



## **THESE DE DOCTORAT**

Spécialité: Génie Civil

Option: Structures et matériaux

Présentée par: *ZIDOUR MOHAMED*

Sujet de thèse:

### **Etude du comportement mécanique des nanotubes en carbone entourés par une matrice polymère**

Soutenu le 17/12/2012 devant le jury composé de:

E. ADDA BEDIA	<i>Pr</i>	UDL – SBA	Président
K.H. BENRAHOU	<i>Pr</i>	UDL – SBA	Directeur de thèse
A. TOUNSI	<i>Pr</i>	UDL – SBA	Examineur
T. HASSAINE DAOUADJI	<i>MC. A</i>	U – Tiaret	Examineur
K. AMARA	<i>MC. A</i>	CU – Ain Temouchent	Examineur
M. AMEUR	<i>MC. A</i>	ENSET – ORAN	Examineur

*A ma mère, à mon père,  
A tous ceux qui me sont chers..*

*À tous et à toutes.*

## REMERCIEMENTS

*Je remercie mon Dieu pour son aide et sa protection. Merci d'avoir rendu ma vie réjouissante et significative. Je le prie encore pour m'aider à apprendre plus.*

*Les travaux décrits dans ce manuscrit ont été effectués au Laboratoire des matériaux et Hydrologie de l'université Djillali Liabes De Sidi Bel Abbès, un merci plein de respect pour le professeur E. ADDA BEDIA, de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire et pour sa disponibilité le long de la réalisation de ce travail.*

*Je remercie très sincèrement le Professeur K. H. BENRAHOU, d'avoir accepté d'être rapporteur de mon mémoire et pour la confiance qu'il m'a accordé tout au long de ces trois années de thèse.*

*Je remercie infiniment le professeur A. TOUNSI, qui a eu la lourde tâche de diriger cette thèse, pour sa patience et ses encouragements et pour l'intérêt continu porté à mon travail.*

*Je remercie vivement les personnes qui ont fait partie de mon Jury. Leurs suggestions et leurs remarques ont contribué à l'amélioration de la version finale de cette thèse.*

*Je voudrais également remercier tous les membres de l'équipe du laboratoire, de m'avoir fait partager leurs connaissances et leur savoir-faire durant ces trois années de thèse Je remercie également tous les enseignants du Département de Génie Civil (Université Djillali Liabes De Sidi Bel Abbès).*

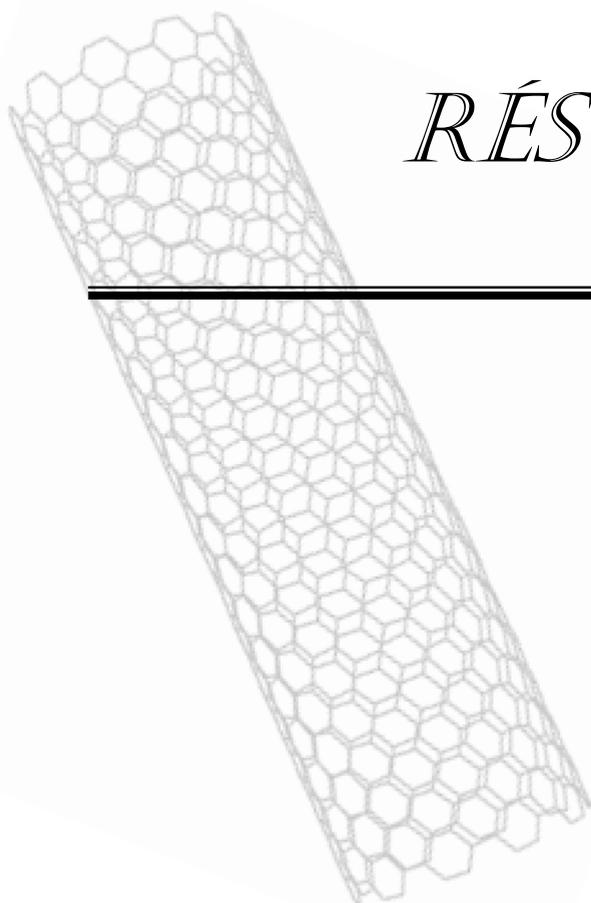
*Au cours de cette thèse j'ai eu l'occasion d'enseigner dans l'université Ibn Khaldoune (tiaret). Je voudrais remercier l'ensemble des enseignants de l'université.*

*Mes remerciements s'adressent également à toutes les autres personnes avec lesquelles j'ai eu le plaisir de collaborer au cours de ces trois ans.*

*Je voudrais remercier ma mère pour son amour et son sacrifice. J'exprime mes profonds remerciements à mon père qui nous protège tout le temps.*

*Grand merci à ma femme pour sa patience et ses encouragements et sans oublier ma belle petite fille djoumana. Je tiens à remercier de tout mon cœur mes frères et mes soeurs pour leurs encouragements, et Grand merci à ma grande famille.*

*Je remercie aussi tous ceux qui ont travaillé de près ou de loin sur mon sujet. Merci à tous et à toutes.*



# *RÉSUMÉ*

---

---

# RÉSUMÉ

---

---

Sur la base de la théorie thermo élastique nonlocal on a développé le modèle élastique nonlocal de la poutre Timoshenko et Euler-Bernoulli pour analyser la vibration libre d'un nanotube de carbone monocouche type zigzag (*SWCNT*) sous l'effet thermique. D'autre part, le modèle élastique nonlocal de la poutre Euler-Bernoulli est utilisé aussi pour étudié l'effet thermique sur la vibration libre d'un nanotube de carbone double couche type zigzag (*DWCNT*) situé dans un milieu élastique. Le nanotube double couche pourraient être imaginée comme un groupe de co-axiales cylindrique emballé en commun par la force d'interaction de van der Waals.

Le module de Young et le module de cisaillement du nanotube (*SWCNT*) et (*DWCNT*) type zigzag sont développés par l'utilisation de l'énergie équivalente. Les résultats obtenus indiquent clairement la dépendance de la fréquence de la vibration avec la variation de la température. L'influence de la chiralité du nanotube de carbone type zigzag, l'effet nonlocal ( $e\theta a$ ), le paramètre du module Winkler ( $k_{win}$ ), le rapport ( $L/d$ ) et le nombre de mode ( $k$ ) sur la fréquence est analysé et discuté.

Cette recherche sera importante pour l'application et l'utilisation du nanotube de carbone type zigzag.

**Mot clé:** nanotube double couche; Vibration; Elasticité nonlocal; chiralité; nanomatériaux.

---

---

# ABSTRACT

---

---

Based on nonlocal theory of thermal elasticity mechanics, a nonlocal elastic Timoshenko and Euler-Bernoulli beam models are developed for free vibration analysis of zigzag single-walled carbon nanotube (*SWCNT*) considering thermal effect. In other hand nonlocal Euler-Bernoulli beam model is used also to investigate the thermal effect on free vibration in zigzag double-walled carbon nanotube (*DWCNT*) embedded in an elastic medium. The winkler-type foundation model is employed to simulate the interaction of the (*DWCNT*) with the surrounding elastic medium. The (*DWCNT*) are considered as two nanotube shells coupled through the van der Waals interaction between them. In the presented study, the Young's modulus and shear modulus for the (*SWCNT*) and (*DWCNT*) zigzag are derived using an energy-equivalent model.

The results obtained indicate the dependence of natural frequencies on the temperature change. Influences of the chirality of zigzag carbon nanotube, nonlocal effects ( $e\theta a$ ), Winkler modulus parameter ( $k_{win}$ ), mode number ( $k$ ) and aspect ratio ( $L/d$ ) on the frequency are analyzed and discussed. These findings are important for the application and the use of zigzag carbon nanotube.

**Keywords:** Double-walled nanotubes; Vibration; Nonlocal elasticity; Chirality; nanomaterial.

---

---

---

---

بالإعتماد على نظرية تارموالاستيك غير محلية قمنا بتطوير نمو،  
غير محلي لرافدة تيموشينكو و أولار برنولي من أجل دراسة بة الحرة  
لنانوتيب من الكربون وحيد الطبقة نوع زيقزاق تحت تأثير درجة الحرارة. من جهة  
ج المطاطي غير المحلي لرافدة أولار برنولي يستعمل ك  
دراسة تأثير درجة الحرارة على ال بة الحرة لنانوتيب من الكربون ثنائي الطبقة  
نوع زيقزاق موجود داخل وسط مطاطي، النانوتيب ثنائي الطبقة يمكن تخيله  
كأنبوب يحتوي أنبوب آخر تربطهما قوة تجا  
معامل يونغ ومعامل القص لنانوتيب أحادي وثنائي الطبقة نوع زيقزاق هي مطورة  
بإستعمال الطاقة المكافئة. النتائج المتحصل عليها تبين الترابط بين تغيير درجة  
تأثير هيكل النانوتيب، معامل الغير محلي، معامل وينكلر  
بات قد تم تحليلها ودراستها. هذا البحث يعتبر مهم  
من أجل تطبيق وإستعمال النانوتيب نوع زيقزاق.

لمات مفتاحية: نانوتيب ثنائي الطبقة، بة، مطاطي غير محلي، هيكل،

---

---

---

---

*TABLE DES MATIÈRES*

---

---

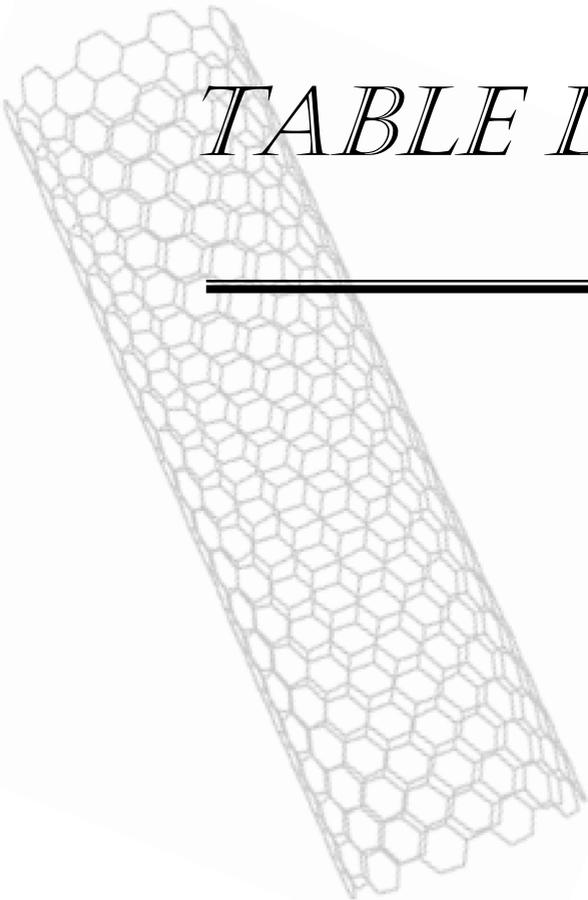


TABLE DES MATIÈRES

<b>Résumé</b> .....	ii
<b>Liste des figures</b> .....	viii
<b>Liste des tableaux</b> .....	xii
<b>Liste des abréviations</b> .....	xiii
<b>Liste des notations</b> .....	xv
<b>Introduction générale</b> .....	01
<b>Chapitre I : Généralités sur les nanotubes de carbone</b>	
I.1 Introduction.....	04
I.2 Carbone.....	04
I.3 Les formes traditionnelles du carbone.....	05
I.3.1 Le graphite.....	05
I.3.2 Le diamant.....	06
I.3.3 Carbones "mal organisés".....	06
I.4 Les nouvelles formes du carbone.....	07
I.4.1 Fullerènes .....	07
I.4.2 Du C 60 aux nanotubes monocouches.....	08
I.4.3 Nanotubes multifeuillets (ou multiparois).....	10
I.4.4 Nanotubes monofeuillets (ou monoparois).....	11
I.5 Synthèse de nanotubes.....	12
I.5.1 Méthode de l'arc électrique.....	12
I.5.2 Méthode d'ablation laser.....	14
I.5.3 Méthode de dépôt chimique en phase vapeur.....	16
I.5.4 Décomposition catalytique (HiPCO).....	19
I.6 Purification des nanotubes.....	20
I.6.1 Les méthodes chimiques.....	21
I.6.2 Les méthodes physiques.....	21
I.6.3 Ouverture des nanotubes.....	22
I.7 Propriétés des nanotubes de carbone.....	23
I.7.1 Propriétés mécaniques.....	24
I.7.2 Propriétés thermiques.....	24
I.7.3 Propriétés optiques.....	25
I.7.4 Propriétés de capillarité .....	25
I.7.5 Propriétés électroniques.....	26
I.8 Défauts des nanotubes de carbone.....	27
I.9 Applications des nanotubes de carbone.....	29
I.9.1 Pointes AFM.....	30
I.9.2 Fibres à base de NTC.....	31
I.10 Risques et préventions.....	32
I.11 Producteurs sur le marché.....	33
I.12 Conclusion .....	34
<b>Chapitre II : Les nanocomposites (polymère-nanotubes de carbone)</b>	
II.1 Introduction.....	35
II.2 Généralités sur la structure des polymères.....	35
II.3 Classification des polymères.....	38
II.3.1 Classification suivant l'origine.....	38

