cassell, L. Delzeit, M. Meyyappan, J. Hana, Improved fabrication approach for carbon nanotube probe devices, *Applied Physics Letters*, 77 (2000) 3453.

### -T-

**[Tho 2001]** E. T. Thostenson, Z. Ren, T-W. Chou, *Composites Science and Technology*, vol 61, Issue 13, pp. 1899-1912, 2001.

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

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

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

**[Timoshenko1939]** S. Timoshenko. *Théorie des vibrations*. Librairie polytechnique Ch. Béranger, 1939.

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

### -V-

**[Vigolo 2000]** B. Vigolo, A. Pénicaud, C. Coulon, C. Sauder, R. Pailler, C. Journet, P. Bernier, P. Poulin, Macroscopic fibers and ribbons of oriented carbon nanotubes, *Science*, 290, 1331-1334 (2000).

## Bibliographie

---

### -W-

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

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

### -X-

**[X. Q. He]**, S. Kitipornchai, C. M. Wang and K. M. Liew, Modeling of van der Waals force for infinitesimal deformation of multi-walled carbon nanotubes treated as cylindrical shells, Int. J. Solids Struct., 42 (2005) 6032-6047.

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

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

### -Y-

**[Yam 1995]** T. Yamabe, Synthetic Metals, vol.70, pp.1511-1518, 1995.

### -Z-

**[Zhang 2004]** M. Zhang, K.R. Atkinson, R.H. Baughman, Multifunctional Carbon Nanotube Yarns by Downsizing an Ancient Technology, Science 306 (2004) 1358.

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

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

**[Zhang 2006]** Q. Zhang, S. Rastogi, D. Chen, D. Lippits, P.J. Lemstra, Carbon, 2006, 44, 778-785.

**[Zhao 2003]** Zhao Y, Ma C C, Chen G and Jiang Q 2003 Phys. Rev. Lett. 91 175.