II.3.1.1 Les polymères naturels .....	38
II.3.1.2 Les polymères artificiels.....	38
II.3.1.3 Les polymères synthétiques.....	38
II.3.2 Classification en fonction de l'architecture.....	38
II.3.2,1 Les homopolymères.....	38
II.3.2,2 Les copolymères.....	39
II.3.3 Classification suivant les propriétés.....	39
II.3.3.1 Les polymères métalliques.....	39
II.3.3.2 Les polymères céramiques.....	40
II.3.3.3 Les polymères organiques.....	40
II.3.3.3.1 Les matrices thermoplastiques (TP).....	41
II.3.3.3.2 Les matrices thermodurcissables (TD).....	42
II.3.3.3.3 Elastomères.....	43
II.4. Structures moléculaire des polymères solides.....	44
II.4.1. Structure amorphe et cristallin.....	44
II.4.2. Structure semi-cristalline.....	45
II.5 les nanocomposites et différences avec les composites « classiques ».....	45
II.5.1 Classification des nanocomposites.....	46
II.5.1.1 Les composites à matrice organique.....	46
II.5.1.2 Les composites à matrice métallique.....	47
II.5.1.3 Les composites à matrice céramique.....	47
II.5.2 Propriétés des nanocomposites (polymère/NTC).....	47
II.5.2.1 Propriétés électriques.....	47
II.5.2.2 Conductivité thermiques.....	48
II.5.2.3 Propriétés mécaniques.....	48
II.5.2.4 Comportement au feu.....	48
II.5.2.5 Propriétés optiques et photovoltaïques.....	49
II.5.3 Interface matrice-renfort dans les nanocomposites à matrice polymère.....	49
II.5.4 Techniques de mise en œuvre.....	50
II.5.4.1 Polymérisation in situ.....	50
II.5.4.2 Mélange en solution.....	50
II.5.4.3 Mélange à l'état fondu.....	50
II.5.5 Dispersion des renforts.....	51
II.5.5.1 Utilisation des ultrasons.....	51
II.5.5.2 Dispersion mécanique par tricylindre.....	52
II.5.6 Marché.....	53
II.6 Conclusion.....	55
<b>Chapitre III : Les propriétés mécaniques d'un nanotube mono et multi couche</b>	
III.1 Introduction.....	56
III.2 Le modèle de la mécanique moléculaire.....	57
III.3 Les propriétés mécaniques des nanotubes monocouches (SWCNT's).....	60
III.3.1 module de Young.....	61
III.3.2 Le module de cisaillement.....	66
III.3.3 Coefficient de poisson.....	69
III.4 L'effet de la température sur le module de Young d'un nanotube de carbone monocouche (SWNT).....	70
III.5 Le module de Young d'un nanotube de carbone multicouche (MWNT).....	70
III.6 Conclusions.....	75

***Chapitre IV : L'effet thermique sur la vibration transversale d'un nanotube de carbone monocouche type zigzag.***

IV.1 Introduction: .....	76
IV.2 Vibration transversale d'un nanotube de carbone monocouche sous l'effet thermique: .....	77
IV.3 Le modèle continu nonlocal dans un nanotube de carbone .....	77
IV.4 Le modèle de calcul (Euler-Bernoulli):.....	78
IV.5 Le modèle de calcul (Timoshenko):.....	82
IV.6 Résultats et discussions:.....	84
IV.7 Conclusions: .....	94

***Chapitre V : L'effet thermique sur la vibration transversale d'un nanotube de carbone multicouche type zigzag dans un milieu élastique.***

V.1 Introduction: .....	95
V.2 Vibration transversale d'un nanotube de carbone double couche situé dans un milieu élastique sous l'effet thermique: .....	95
V.3 Les fondations élastiques. ....	96
V.4 Le modèle de calcul (Euler-Bernoulli): .....	97
V.5 Résultats et discussions:.....	102
V.6 Conclusions.....	109
<b>Conclusion générale</b> .....	<b>110</b>
<b>Bibliographie</b> .....	<b>112</b>

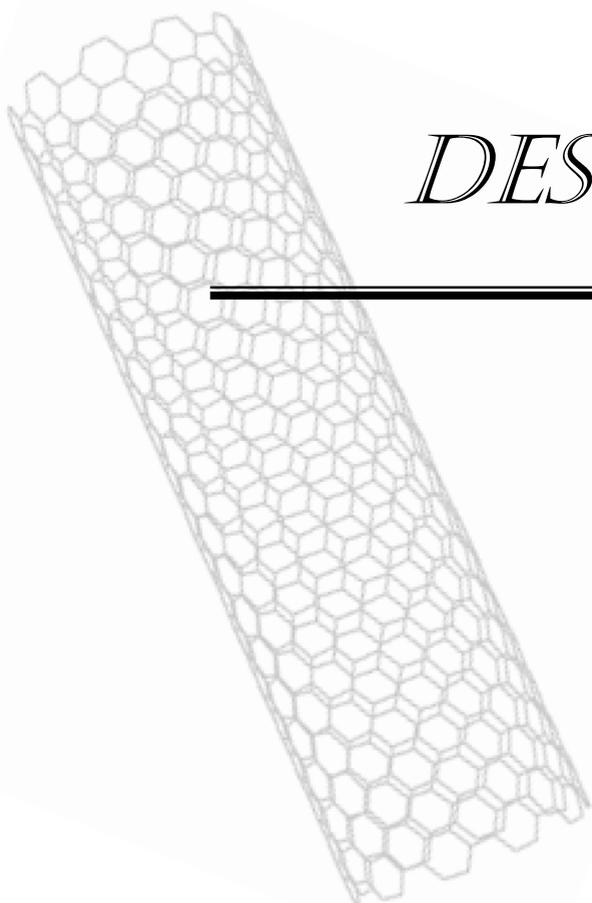
---

---

*LISTE  
DES FIGURES*

---

---



## LISTE DES FIGURES

Figure. I.1:	Structure du graphite hexagonal.....	05
Figure. I.2:	Structure du diamant .....	06
Figure. I.3:	Du C60 au C80: les atomes ajoutés au C60 pour obtenir le C70 et le C80 sont représentés en rouge .....	07
Figure. I.4:	Image TEM de l'extrémité d'un nanotube multicouche.....	09
Figure. I.5:	Nanotubes de carbone multi-feuillets observés en microscopie électronique en transmission .....	10
Figure. I.6:	à gauche: Représentation graphique d'un MWNT et à droite: image de microscope électronique à transmission de plusieurs MWNT.....	10
Figure. I.7:	Structures possibles des MWNT. Gauche: type poupée russe. Droite : type rouleau de Parchemin .....	11
Figure. I.8:	Un nanotube monocouche fermé par deux demi fullerènes.....	11
Figure. I.9:	à gauche: Représentation graphique d'un SWNT et à droite: image de microscope électronique à transmission de plusieurs SWNT .....	11
Figure. I.10:	à gauche : Schéma d'un cristal de 7 nanotubes . A droite: Image MET de faisceaux de nanotubes monocouches (collerette brute produite par arc électrique). .....	12
Figure. I.11:	Schéma d'un réacteur de synthèse de nanotubes de carbone par la méthode de l'arc électrique.....	13
Figure. I.12:	Schéma de l'appareillage d'ablation laser.....	14
Figure. I.13:	Réacteur de synthèse laser continu CO <sub>2</sub> de l'ONERA.....	15
Figure. I.14:	Schéma d'un réacteur CVD pour la croissance des NTC.....	17
Figure. I.15:	Nanotubes synthétisés par CVD : a. MWNT désorientés b. SWNT orientés verticalement par soutien mutuel.....	17
Figure. I.16:	Schéma du dispositif expérimental utilisé pour la croissance des SWNT et des nanotubes biparois par HFCVD avec un suivi optique in situ.....	18
Figure. I.17:	à gauche : Schéma du Production de nanotubes par méthode HiPCo. A droite: Image TEM de nanotubes HiPCO.....	20
Figure. I.18:	a. Fe encapsulé dans un MWNT b. C82 encapsulé dans un SWNT.....	26
Figure. I.19:	Propriétés électroniques des nanotubes de carbone monocouches en fonction de leurs indices de chiralité (n, m).....	27
Figure. I.20:	Influence du type de cycle sur la courbure de la surface.....	28
Figure. I.21:	Image MET des extrémités de deux nanotubes multicouches. On a indiqué quelques-uns des cycles non hexagonaux : (P) indique un pentagone et (H) un heptagone. (Image : Annick Loiseau, Jean-Michel Benoît).....	28
Figure. I.22:	Introduction d'une paire pentagone-heptagone provoquant une variation de diamètre et de chiralité : a- de (11,0) à (12,0) ; b- de (9,0) à (12,0).....	28
Figure. I.23:	Défauts pentagonaux et heptagonaux se traduisant par des jonctions.....	29
Figure. I.24:	Image MET d'un échantillon de nanotubes (collerette brute produite par arc électrique). On peut distinguer, en plus des SWNTs, des particules de catalyseur et deux formes de carbone amorphe.....	29
Figure. I.25:	NTC à l'extrémité d'une pointe.....	31
Figure. I.26:	a. Fibres composites à base de SWNT b. (A~C) Fibres et tresses à partir de MWNT.....	32

Figure. II.1:	Les liaisons entre les atomes dans les polymères.....	36
Figure. II.2:	Application des résines époxy.....	43
Figure. II.3:	a) Schématisation de la structure type d'une pelote statistique b) Schématisation du repliement des chaînes dans un monocristal.....	45
Figure. II.4:	Structure d'un polymère semi-cristallin.....	45
Figure. II.5:	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.....	51
Figure. II.6:	a) Tricylindre Exakt 80E (Source : Exakt Vertriebs GmbH, Allemagne). b) Schéma du circuit d'un fluide dispersé par tricylindre (Source : IPAT, TUBraunschweig, Allemagne).....	52
Figure. II.7:	Production mondiale (en tonnes) de nanocomposites polymères.....	54
Figure. II.8:	Production mondiale (montant en millions de dollars) de nanocomposites polymères.....	54
Figure. III.1:	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 $\vec{a}_2$ .....	57
Figure. III.2:	Nanotubes de carbone monofeuillets, a) nanotube chiral (6,4), b) nanotube non chiral, de type zigzag (10,0), c) nanotube non chiral, de type armchair (10,10). Les tubes sont représentés à l'échelle et ont pour diamètres respectifs 0.68 nm, 0.78 nm et 1.36 nm.....	58
Figure. III.3:	Exemples d'hélices dessinées à la surface des nanotubes.....	59
Figure. III.4:	L'énergie due à des interactions liées (c-c) et non-liées (van der Waals)..	60
Figure. III.5:	Schéma représente: (a) un nanotube armchair et (b) un nanotube zigzag.....	61
Figure. III.6:	Schéma d'un nanotube de carbone type armchair: (a) hexagonale (b) distribution de la Force en liaison.....	61
Figure. III.7:	Schéma d'un nanotube de carbone type zigzag (n, 0): (a) l' hexagonale (b) répartition de la force en liaison.....	65
Figure. III.8:	Schéma présente la distribution des forces d'un nanotube type armchair	66
Figure. III.9:	Schéma présente la distribution des forces d'un nanotube type zigzag....	69
Figure. III.10:	La variation du module de Young d'un nanotube type armchair et zigzag en fonction de sa chiralité.....	71
Figure. III.11:	La variation du module de cisaillement d'un nanotube type armchair et zigzag en fonction de sa chiralité.....	71
Figure. III.12:	La variation de coefficient de poisson d'un nanotube de carbone type armchair et zigzag en fonction de sa chiralité.....	72
Figure. III.13:	La variation du module de Young des nanotubes de carbone mono et double couches de type zigzag en fonction du nombre de maille n.....	73
Figure. III.14:	La variation du module de Young des nanotubes de carbone mono et double couches de type armchair en fonction du nombre de maille n.....	73
Figure. III.15:	Variation du module de Young en fonction de nombre de maille (n) de carbone monocouche type armchair pour différentes valeurs de la température ( T).....	74
Figure. III.16:	Variation du module de Young en fonction de nombre de maille (n) de carbone monocouche type zigzag pour différentes valeurs de la température ( T).....	74
Figure IV.1:	Vibration transversale d'une poutre.....	77
Figure IV.2:	Une poutre soumis à un chargement thermique.....	78
Figure IV.3:	Un petit élément de la poutre.....	78

<i>Figure IV.4:</i>	<i>La relation entre le rapport des fréquences (<math>\chi_N</math>), la chiralité (<math>n</math>) et le nombre de mode (<math>N</math>) dans le cas de basse température et (<math>\theta = 40K, L/d = 40</math>).....</i>	<i>86</i>
<i>Figure IV.5:</i>	<i>La relation entre le rapport des fréquences (<math>\chi_N</math>), la chiralité (<math>n</math>) et le nombre de mode (<math>N</math>) dans le cas de haute température et (<math>\theta = 40K, L/d = 40</math>).....</i>	<i>86</i>
<i>Figure IV.6:</i>	<i>La relation entre le rapport des fréquences (<math>\chi_N</math>), la chiralité (<math>n</math>) et le rapport (<math>L/d</math>) dans le cas de basse température et (<math>\theta = 40K, N = 1</math>).....</i>	<i>87</i>
<i>Figure IV.7:</i>	<i>La relation entre le rapport des fréquences (<math>\chi_N</math>), la chiralité (<math>n</math>) et le rapport (<math>L/d</math>) dans le cas de haute température et (<math>\theta = 40K, N = 1</math>).....</i>	<i>87</i>
<i>Figure IV.8:</i>	<i>L'effet thermique sur la fréquence de vibration pour différent nanotube de carbone monocouche type zigzag dans le cas de basse température et (<math>L/d = 40K, N = 1</math>).....</i>	<i>89</i>
<i>Figure IV.9:</i>	<i>L'effet thermique sur la fréquence de vibration pour différent nanotube de carbone monocouche type zigzag dans le cas de haute température et (<math>L/d = 40K, N = 1</math>).....</i>	<i>89</i>
<i>Figure IV.10:</i>	<i>La relation entre le rapport des fréquences (<math>\chi_{th}</math>), la chiralité (<math>n</math>) et le nombre de mode (<math>N</math>) dans le cas de basse température et (<math>\theta = 40K, L/d = 40</math>).....</i>	<i>90</i>
<i>Figure IV.11:</i>	<i>La relation entre le rapport des fréquences (<math>\chi_{th}</math>), la chiralité (<math>n</math>) et le nombre de mode (<math>N</math>) dans le cas de haute température et (<math>\theta = 40K, L/d = 40</math>).....</i>	<i>91</i>
<i>Figure IV.12:</i>	<i>La relation entre le rapport des fréquences (<math>\chi_{th}</math>), la chiralité (<math>n</math>) et le rapport (<math>L/d</math>) dans le cas de basse température et (<math>\theta = 40K, N = 1</math>).....</i>	<i>91</i>
<i>Figure IV.13:</i>	<i>La relation entre le rapport des fréquences (<math>\chi_{th}</math>), la chiralité (<math>n</math>) et le rapport (<math>L/d</math>) dans le cas de haute température et (<math>\theta = 40K, N = 1</math>).....</i>	<i>92</i>
<i>Figure V.1:</i>	<i>Vibration transversale d'une poutre située dans un milieu élastique.....</i>	<i>95</i>
<i>Figure V.2:</i>	<i>Une poutre repose sur une fondation élastique (Winkler-Pasternak).....</i>	<i>96</i>
<i>Figure V.3:</i>	<i>Une poutre soumis à un chargement thermique et deux charges réparties.....</i>	<i>97</i>
<i>Figure V.4:</i>	<i>Un petit élément de la poutre.....</i>	<i>97</i>
<i>Figure V.5:</i>	<i>L'effet du module Winkler sur le rapport de fréquences (<math>\chi_N</math>) dans le cas de basse température pour différent coefficient de petite échelle (<math>e0a</math>) avec (<math>L/d = 40, \theta = 0K</math> et <math>k = 6</math>).....</i>	<i>103</i>
<i>Figure V.6:</i>	<i>L'effet du module Winkler sur le rapport de fréquences (<math>\chi_N</math>) dans le cas de haute température pour différent coefficient de petite échelle (<math>e0a</math>) avec (<math>L/d = 40, \theta = 0K</math> et <math>k = 6</math>).....</i>	<i>104</i>
<i>Figure V.7:</i>	<i>L'effet du module Winkler sur le rapport de fréquences (<math>\chi_N</math>) pour différent nombre de mode (<math>N</math>) dans le cas de basse température et (<math>\theta = 0K, L/d = 40</math> et <math>e0a = 2nm</math>).....</i>	<i>104</i>
<i>Figure V.8:</i>	<i>L'effet du module Winkler sur le rapport de fréquences (<math>\chi_N</math>) pour différent nombre de mode (<math>N</math>) dans le cas de haute température et (<math>\theta = 0K, L/d = 40</math> et <math>e0a = 2nm</math>).....</i>	<i>105</i>

<i>Figure V.9:</i>	<i>La relation entre le rapport des fréquences (<math>\chi_N</math>), la chiralité (<math>n</math>) et le module Winkler dans le cas de basse température avec (<math>\theta = 0K, L/d = 40, k = 6</math> et <math>e_0a = 2nm</math>).....</i>	<i>105</i>
<i>Figure V.10:</i>	<i>La relation entre le rapport des fréquences (<math>\chi_N</math>), la chiralité (<math>n</math>) et le module Winkler dans le cas de haute température avec (<math>\theta = 0K, L/d = 40, k = 6</math> et <math>e_0a = 2nm</math>).....</i>	<i>106</i>
<i>Figure V.11:</i>	<i>La relation entre le rapport des fréquences (<math>\chi_N</math>), le module Winkler et le rapport (<math>L/d</math>) dans le cas de basse température avec (<math>\theta = 0K, k = 6</math> et <math>e_0a = 2nm</math>).....</i>	<i>107</i>
<i>Figure V.12:</i>	<i>La relation entre le rapport des fréquences (<math>\chi_N</math>), le module Winkler et le rapport (<math>L/d</math>) dans le cas de haute température avec (<math>\theta = 0K, k = 6</math> et <math>e_0a = 2nm</math>).....</i>	<i>107</i>
<i>Figure V.13:</i>	<i>L'effet thermique sur la fréquence de vibration pour différent module Winkler dans le cas de basse température et (<math>L/d = 40K, N = 6</math> et <math>e_0a = 2nm</math>).....</i>	<i>108</i>
<i>Figure V.14:</i>	<i>L'effet thermique sur la fréquence de vibration pour différent module Winkler dans le cas de haute température et (<math>L/d = 40K, N = 6</math> et <math>e_0a = 2nm</math>).....</i>	<i>109</i>

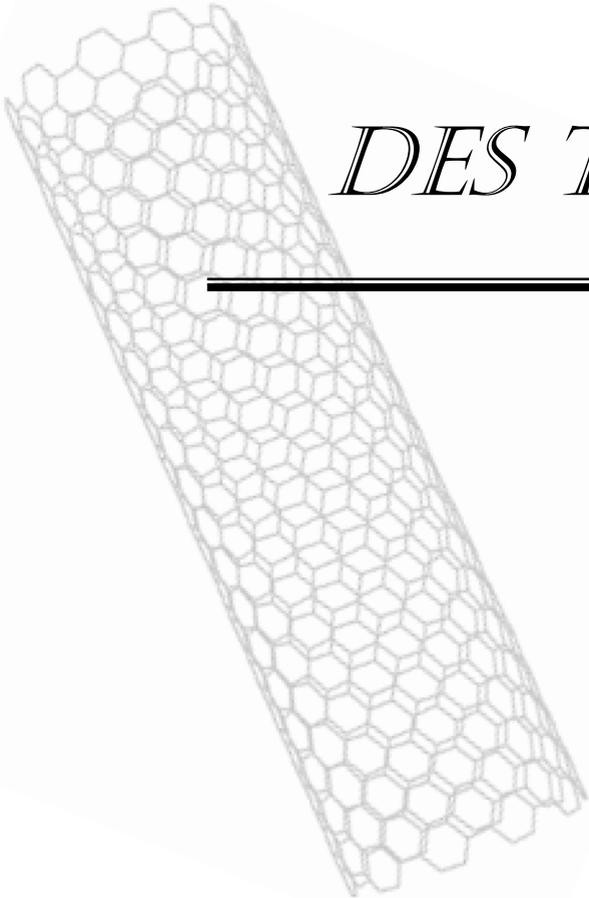
---

---

*LISTE  
DES TABLEAUX*

---

---



---



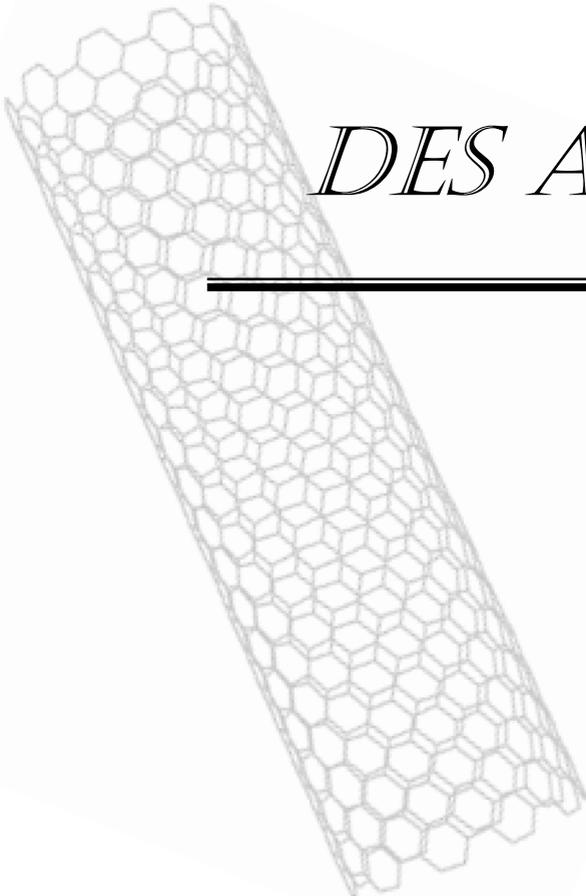
---

## LISTE DES TABLEAUX

<i>Tableau I.1: Des résultats de la synthèse de nanotubes de carbone réalisées par CVD.</i>	19
<i>Tableau II.1: Structures chimiques de quelques polymères .....</i>	37
<i>Tableau II.2: les composites à matrice métallique .....</i>	40
<i>Tableau II.3: Caractéristiques moyennes des matrices thermoplastiques (TP).....</i>	41
<i>Tableau II.4: Caractéristiques moyennes des matrices thermodurcissables (TD) .....</i>	43
<i>Tableau II.5: Avantages et inconvénients de l'ajout de nanoparticules aux polymères.....</i>	46
<i>Tableau IV.1: Les valeurs du rapport des fréquences (<math>\chi_{th}</math>) de nanotubes de carbone monocouche type zigzag pour différentes températures et rapport (L/d), (<math>e_0a = 0.116nm</math>).....</i>	93
<i>Tableau IV.2: Les valeurs du rapport des fréquences (<math>\chi_N</math>) de nanotubes de carbone monocouche type zigzag pour différents rapport (L/d), (<math>\theta = 40K, e_0a = 0.116nm</math>) sous la base du modèle non local Timoshenko (STB) et Euler Bernoulli (SEB).....</i>	94



*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>CMAI:</i>	<i>Composite à matrice aluminium.</i>
<i>CMM :</i>	<i>Composite à matrice métallique.</i>
<i>CMMg:</i>	<i>Composite à matrice magnésium.</i>
<i>CMTi :</i>	<i>Composite à matrice titane.</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>DQM</i>	<i>la méthode différentielle quadratique.</i>
<i>DWCNT</i>	<i>Dable Wall Carbone NanoTube.</i>
<i>HiPCo:</i>	<i>High Pressure dismutation of CO.</i>
<i>HFCVD:</i>	<i>Hot Filament Chemical Vapor Deposition.</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>MWCNT:</i>	<i>Multi Wall Carbone NanoTube.</i>
<i>Nd-YAG:</i>	<i>Un laser employé dans la méthode de l'ablation laser.</i>
<i>NTC:</i>	<i>Carbone NanoTube.</i>
<i>OLEDs:</i>	<i>D'éclairage à diodes électroluminescentes organiques.</i>
<i>ONERA:</i>	<i>Laboratoire d'Etudes des Microstructures, Châtillon.</i>
<i>PA:</i>	<i>Polyamide.</i>
<i>PAI:</i>	<i>Polyamide-imide.</i>
<i>PAN :</i>	<i>Polyacrylonitrile.</i>
<i>PBT:</i>	<i>Butylénique.</i>
<i>PC:</i>	<i>Polycarbonate.</i>
<i>PCS :</i>	<i>Polycarbosilane.</i>
<i>PE :</i>	<i>Polyéthylène.</i>
<i>PEI:</i>	<i>Polyéther-imide.</i>

<i>PEEK:</i>	<i>Polyéther-éther-cétone.</i>
<i>PES:</i>	<i>Polyéther-sulfone.</i>
<i>PET:</i>	<i>Polytéréphtalate éthylénique.</i>
<i>PMMA:</i>	<i>Le polyméthacrylate de méthyle.</i>
<i>POE:</i>	<i>Le polyoxyde d'éthylène.</i>
<i>POM:</i>	<i>Polyoxyméthylène.</i>
<i>PP:</i>	<i>Polypropylène.</i>
<i>PP/PP-g-AM</i>	<i>(polypropylène greffé anhydride maléique)/argile.</i>
<i>PPS:</i>	<i>Phénylène.</i>
<i>PS:</i>	<i>Le polystyrene.</i>
<i>PSU:</i>	<i>Polysulfurés.</i>
<i>PTCS:</i>	<i>Polytitanocarbosilane.</i>
<i>PTFE:</i>	<i>Le polytétrafluoroéthylène.</i>
<i>PUR:</i>	<i>Polyuréthane.</i>
<i>PVC:</i>	<i>Le polychlorure de vinyle.</i>
<i>SEB:</i>	<i>Single Euler Bernoulli beam.</i>
<i>STB:</i>	<i>Single Timoshenko beam.</i>
<i>STM:</i>	<i>Microscopie à effet tunnel.</i>
<i>SWCNT:</i>	<i>SingleWall Carbone NanoTube.</i>
<i>TD:</i>	<i>Thermodurcissable.</i>
<i>TEM</i>	<i>Microscopie électronique de transmission.</i>
<i>TP:</i>	<i>Thermoplastique.</i>

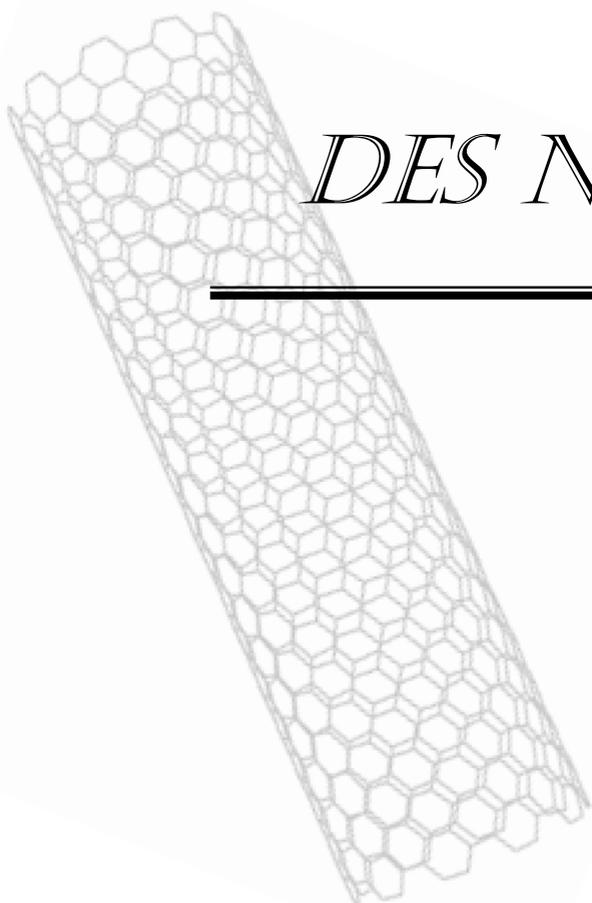
---

---

*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>
$a$ et $b$	<i>Type de liaison carbone-carbone.</i>
$\theta$	<i>Les l'angles d'un hexagone.</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>
$dR_i$	<i>L'allongement de la liaison <math>i</math>.</i>
$d$ et $d'$	<i>La variation d'angles <math>\theta</math> et <math>\theta'</math>.</i>
$da, db$	<i>L'allongement de la liaison <math>a</math> et <math>b</math>.</i>
$d_{in}$	<i>Le diamètre du nanotube interne.</i>
$E_a$	<i>Le module de Young du nanotube type armchair.</i>
$E_z$	<i>Le module de Young du nanotube type zigzag.</i>
$E_g$	<i>Le module de Young du graphite.</i>
$E_N$	<i>Le module de Young du nanotube.</i>
$E_N^0$	<i>Le module de Young du nanotube dans un environnement déterminé.</i>
$E_{MWNT}$	<i>Le module de Young du nanotube multicouche.</i>
$E_{SWNT}$	<i>Le module de Young du nanotube monocouche.</i>
$e_0$	<i>Une constante appropriée à chaque matériel.</i>
$e_0a$	<i>Le rapport de petite échelle.</i>
$F$	<i>Force de traction.</i>
$f(x)$	<i>Une charge répartie appliquée par le milieu élastique.</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>
$K$	<i>Constante d'allongement de la liaison.</i>

---



---

$k_{win}$	<i>Le module d'élasticité du ressort.</i>
$k_{win}^0$	<i>Le module d'élasticité du ressort dans le cas de la température de référence d'environnement.</i>
$k$	<i>Le nombre de mode.</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>
$\bar{N}$	<i>Le nombre de couche.</i>
$N'$	<i>Le nombre des hexagonales le long de la direction axiale du nanotube.</i>
$N$	<i>Charge thermique.</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>
$U_\rho$	<i>Energies associées aux liaisons allongées.</i>
$U_\theta$	<i>Energies associées à la variation des angles.</i>
$U_\tau$	<i>Energies associées aux torsions.</i>
$U_w$	<i>Energies associées aux inversions.</i>
$U_{vdw}$	<i>L'énergie due à l'interaction non-liée de van der Waals.</i>
$u_i$	<i>Le vecteur de déplacement.</i>
$V$	<i>La force de cisaillement.</i>
$\bar{W}_1$	<i>L'amplitude de déflexions des tubes intérieurs.</i>
$\bar{W}_2$	<i>L'amplitude de déflexions des tubes externes.</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>
$\beta$	<i>Le coefficient correcteur de cisaillement.</i>
$\varepsilon$	<i>La déformation axiale d'un nanotube de carbone.</i>

---



---

$\varepsilon'$	<i>La déformation circonférentielle d'un nanotube de carbone.</i>
	<i>L'angle de torsion entre le plan b-b et plan a-b d'un hexagone.</i>
$\gamma$	<i>La déformation tangentielle.</i>
$\nu$	<i>Le coefficient de poisson.</i>
$\theta$	<i>La variation de la température.</i>
$\bar{\theta}$	<i>L'angle chiral.</i>
$\rho$	<i>La masse volumique.</i>
$\sigma$	<i>La contrainte axiale.</i>
$\sigma_{ij}$ et $\varepsilon_{ij}$	<i>Les tenseurs des contraintes et déformations.</i>
$\tau$	<i>Contrainte tangentielle.</i>
$\omega_1, \omega_2, \omega_3$	<i>La vitesse de rotation des rouleaux.</i>
$\omega_{NE}$	<i>La fréquence d'un nanotube de carbone monocouche basées sur le modèle nonlocal d'Euler-Bernoulli.</i>
$\omega_{LE}$	<i>La fréquence d'un nanotube de carbone monocouche basées sur le modèle local d'Euler-Bernoulli.</i>
$\omega_{NE}^0$	<i>La fréquence d'un nanotube de carbone monocouche basée sur le modèle nonlocal d'Euler-Bernoulli sans effet thermique.</i>
$\omega_{NT}$	<i>La fréquence d'un nanotube de carbone monocouche basée sur le modèle nonlocal de Timoshenko.</i>
$\omega_{LT}$	<i>La fréquence d'un nanotube de carbone monocouche basée sur le modèle local de Timoshenko.</i>
$\omega_{NT}^0$	<i>La fréquence d'un nanotube de carbone monocouche basée sur le modèle nonlocal de Timoshenko sans effet thermique.</i>
$\psi$	<i>L'angle de rotation de la section d'une poutre.</i>

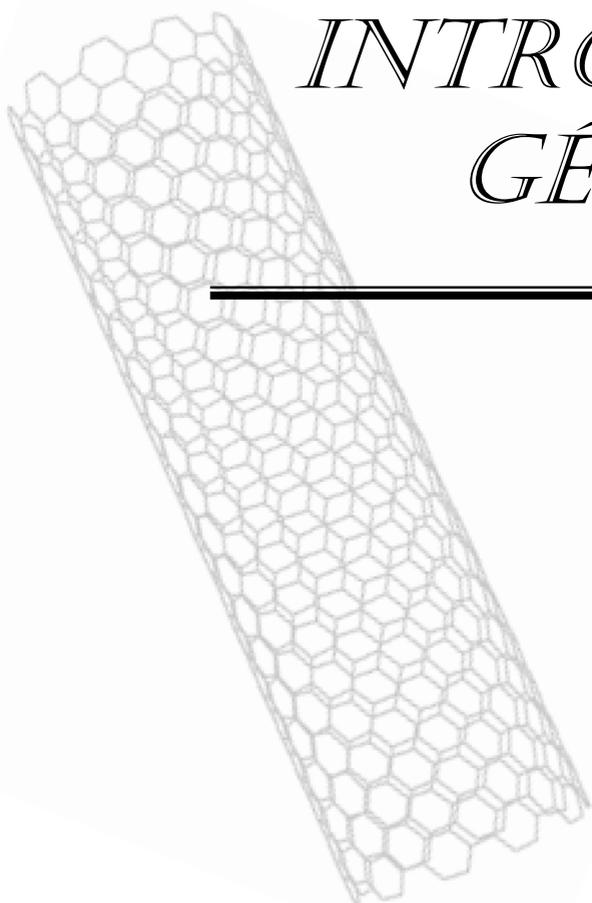
---

---

*INTRODUCTION  
GÉNÉRALE*

---

---



## *INTRODUCTION GÉNÉRALE*

Un monde nouveau est en train de naître, un monde qui nous promet des produits plus petits, plus légers, un monde 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. Ce monde, c'est le nanomonde, c'est-à-dire le monde des nanosciences et des nanotechnologies. Ce monde, qui est apparu il y a une vingtaine d'années grâce au développement des techniques de manipulation et de caractérisation, permet d'apporter de nouvelles solutions aux problèmes rencontrés. Pour autant ces nanosciences, présentées parfois comme la solution miracle, restent difficiles à transposer au monde « réel » c'est-à-dire hors des conditions expérimentales des laboratoires. Ainsi, les premiers produits manufacturés utilisant les nanotechnologies n'ont pas bouleversé le monde mais ont plutôt apporté des améliorations aux produits qui existaient alors.

Parmi tous les objets nanométriques, les nanotubes de carbone sont assurément les objets qui ont le plus suscité l'attention des médias par leurs fantastiques propriétés, mais ils ont aussi été le symbole des possibles dangers des nanotechnologies. Pour utiliser leurs formidables propriétés, les chercheurs se sont vite aperçus qu'il était absolument nécessaire de séparer les nanotubes les uns des autres et si possible de les aligner.

Ce nouveau domaine de recherche, transversal à de nombreuses disciplines scientifiques (biologie, physique, chimie...), annonce l'avènement d'une nouvelle révolution industrielle. L'élaboration de structures, dispositifs ou de systèmes à l'échelle nanométrique possède l'avantage de réduire la consommation d'énergie et de matière, que ce soit pour leur fabrication, ou pour leur fonctionnement. Au coeur de l'intense recherche qui a lieu sur les nano-structures, les matériaux carbonés occupent une place privilégiée. Avant 1985, on ne connaissait que deux phases cristallines du carbone : le diamant et le graphite. Une nouvelle phase fut mise en évidence à cette date, conséquence des recherches menées par Kroto et Smalley [Kroto 1985]: il s'agit de la famille des fullerènes. Cette nouvelle forme allotropique, qui se présente sous la forme d'une cage de carbone, suscita rapidement un grand intérêt de la part de la communauté scientifique. C'est en 1991 que S. Iijima [Iijima 1991] observe pour la première fois dans un sous produit de synthèse de ces fullerènes, des structures tubulaires. Ces tubes, entièrement composés de carbone, sont appelés nanotubes, en référence à leur diamètre qui ne mesure que quelques nanomètres, les (NTC) présentent en effet des propriétés mécaniques exceptionnelles. Néanmoins des problèmes liés à leur manipulation, organisation et mise en forme.

Depuis une trentaine d'années est apparue une nouvelle famille de matériaux à base de nanoparticules, appelée nanocomposites. L'utilisation de ces matériaux qui intéresse tout particulièrement les chercheurs et les industriels apporte de nombreux avantages en terme de propriétés des matériaux. En effet, le but de leur fabrication est de profiter des bonnes propriétés de différents matériaux afin d'en former un qui sera mieux adapté à certaines applications.

Les propriétés des nanocomposites dépendent de la concentration et de l'état de dispersion des nanocharges dans la matrice. Par exemple la mesure de l'état de dispersion des nanotubes de carbone dans la matrice polymère est un autre enjeu majeur pour l'avenir des nanocomposites. Il n'existe aujourd'hui aucune méthode directe permettant de déterminer l'état de dispersion des nanotubes dans la matrice. Certes, les microscopes électroniques actuels permettent d'avoir des vues très précises des nanocomposites. Du fait de leur légèreté, propriétés élastiques, thermiques ou encore la facilité de mise en oeuvre, les polymères ont été utilisés dans les nanocomposites comme matrice.

L'analyse des vibrations linéaires ou non linéaires est une thématique actuelle importante, tant d'un point de vue académique qu'industrielle et qui touche de nombreux domaines, tels que l'aéronautique, le génie civil, les transports, l'acoustique musicale ou encore le génie nucléaire. Pour ces vibrations, la gamme de techniques ou de logiciels dédiés à l'étude expérimentale ou numérique est très large et permet de traiter un grand nombre de problèmes de structures. La vibration et la stabilité des structures situées dans les fondations élastiques ont été largement adoptée par plusieurs recherches pour modéliser divers problèmes constructifs pendant les décennies passées. Actuellement, pour décrire les interactions dans les matériaux composites entre le renfort et la matrice, les scientifiques ont proposé de divers genres de modèles de base. Le modèle le plus simple concernant la base élastique est le modèle de Winkler, qui considère la base comme une série de ressorts séparés sans effets d'accouplement. Ceci a été amélioré plus tard par Pasternak qui a tenu compte des interactions entre les ressorts séparés dans le modèle de Winkler en présentant un nouveau paramètre dépendant.

Le but de ce travail est d'analyser la vibration libre d'un nanotube de carbone monocouche type zigzag (*SWCNT*) sous l'effet thermique, pour cela on a développé le modèle élastique nonlocal de la poutre Euler-Bernoulli et Timoshenko sur la base de la théorie thermo élastique nonlocal. De plus, on a développé le modèle élastique nonlocal de la poutre Euler-Bernoulli pour analyser la vibration libre d'un nanotube double couche type zigzag (*DWCNT*) entourer par une matrice polymère (fondation de type Winkler). Dans le présent travail, le module de Young et le module de cisaillement du nanotube type zigzag sont développés par l'utilisation de l'énergie

équivalente. Différents paramètres qui influent sur les vibrations ont été utilisés comme le rapport de petite échelle ( $e_0a$ ), le rapport ( $L/d$ ), le nombre de mode ( $k$ ), le coefficient de Winkler et la chiralité du nanotube ( $n$ ).

Ce travail est composé de cinq chapitres: Dans le premier chapitre, nous décrivons les différents types de nanotubes de carbone en détaillant leurs propriétés et les différentes techniques de synthèse tel que la méthode d'ablation laser, l'arc électrique, dépôt chimique en phase vapeur et la méthode dite (*HiPCo*), en nous attachant à exposer les avantages et les inconvénients de chacun d'entre eux. De nombreuses applications seront ensuite présentées. Enfin, nous donnerons les Défauts des nanotubes de carbone et nous nous intéressons à leurs applications et leurs risques.

Le second chapitre présentera les différents types de matrices existants ainsi leur classification et propriétés. Plus particulièrement on s'intéressera aux nanocomposites à matrice polymère et à renforts de (*NTC*). Ensuite, nous traitons particulièrement la dispersion des renforts dans la matrice polymère et la production mondiale des nanocomposites à base (*polymère / NTC*).

Les propriétés mécaniques d'un nanotube de carbone monocouche (*SWCNT*) fait l'objet du troisième chapitre. Un modèle équivalent en énergie est utilisé pour déterminer le module de Young, le module de cisaillement et le coefficient de poisson par l'égalité de l'énergie potentielle totale et l'énergie de déformation.

Dans le quatrième chapitre, nous présenterons l'effet thermique sur la vibration transversale d'un nanotube de carbone monocouche type zigzag, on commence par le développement du modèle élastique nonlocal de la poutre Euler-Bernoulli et Timoshenko. En suite nous utilisons différents paramètres peuvent influencer la vibration.

Le dernier chapitre sera consacré à l'analyse de la vibration d'un nanotube de carbone double couche situé dans un milieu élastique nous nous intéresserons à l'effet de la fondation de type Winkler. Enfin nous interpréterons les résultats obtenus.

# CHAPITRE

01

---

## *Généralités sur les nanotubes de carbone.*



## I.1 Introduction:

Depuis leur découverte, les nanotubes de carbone font l'objet d'un grand intérêt de la part de la communauté scientifique, notamment du fait de leurs propriétés physiques remarquables. Ce premier chapitre, est consacré à une présentation générale des nanotubes de carbone. Nous commencerons par décrire Les formes traditionnelles du carbone tel que le graphite, le diamant et les Carbones "mal organisés" ainsi que Les nouvelles formes du carbone comme le fullerène, les nanotubes multifeuillets et monofeuillets. En second lieu nous nous focalisons sur les procédés de synthèse les plus répandus tel que la méthode d'ablation laser, l'arc électrique, dépôt chimique en phase vapeur et la méthode dite (*HiPCo*), en nous attachant à exposer les avantages et les inconvénients de chacun d'entre eux. Après avoir présenter leurs propriétés mécaniques, thermiques, optiques et électroniques, nous donnerons les Défauts des nanotubes de carbone. Enfin, nous s'intéressons à leurs applications et leurs risques.

## I.2 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.3 Les formes traditionnelles du carbone:

### I.3.1 Le graphite:

Le graphite, état le plus stable des composés carbonés, qui est un matériau lamellaire noir et friable, il est notamment utilisé depuis des siècles pour l'écriture. La forme cristalline stable est constituée d'un empilement de plans de graphènes selon la séquence (ABAB), (chaque plan étant décalé d'une longueur de liaison par rapport au plan précédent). La distance entre ces plans d'hexagones est plus élevée: (0,34nm). Cette structure particulière fait du graphite un matériau anisotrope. [Marcoux 2002]

Chaque graphène est organisés en hexagone, structure dite en nid d'abeilles. Les atomes de carbone sont situés aux sommets des hexagones et chacun d'entre eux est relié à trois autres atomes, c'est une hybridation de type ( $sp^2$ ). Les liaisons inter-atomes sont fortes et de distance (0,142nm). Au contraire, les liaisons entre atomes de plans voisins sont plus faibles car Ces plans n'interagissent entre eux que par des forces van der Waals. Comme ces forces sont relativement faibles, les plans graphènes peuvent glisser les uns sur les autres, ce qui explique ses propriétés lubrifiantes.

L'autre forme cristalline possible du graphite est le graphite rhomboédrique, phase métastable du graphite hexagonal. [Buchoux 2011] [Izard 2004]

Le graphite peut être disponible naturellement ou synthétisé. Le graphite synthétique est fabriqué à partir de précurseurs organiques. Le précurseur est d'abord soumis à un processus de carbonisation, consistant en un chauffage progressif sous atmosphère inerte jusqu'à atteindre des températures de près de (1300°C). A ce stade, il subsiste du carbone amorphe et du graphite polycristallin. Un traitement thermique à (2500°C) permet ensuite une graphitisation de ce carbone pour donner le graphite. [Lassagne 2006]

De nombreux efforts [Novoselov 2004], [Berger 2004], [Zhang 2005] ont été engagés afin de produire une couche isolée de graphène à partir du graphite qui possède de faibles liaisons inter-couches (de type van der Waals). En août 2006, une équipe a réussi à synthétiser pour la première fois une structure composée de 2 couches de graphène. [Ohta 2006]

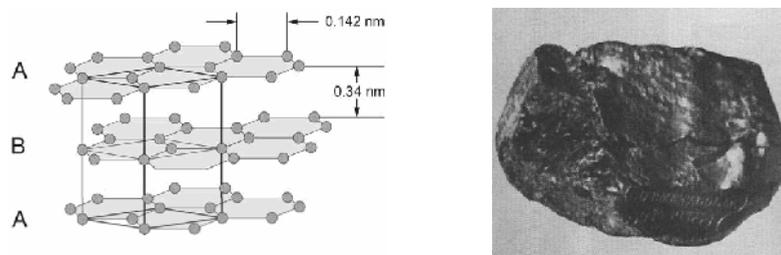


Figure I.1: Structure du graphite hexagonal.

### I.3.2 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.2: Structure du diamant.

### I.3.3 Carbones "mal organisés":

Le carbone ne présente pas toujours une organisation cristalline. Des formes de carbone mal organisées peuvent exister. C'est notamment le cas du carbone amorphe. Il s'agit d'un réseau désordonné d'atomes de carbone, présentant des états d'hybridation ( $sp^2$  et  $sp^3$ ). A l'état naturel, le carbone amorphe est rare. Il faut aller le chercher dans les particules présentes dans les couches extérieures de l'atmosphère des étoiles froides, appelées poussières d'étoiles. Plus proche de nous, le carbone amorphe est synthétisé sous forme de couches minces, obtenues généralement par dépôt plasma. Il sert de revêtement apportant une tenue mécanique supplémentaire à des pièces industrielles. Dans ce cas, le carbone amorphe n'est jamais pur, mais légèrement hydrogéné. Notons qu'il est facile de synthétiser du carbone amorphe en laboratoire, en pyrolysant du sucre purifié à ( $900\text{ }^{\circ}C$ ), en l'absence d'air. [Marcoux 2002]

Le graphite peut également se rencontrer sous une forme partiellement organisée. Le désordre structural est créé par des défauts d'empilement des plans de graphène, ce qui éloigne la structure de ce graphite des formes ordonnées vues précédemment, on parle de graphite turbostratique. Le noir de carbone, utilisé notamment dans l'encre de chine. [Izard 2004], [Bernard 2007]

## I.4 Les nouvelles formes du carbone:

### I.4.1 Fullerènes:

L'élément principal du graphite, et également point de départ pour la construction de nouvelles nanostructures carbonées, est le plan de graphène, que l'on peut se représenter comme une feuille plane pavée d'hexagones, 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).

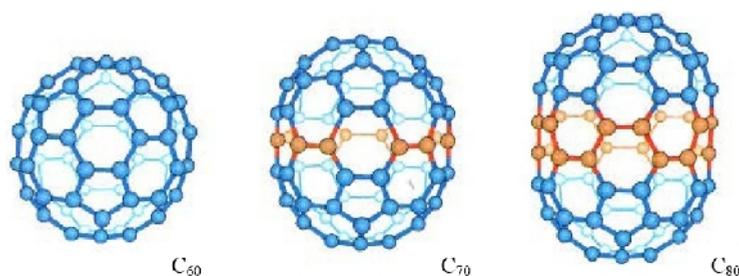


Figure I.3: Du  $C_{60}$  au  $C_{80}$  : les atomes ajoutés au  $C_{60}$  pour obtenir le  $C_{70}$  et le  $C_{80}$  sont représentés en rouge. [Marcoux 2002]

## I.4.2 Du (C 60) aux nanotubes monocouches:

L'histoire des fullerènes démarre avec la découverte du (C60) à l'Université de Rice, publiée en 1985, [Kroto 1985] et récompensée par le Prix Nobel de Chimie en 1996. [Web 2] Le (C60) fut à l'origine produit par vaporisation laser d'une cible de graphite à basse pression. Un « nuage » de vapeurs de carbone se formait au-dessus de la cible. Une injection d'hélium entraînait ces vapeurs dans une tuyère jusqu'à des vitesses supersoniques. Puis le mélange des gaz était détendu et refroidi. C'est à ce moment que les molécules de (C60) se formaient. Elles étaient ensuite ionisées par un faisceau d'électrons et accélérées jusqu'à un spectromètre de masse. Le pic dominant, à (720 u.m.a.), était la seule preuve de la présence de (C60). Un pic considérablement plus faible, mais distinct, était observé à (840 u.m.a.) et attribué à la présence de (C70). Cette signature spectroscopique fut également découverte par une équipe d'Exxon mais ils l'attribuèrent à une espèce polyène. [Rohlfing 1984] Peu de temps après, des considérations théoriques confirmaient l'existence de telles molécules sphériques constituées uniquement de carbone. [Haymet 1986] En outre, le groupe de Rice réalisa une expérience de vaporisation laser sur une cible de carbone dopée au La. [Heath 1985] Un fort pic apparaissait dans le spectre à (859 u.m.a.), attribué à un atome de (Lanthane) encapsulé dans une cage de (C60). Cela apportait une preuve supplémentaire de la nature sphérique du (C60) et constituait le premier exemple de fullerène rempli.

En 1990 fut mise au point une méthode de synthèse de (C60) en grosses quantités : il s'agissait d'une méthode d'arc électrique entre deux électrodes de carbone sous atmosphère inerte (100 torr). Le (C60) et le (C70) produits étaient isolés du carbone amorphe. [Krätschmer 1990]

Les nanotubes de carbone furent découverts en 1991 par le japonais Sumio Iijima, dans des suies issues d'une synthèse de fullerènes par arc électrique. [Iijima 1993 (1)] Des nanotubes multicouches (c'est-à-dire regroupant plusieurs parois cylindriques concentriques, *fig I.4*) furent alors observés par microscopie à transmission. en 1992, Thomas Ebbesen, un collègue d'Iijima, mettait au point une méthode de synthèse de nanotubes multicouches en grandes quantités. [Ebbesen 1992] Il s'agissait également d'un réacteur à arc électrique, mais à des pressions en He plus élevées (500 torr) que celles employées pour la synthèse du (C60). La suie récoltée contenait un mélange de nanotubes de différents diamètres, longueurs et nombre de couches. De plus, J. W. Mintmire [Mintmire 1992], N. Hamada [Hamada 1992], R. Saito [Saito 1992] et les autres collègues développèrent des expériences de Conductivité électrique des nanotubes multicouches. [Marcoux 2002]

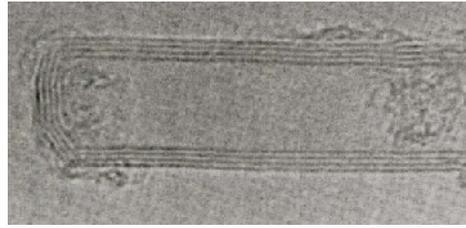


Figure I.4: Image TEM de l'extrémité d'un nanotube multicouche. [Ajayan 1999]

En 1993, les nanotubes de carbone monocouches (*fig I.9*) furent découverts indépendamment par Iijima [Iijima 1993 (2)], Bethune et al. [Bethune 1993] Ils étaient également synthétisés dans un réacteur à arc électrique sous atmosphère inerte (500 torr), mais le graphite était mélangé à un catalyseur métallique (*Ni et Co*). Lorsque le carbone gazeux se condensait, les nanoparticules de métal servaient de « germes » à partir desquelles les nanotubes pouvaient croître. Il est à noter qu'aujourd'hui encore, les mécanismes de croissance des nanotubes sont relativement méconnus et demeurent un sujet d'étude de premier plan. [Marcoux 2002]

L'histoire des nanotubes ne s'arrête pas ici, voici quelques dates intéressantes pour bien suivre le développement des nanotubes de carbone:

1995 - Propriétés d'émission de champ. [Rinzler 1995]

1996 - Synthèse de fagots de nanotubes monocouches par ablation laser. [Thess 1996]

1997 - Conduction quantique dans les nanotubes de carbone. [Tans 1997]

1998 - Synthèse par dépôt chimique en phase vapeur de films de nanotubes multicouches alignés. [Ren 1998]

1998 - Insertion de (*C60*) dans des nanotubes monocouches (peapods). [Smith 1998]

1998 - Coupure et fonctionnalisation de nanotubes. [Liu 1998]

1999 - Stockage de l'hydrogène dans des nanotubes monocouches. [Liu 1999]

2000 - Les nanotubes en tant que conducteurs thermiques idéaux. [Berber 2000]

2000 - Alignement macroscopique de nanotubes monocouches. [Vigolo 2000]

2001 - Circuits logiques et nanotubes monocouches. [Collins 2001]

2001 - Supraconductivité intrinsèque de nanotubes de carbones monocouches. [Kociak 2001]

2008 - Dynamique des fullerènes (*C60*) dans les nanotubes de carbone: [Rols 2008]

2008 - Sound wave propagation in single-walled carbon nanotubes using nonlocal elasticity. [Heireche 2008]

2008 - The thermal effect on vibration of single-walled carbon nanotubes using nonlocal Timoshenko beam theory. [Benzair 2008]

2011 - Thermal buckling analysis of double-walled carbon nanotubes considering the small-scale length effect. [Arani 2011]

2011 - A nonlocal Levinson beam model for free vibration analysis of zigzag single-walled carbon nanotubes including thermal effects. [Maachou 2011]

2011 - The thermal effect on vibration of zigzag single walled carbon nanotubes using nonlocal Timoshenko beam theory. [Zidour 2011]

2011 - Sound wave propagation in armchair single walled carbon nanotubes under thermal environment. [Nacéri 2011]

### I.4.3 Nanotubes multifeuillets (ou multiparois):

La découverte des fullerènes en 1985 créa un véritable engouement pour la recherche et la caractérisation de nouvelles nanostructures carbonées. C'est ainsi que l'attention du monde scientifique s'est (re)ournée vers les fibres graphitiques, synthétisées depuis plusieurs dizaines d'années [Bacon 1960]. Entretemps, les techniques de caractérisation, et notamment la microscopie électronique, avaient beaucoup progressé. Ces nouvelles techniques permirent à Sumio Iijima de mettre en évidence en 1991 [Iijima 1991], dans le produit d'évaporation du graphite par arc électrique, des nanostructures graphitiques unidimensionnelles, baptisées nanotubes multifeuillets (Multi Wall NanoTube, *MWNT*).

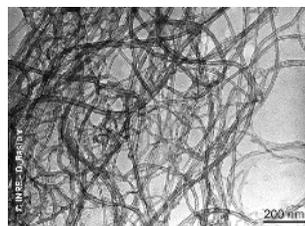


Figure I.5: Nanotubes de carbone multi-feuillets observés en microscopie électronique en transmission

Ces nanotubes multi-feuillets sont constitués d'un arrangement concentrique de feuilles de graphène, repliées sur elles-mêmes de manière à former des cylindres (*fig I.6*). Cette structure est appelée communément poupée russe, par analogie avec le jeu de poupées qui s'emboîtent les unes dans les autres. Le diamètre interne d'un nanotube multifeuillet est de l'ordre de deux nanomètres, tandis que le diamètre externe est de l'ordre d'une vingtaine de nanomètres. Cependant, les diamètres des nanotubes multifeuillets peuvent aller jusqu'à la centaine de nanomètres de diamètre.

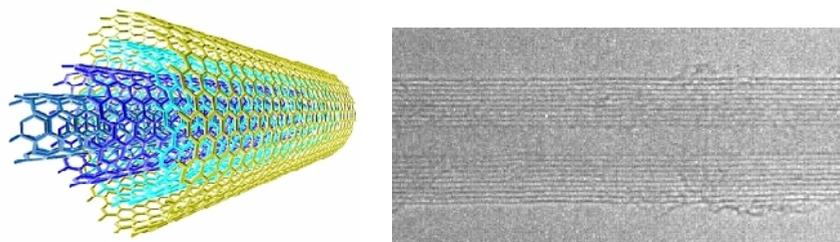


Figure I.6: à gauche: Représentation graphique d'un MWNT et à droite: image de microscope électronique à transmission de plusieurs MWNT. [Saint-aubin 2010]

La structure des nanotubes multifeuillets décrite précédemment est communément admise, mais ce n'est pas la seule structure possible. Ainsi, certaines études expérimentales [zhou 1994] laissent envisager que les nanotubes multifeuillets pourraient avoir une structure de type rouleau de parchemin (*fig I.7*). [Marcoux 2002]

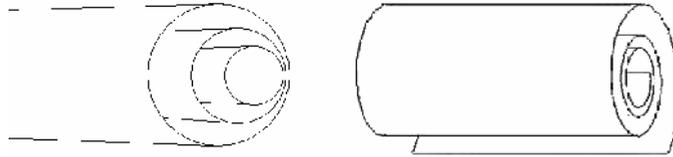


Figure I.7: Structures possibles des MWNT. Gauche : type poupée russe. Droite : type rouleau de Parchemin [Izard 2004].

#### I.4.4 Nanotubes monofeuillets (ou monoparois):

Les nanotubes de carbone monofeuillets (SingleWall NanoTubes, *SWNT*) ont été découverts en parallèle par Béthune et Iijima en 1993. [Iijima 1993 (2)], [Bethune 1993]

Comme son nom l'indique, un nanotube monocouche est constitué d'un seul feuillet de graphène enroulée sur elle-même, de manière à former un cylindre unique. Le nano-objet obtenu est alors unidimensionnel. Les atomes de carbone restent dans un état d'hybridation ( $sp^2$ ). Les extrémités sont généralement fermées par deux dômes semblables à des demi fullerènes, mais pouvant comporter des défauts.

Le diamètre d'un nanotube monoparois peut varier entre 1 et 2nm, la longueur est encore plus variable (100nm à quelques millimètres). [Buchoux 2011], [Bernard 2007]

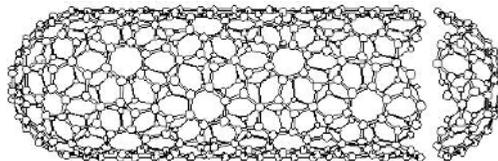


Figure I.8: Un nanotube monocouche fermé par deux demi fullerènes.

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

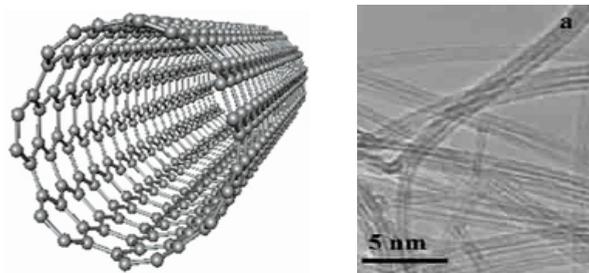


Figure I.9: à gauche: Représentation graphique d'un SWNT et à droite: image de microscope électronique à transmission de plusieurs SWNT [Izard 2004]

Les différentes structures de nanotubes monofeuillets décrit uniquement le nanotube sous forme isolée. Généralement Les nanotubes monofeuillets produits présentent un arrangement bidimensionnel hexagonal compact sous forme de nanocristaux couramment appelés fagot (*fig I.10*). Le nombre de tubes dans un fagot est généralement d'une vingtaine à une centaine de tubes. [Journet 1997], [Stones 1986] La distance, centre à centre, entre deux tubes est égale à deux fois le rayon, plus l'espace inter-tubes. Les fagots sont constitués de nanotubes de même diamètre, comme représenté sur la (*fig I.10*). [Marcoux 2002]

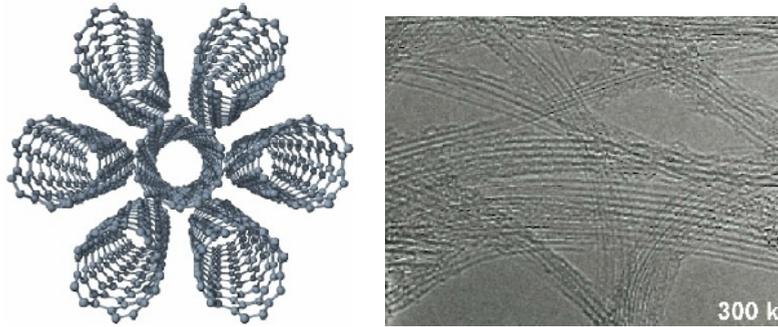


Figure I.10: à gauche : Schéma d'un cristal de 7 nanotubes [Izard 2004]. à droite: Image MET de faisceaux de nanotubes monocouches (collerette brute produite par arc électrique). [Marcoux 2002]

## I.5 Synthèse de nanotubes:

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

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

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

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

### I.5.1 Méthode de l'arc électrique:

La technique de l'arc électrique est un procédé de synthèse haute température. Cette technique a permis de synthétiser les fullerènes en grande quantité, et de produire les premiers nanotubes multifeuillets identifiés par S. Iijima [Iijima 1993 (2)]. Cette méthode crée des nanotubes par vaporisation électrique de deux tiges de carbone, la cathode et l'anode. Ces tiges sont séparées approximativement de 1mm et enfermées dans un gaz inerte (hélium, argon) à basse

pression entre (50 et 700 mbar). Des recherches ont prouvé qu'il est également possible de créer des nanotubes avec cette méthode dans un liquide ( $N_2$ ) [Jung 2003]. Un courant continu de (50 à 100A) avec une tension de (20V) créent une décharge à haute température entre les deux électrodes. [Marcoux 2002] La décharge vaporise l'anode et forme un petit dépôt sur la cathode. La production de nanotube de carbone à haut rendement dépend de l'uniformité de l'arc du plasma et de la température de dépôt formé sur l'électrode de carbone [Ebbesen 1992]. Des mesures montrent que la variation du diamètre dépend du mélange d'hélium et d'argon. Ces mélanges ont différents coefficients de diffusions et de conductivités thermiques. Ces propriétés affectent la vitesse avec laquelle les molécules de carbone et de catalyseur se répandent et se refroidissent. La température, la densité de carbone et du catalyseur agissent également sur la variation du diamètre des nanotubes. [Sébastien 2008]

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

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

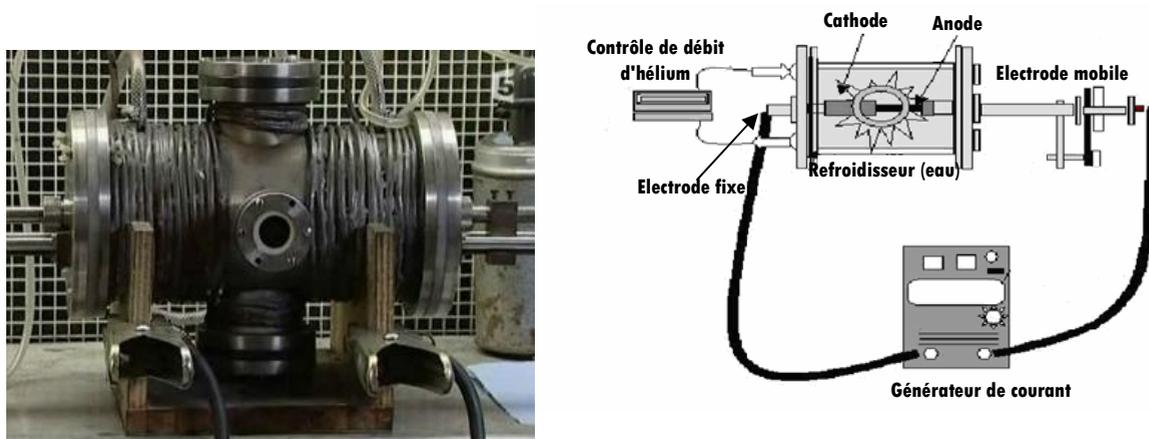


Figure I.11: Schéma d'un réacteur de synthèse de nanotubes de carbone par la méthode de l'arc électrique [Marcoux 2002].

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

## I.5.2 Méthode d'ablation laser:

La technique de synthèse par ablation laser est la méthode qui a permis à Kroto et Smalley de découvrir les fullerènes en 1985 [Kroto 1985]. Cette technique repose sur l'évaporation d'un disque de graphite par irradiation laser, la cible étant placée dans un four à ( $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) [Thess 1996]. Le laser employé est un laser *Nd-YAG* impulsif nanoseconde. Sous l'effet de l'irradiation, la température de la cible atteint localement ( $4000\text{ K}$ ). Pour assurer une sublimation homogène, la cible est en rotation à l'intérieur de l'enceinte, afin que le faisceau laser balaye sa surface. Deux impulsions lasers successives sont employées pour améliorer le rendement de synthèse. La première impulsion utilise l'harmonique du *Nd-YAG* ( $532\text{ nm}$ ), tandis que la seconde utilise le fondamental ( $1064\text{ nm}$ ). La seconde impulsion permet d'augmenter la dissociation des agrégats de carbone formés par la première impulsion. Un flux de gaz inerte (*Ar*) permet d'évacuer les produits formés, qui sont récoltés sur un collecteur en cuivre refroidi à l'eau. Comme dans le cas de la synthèse par arc électrique, il est nécessaire d'utiliser un catalyseur métallique mélangé à la cible en graphite pour former des nanotubes monofeuillets. [Izard 2004]



Figure I.12: Schéma de l'appareillage d'ablation laser.

Cette technique est complexe dans sa mise en oeuvre, car elle repose sur l'utilisation de deux impulsions lasers successives de fréquences différentes. Une autre méthode plus simple de synthèse par ablation laser utilise un faisceau laser qui est focalisé sur une cible obtenue en compactant de la poudre de graphite. Cette technique peut être couplée à des mesures in situ permettant ainsi l'étude et la modélisation des conditions de synthèse. ONERA (Laboratoire d'Etudes des Microstructures, Châtillon) dispose de ce type de montage (fig I.13) où la forte puissance du laser continu ( $\text{CO}_2$ ) permet de fournir une énergie de ( $1500\text{ W}$ ) suffisante pour vaporiser une quantité importante de matière par unité de temps. [Castignolles 2004]

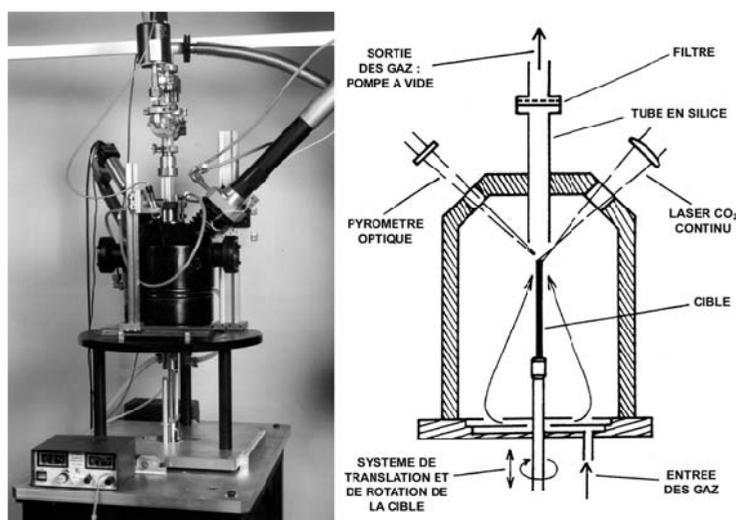


Figure 1.13: Réacteur de synthèse laser continu ( $\text{CO}_2$ ) de l'ONERA [Castignolles 2004]

Les nanotubes commerciaux (*Tubes@Rice*) sont synthétisés par une méthode d'ablation laser qui présente la particularité d'utiliser deux faisceaux lasers [Rinzler 1998], [Smalley 1997]. Les deux lasers pulsés sont synchronisés de manière à ce que l'impulsion du second laser soit absorbée par les vapeurs créées par le premier laser. Ceci minimise la formation de sous-produits en brisant les particules de taille importante arrachées à la première impulsion, ce qui augmente d'autant la quantité de carbone utilisable pour la production des nanotubes. Un tube de quartz de 4" de diamètre interne est placé au centre d'un four à ( $1100^\circ\text{C}$ ). Il contient une cible cylindrique de graphite de 2" de longueur et 1" de diamètre, avec catalyseurs ( $\text{Ni}/\text{Co}$ ) (composition molaire :  $1\% \text{Co} / 1\% \text{Ni} / 98\% \text{C}$ ). Cette cible tourne sur elle-même et les impulsions lasers la balayent verticalement, de manière à avoir une érosion homogène. Deux lasers pulsés ( $30 \text{ Hz}$ ,  $1064 \text{ nm}$ ) fournissent des impulsions de ( $930 \text{ mJ}$ ), séparées l'une de l'autre de  $40 \text{ ns}$ . Avec en outre un débit d'argon de ( $750 \text{ sccm}$ ) (sous une pression de  $500 \text{ Torr}$ ), le système est capable dans ces conditions de produire en 48 heures ( $20 \text{ g}$ ) de matériau brut, contenant ( $40$  à  $50\%$ ) en volume de nanotubes monocouches. Le constructeur assure une distribution relativement étroite de diamètres autour de ( $1,2 \text{ nm}$ ), avec un mélange de différentes chiralités. Les longueurs, quant à elles, sont pour la plupart comprises entre ( $0,2$  et  $2 \mu\text{m}$ ). [Marcoux 2002]

Un des avantages de la méthode de synthèse par ablation laser est qu'elle permet de produire d'assez grandes quantités de nanotubes mono-paroi. Les rendements sont très élevés, ( $70\%$  à  $90\%$ ) de la masse de graphite de départ est convertie en nanotubes. Un autre avantage est qu'elle permet aujourd'hui un contrôle de la distribution en diamètre avec une précision de l'ordre de ( $5\%$ ) [Jost 1999]. L'un des gros inconvénients de cette méthode est qu'elle nécessite, pour l'instant, une purification du produit brut afin de disposer d'échantillons ne contenant que des nanotubes de carbone. En effet, la suie issue de la synthèse ne contient pas seulement de

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

### I.5.3 Méthode de dépôt chimique en phase vapeur:

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

(*fig I.14*) présente un schéma d'un réacteur *CVD* simple. L'échantillon est placée dans un four alimenté par un flux de gaz carboné ( $CH_4$ ,  $C_2H_2$ ,  $C_2H_4$ ,  $CO$ ) généralement dilué dans un gaz porteur le plus souvent réactif ( $NH_3$ ,  $H_2$ ). Le catalyseur peut être supporté par un substrat où peut se présenter soit sous forme de poudre dans un creuset. Le temps de croissance varie de la minute à quelques heures. Le gaz est décomposé soit par chauffage du four, soit par l'intermédiaire d'un filament chaud porté à une température comprise entre ( $1500-2000^\circ C$ ) (on parle alors de Hot Filament-*CVD*) et situé à 1 cm au-dessus du substrat ou bien directement par chauffage du porte substrat ( $T < 1200^\circ C$ ). [Gohier 2007]

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

Il existe également une technique de synthèse de forêts de (*SWNT*) par *CVD* assistée avec de l'eau qui supprime le carbone amorphe et permet ainsi une croissance non limitée. Les (*SWNT*) ainsi créés peuvent atteindre une hauteur de plus de ( $2cm$ ). De plus, il est possible d'aligner les nanotubes entre eux, perpendiculairement à la surface (*fig I.15b*). Nous obtenons alors des (pelouses) de nanotubes [Thess 1996]. Cette propriété est très intéressante pour toutes les

utilisations des propriétés d'émission de champ des nanotubes. L'un des inconvénients de cette méthode est qu'elle ne permet pas, pour le moment, de fabriquer de grandes quantités de nanotubes monoparois. Enfin, le fait de faire croître les nanotubes à un endroit donné peut aussi s'avérer être un inconvénient puisque de ce fait, on ne peut pas les manipuler facilement (on ne peut pas les recueillir, les déplacer). [Bernard 2007]

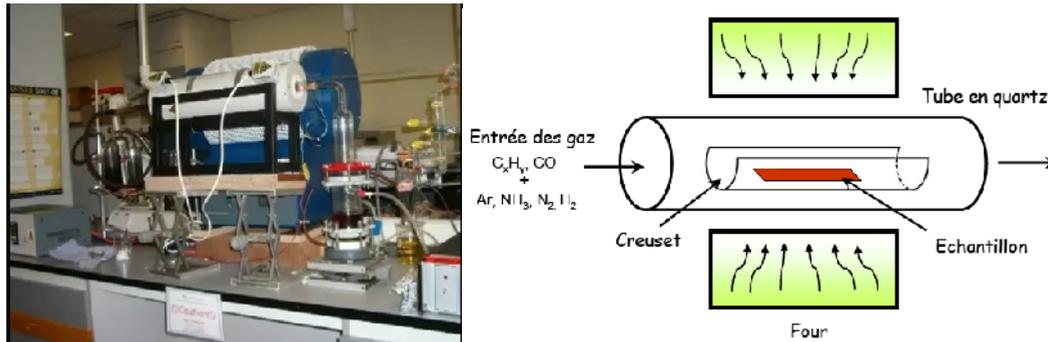


Figure I.14: Schéma d'un réacteur CVD pour la croissance des (NTC) [Gohier 2007]

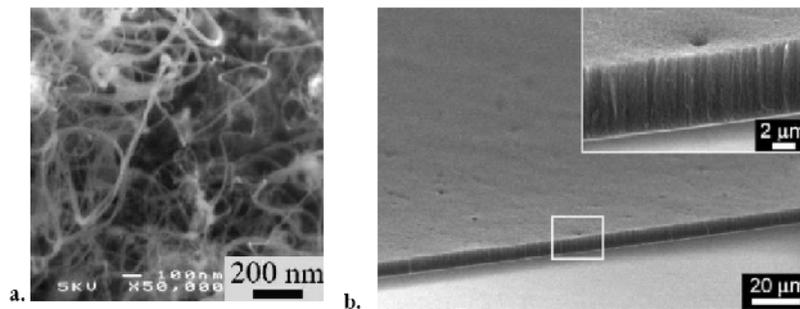


Figure I.15: Nanotubes synthétisés par CVD : a. (MWNT) désorientés [Emmenegger 2003] b. (SWNT) orientés verticalement par soutien mutuel [Maruyama 2005]

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

La méthode de synthèse CVD par un filament chaud conduit également à la croissance de (SWNT), et permet de localiser et d'auto-assembler des (SWNT) isolés et suspendus [Marty 2003]. L'appareil qui permet de faire la (*HFCVD*) a d'abord été construit pour la croissance de minces films de diamant [Bonnot 1993]. Pour la synthèse des (SWNT), les substrats sont recouverts d'une couche de catalyseur de (0.5 à 8 nm) d'épaisseur déposée par des techniques standard d'évaporation. Les paramètres de synthèse sont alors ajustés par rapport à ceux utilisés dans le

cas des films de diamant. La vapeur est composée d'environ (10%) de méthane et (90%) d'hydrogène. Les paramètres typiques de déposition sont une température de substrat allant de (750 à 850°C) et une pression totale à l'intérieur de la chambre de (30 à 100 mbar).

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

Le carbone commence à réagir avec le catalyseur lorsque le substrat atteint une température de (450 à 500°C). Les nanotubes créés à cette température présentent de nombreux défauts, mais ces derniers disparaissent progressivement en augmentant la température du substrat, et permettent ainsi d'obtenir des tubes sans défaut. L'épaisseur de la couche de catalyseur est un paramètre essentiel. Une couche de catalyseur d'épaisseur supérieure à (9 nm) conduit à une croissance de tubes trop nombreux, alors que pour une épaisseur trop faible (<0.5nm), le rendement de croissance des (SWNT) devient négligeable [Marty 2006]. Avec une épaisseur optimale de catalyseur de l'ordre de (0.5 à 4 nm), le rendement de production d'un nanotube unique est d'environ (46%). La longueur des nanotubes est également liée à la quantité de catalyseur, pour une couche de catalyseur de 1nm d'épaisseur les nanotubes obtenus font en moyenne (300nm) de long. [Buchoux 2011]

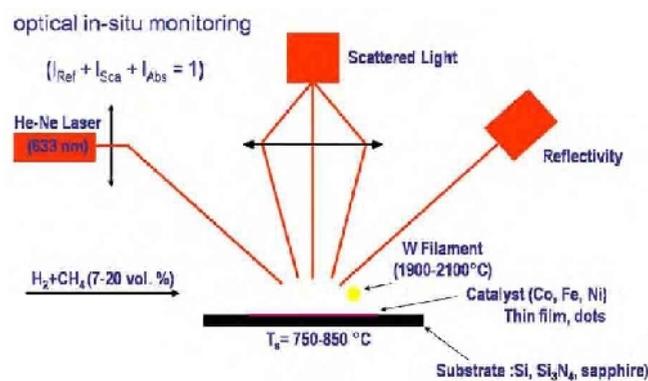
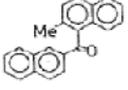


Figure I.16: Schéma du dispositif expérimental utilisé pour la croissance des (SWNT) et des nanotubes biparois par (HFCVD) avec un suivi optique in situ. [Buchoux 2011]

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

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

Référence	Catalyseur/Support	Température	Gaz	Produit
[Yudasaka 1995]	Ni (1-100 nm)	700°C		MWNT
[Dai 1996 (1)]	Mo	1200°C	CO	SWNT
[Fan 1999]	Fe (5 nm)/Si	700°C	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	MWNT
[Cassell 1999]	Fe-Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>	900°C	CH <sub>4</sub>	SWNT
[Nikolaev 1999]	Fe(CO) <sub>5</sub>	800-1200°C	CO	SWNT
[Jung 2001]	Ni (2-7 nm)	800°C	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> /NH <sub>3</sub>	Nano-fibres « bamboo »
[Hongo 2003]	Fe (2 nm)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	650°C	CH <sub>4</sub>	SWNT
[Flahaut 2003]	Mg <sub>x</sub> Co <sub>y</sub> Mo <sub>z</sub> O	1000°C	CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub>	DWNT
[Hu 2004]	Co-Mo	800°C	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH/Ar/H <sub>2</sub>	SWNT
[Hata 2004]	Fe (1 nm)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	750°C	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + ~100ppm (H <sub>2</sub> O)	SWNT
[Zhang 2004]	Co-Mo	750°C	CO	SWNT
[Maruyama 2005]	Co-Mo	800°C	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	SWNT
[Kim 2006]	MgO:Fe:Mo	850°C	CH <sub>4</sub> /NH <sub>3</sub> /Ar	DWNT
[Cantoro 2006]	Al/Fe (0,3 nm)/Al (0,2 nm)	350°C	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	SWNT

#### I.5.4 Décomposition catalytique (HiPCO):

Le procédé (HiPCO) (*High Pressure dismutation of CO*) a été développé par le groupe de R. Smalley. Ce procédé fait partie de la famille des procédés de décomposition catalytique à moyenne température. Un flux continu de pentacarbonyle de fer ( $Fe(CO)_5$ ) et de monoxyde de carbone (CO) est introduit sous une pression de (10 atm) dans une enceinte chauffée à (1200°C). L'originalité du procédé tient au fait que le catalyseur, nécessaire à la croissance des tubes monofeuillets, est formé in situ par la décomposition du gaz précurseur. De surcroît, le

monoxyde de carbone utilisé comme source de carbone pour la croissance des tubes ne se pyrolyse pas à ( $1200^{\circ}\text{C}$ ), ce qui permet d'obtenir des nanotubes de carbone monofeuillets. [Izard 2004]

L'avantage de cette méthode est de permettre la production d'échantillons de nanotubes, a priori sans carbone amorphe. Les seules "impuretés" dans le produit de synthèse sont les particules de catalyseurs métalliques (*fig I.17*). D'autre part, cette méthode permet de produire des nanotubes dans des quantités comparables à celles obtenues par la méthode d'ablation laser. D'après les auteurs elle permettra certainement de pouvoir produire des nanotubes par kilogramme [Nikolaev 1999]... De plus, cette méthode permet d'obtenir des nanotubes avec un diamètre moyen plus petit de l'ordre de ( $0,7\text{ nm}$ ). D'ailleurs, une société commerciale (Carbon Nanotech Inc [web 1]) propose des nanotubes synthétisés par cette technique. [Izard 2004]

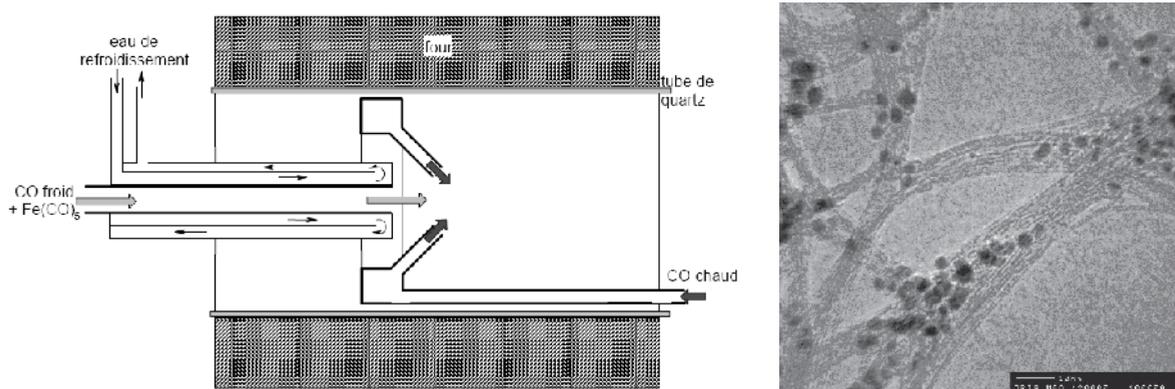


Figure I.17: à gauche : Schéma de la Production de nanotubes par méthode HiPCo [Marcoux 2002]. A droite: Image TEM de nanotubes (HiPCO). [Nikolaev 1999]

## I.6 Purification des nanotubes:

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

- Les impuretés solubles : des fullerènes ( $C_{60}$ ,  $C_{70}$ ), 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 lavage au ( $\text{CS}_2$ ) [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.6.1 Les méthodes chimiques:

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

### I.6.2 Les méthodes physiques :

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

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

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

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

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

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

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

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

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

### I.6.3 Ouverture des nanotubes:

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

Tsang et al. [Tsang 1994] ont développé une méthode chimique d'ouverture des nanotubes. Ceux-ci sont placés à reflux dans une solution d'acide nitrique pendant 24 heures, à ( $140^{\circ}\text{C}$ ). 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 ( $\text{HCl}$ ) permet également d'ouvrir les ( $\text{MWNT}$ ) en employant un léger reflux [Sloan 1998]. Hwang [Hwang 1995] a testé divers oxydants, conduisant à des résultats assez différents. L'utilisation de ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) et ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) en milieu acide ne conduit pas à l'ouverture. Les meilleurs résultats sont obtenus pour ( $\text{KMnO}_4$ ) en présence de ( $\text{MnO}_2$ ) (85% d'ouverture), ( $\text{OsCl}_3$ ) en présence de ( $\text{NaIO}_4$ ) (81 %) et ( $\text{RuCl}_3$ ) en présence de ( $\text{NaIO}_4$ ) (91%). L'oxydation s'effectue à ( $100^{\circ}\text{C}$ ), sur une durée comprise entre (30 et 60 minutes). Dans le cas de ( $\text{RuCl}_3$  ( $\text{NaIO}_4$ )), l'augmentation du temps de réaction (90 min) conduit à la destruction des nanotubes.

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

Une deuxième façon d'ouvrir les tubes consiste en une oxydation sous air. Selon Ajayan et al. [Ajayan 1993 (2)], les conditions optimales impliquent un chauffage à ( $700^{\circ}\text{C}$ ) pendant 15 minutes. Le rendement d'ouverture est alors d'environ (20%). L'ouverture se fait par écaillage feuillet par feuillet des extrémités des tubes. Il arrive que les débris carbonés provenant de l'ouverture forment un bouchon. Afin de remédier à ce problème, un recuit à haute température peut être effectué. [Ugarte 1998]

## I.7 Propriétés des nanotubes de carbone:

Les nanotubes de carbone possèdent des propriétés physiques exceptionnelles.

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

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

### I.7.1 Propriétés mécaniques:

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

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

### I.7.2 Propriétés thermiques:

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

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

L'étude des propriétés thermiques des nanotubes est un domaine assez peu exploré, en partie à cause des difficultés expérimentales. Des études sont encore nécessaires pour mieux comprendre les phénomènes, en particulier dans le domaine des hautes températures, où les données expérimentales sont quasiment inexistantes. [Izard 2004]

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

Des mesures aboutirent à des valeurs de conductivité thermique longitudinale allant de (1800 à 6000  $W.m^{-1}.K^{-1}$ ) pour un fagot isolé et à température ambiante. [Hone 1999] Des valeurs aussi

élevées sont imputées à un libre parcours moyen particulièrement élevé pour les phonons (*de l'ordre de 100 nm*). Une valeur de ( $6600 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) fut obtenue pour un nanotube (10,10) isolé et à température ambiante, [Berber 2000] ce qui est comparable à la conductivité thermique d'un hypothétique feuillet de graphène isolé. [Marcoux 2002]

### I.7.3 Propriétés optiques

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

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

L'origine de la limitation dans le cas des nanotubes est essentiellement une forte diffusion non linéaire engendrée par la formation de bulles de solvant à la surface des nanotubes et par une sublimation des tubes à plus forte fluence. [Vivien 2000] Il est noter que des (MWNTs) dispersés dans un film de polymère, en l'occurrence du (PMMA), ont montré également des propriétés de limitation optique large bande. [Sun 1998]

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

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

### I.7.4 Propriétés de capillarité :

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

Des métalofullerènes (un fullerène qui possède un ou quelques atomes métalliques emprisonnés dans sa structure cage carbonnée) peuvent être aussi encapsulés dans les (SWNT)

(fig I.18b). De nombreux métaux (le plus souvent des terres rares) peuvent être ainsi isolés à l'état atomique et arrangés sous la forme d'une chaîne [Suenaga1 2001]. Il s'agit là d'une des très rares structures où des atomes peuvent être observés et analysés de manière isolée. [Gohier 2007]

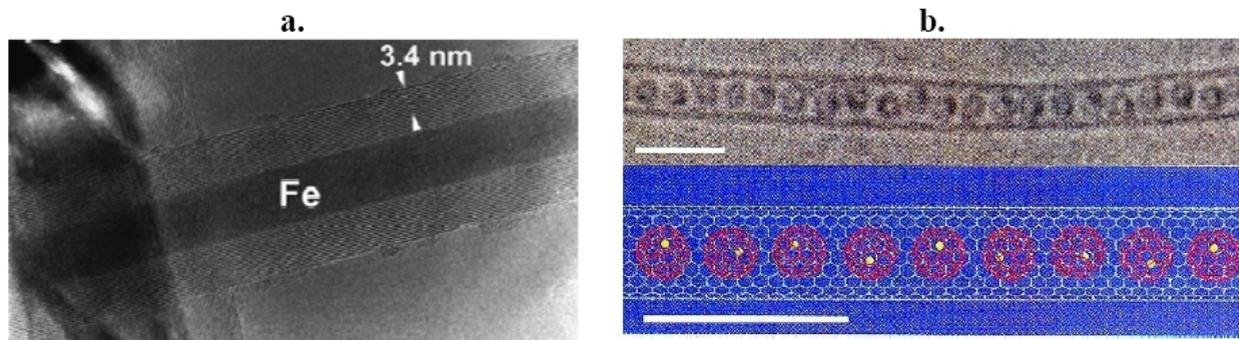


Figure I.18:a. Fe encapsulé dans un MWNT [Grobert 1999] b. C82 encapsulé dans un (SWNT).

[Suenaga1 2000]

### I.7.5 Propriétés électroniques:

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

En ce qui concerne les nanotubes monocouches, les propriétés électroniques sont principalement liées aux deux nombres entiers  $n$  et  $m$  qui définissent l'hélicité du tube ainsi que son diamètre (fig I.19). Les calculs théoriques sur des tubes infinis permettent de recenser les trois cas suivants: [Mintmire 1993]

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

Plus généralement, on considère que les nanotubes de configuration ( $n, m$ ) sont métalliques si  $n-m$  est un multiple de 3. Dans le cas contraire, ils sont semi-conducteurs. La (fig I.19) résume ces résultats.

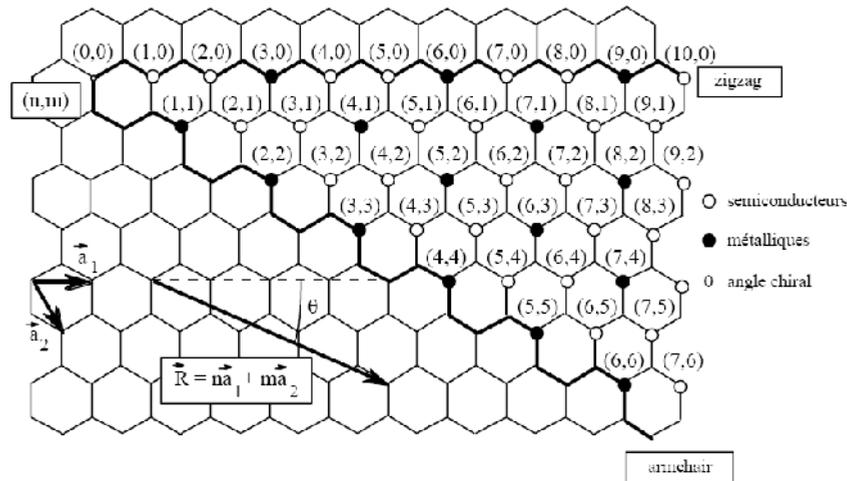


Figure I.19: Propriétés électroniques des nanotubes de carbone monocouches en fonction de leurs indices de chiralité  $(n, m)$ .

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

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

### I.8 Défauts des nanotubes de carbone:

Du fait d'interactions van der Waals attractives entre parois, les nanotubes monocouches ont la plupart du temps tendance à s'agglomérer en faisceaux de nanotubes appelés fagots. Du fait de la présence de cycles non hexagonaux, il existe des défauts dans le réseau graphène constitutif d'une paroi, qu'il s'agisse d'un (MWNT) ou d'un (SWNT). Un pentagone introduit une courbure positive tandis qu'un heptagone conduira à une courbure négative (fig I.20): [Marcoux 2002]

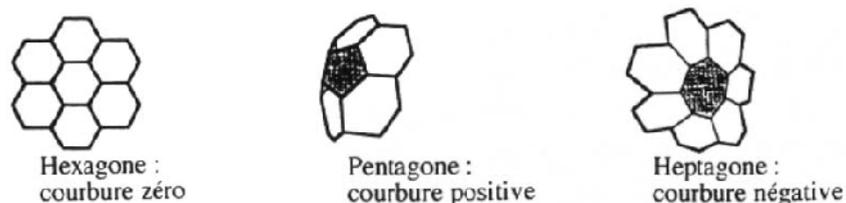


Figure I.20: Influence du type de cycle sur la courbure de la surface.

Sur la (fig I.21) on peut voir l'influence des cycles non hexagonaux sur les feuillets de 2 nanotubes multicouches:

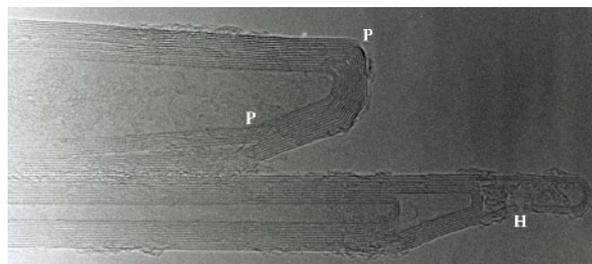


Figure I.21: Image MET des extrémités de deux nanotubes multicouches. On a indiqué quelques-uns des cycles non hexagonaux : (P) indique un pentagone et (H) un heptagone. (Image : Annick Loiseau, Jean-Michel Benoît).

La combinaison de plusieurs de ces défauts sur un tube peut induire un grand nombre de géométries particulières. Ainsi, du fait de l'annulation de leurs courbures respectives à un niveau global mais non à un niveau local, une paire heptagone-pentagone (appelé défaut de Stone-Wales [Stones 1986]) peut provoquer une variation de diamètre et de chiralité le long du tube (fig I.22).

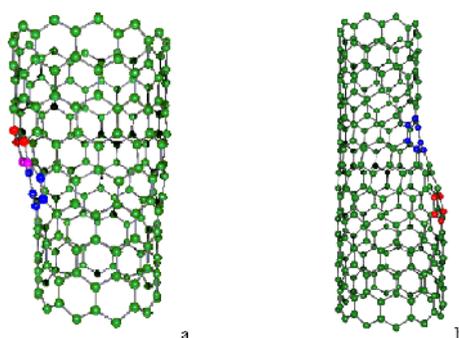


Figure I.22: Introduction d'une paire pentagone-heptagone provoquant une variation de diamètre et de chiralité : a- de (11,0) à (12,0) ; b- de (9,0) à (12,0).

De telles combinaisons peuvent expliquer la forme torsadée de certains nanotubes multicouches produits par décomposition catalytique d'hydrocarbures. En introduisant ces défauts en plus grand nombre dans le réseau graphitique, il est possible d'imaginer une grande quantité de structures variées (jonctions en Y, en T, etc.) (fig I.23).



Figure I.23: Défauts pentagonaux et heptagonaux se traduisant par des jonctions.

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

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

2. Tout le carbone présent dans un échantillon brut n'est malheureusement pas sous forme de nanotubes. On trouve des particules de graphite et du carbone amorphe plus ou moins structuré (fig I.24). Des molécules carbonées de faible masse peuvent également être présentes, comme du (C60) ou des hydrocarbures polyaromatiques. [Marcoux 2002]

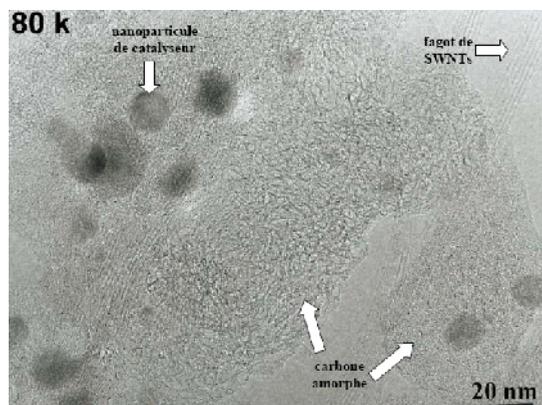


Figure I.24: Image (MET) d'un échantillon de nanotubes (collerette brute produite par arc électrique).

On peut distinguer, en plus des (SWNTs), des particules de catalyseur et deux formes de carbone amorphe.

## I.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]

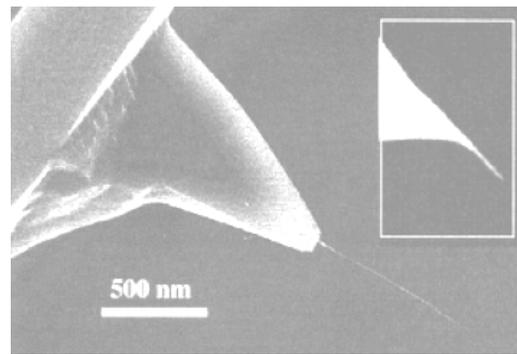


Figure I.25: NTC à l'extrémité d'une pointe. [Gohier 2007]

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 (2)]. 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.26a). 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]

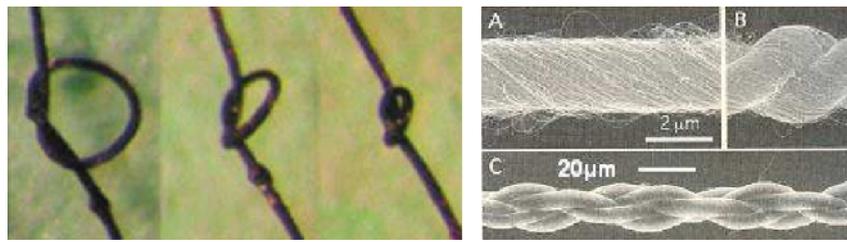


Figure I.26: a. Fibres composites à base de (SWNT) [Vigolo 2000] b. (A~C) Fibres et tresses à partir de (MWNT). [Zhang 2004]

Les valeurs restent cependant un ordre de grandeur inférieure aux valeurs mesurées sur des (NTC) individuels (4,2 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 Hyperion Catalysis 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.

Nous avons détaillé quelques exemples de méthodes de synthèse des nanotubes de carbone en nous attachant à faire ressortir les avantages et les inconvénients de chacune d'entre elles.

On notera également que la voie de synthèse par la méthode de dépôt chimique en phase vapeur *CVD* est plus prometteuse connaît un grand succès. Il permet de réaliser la croissance des (*NTC*) de manière localisée et orientée perpendiculaire au substrat.

Dans une seconde partie, nous avons vu les différentes propriétés d'un nanotube de carbone. On notera également que la structure géométrique du nanotube a une grande influence sur ses propriétés électroniques. En effet, la propriété remarquable d'être métallique ou semiconducteur suivant son hélicité.

La toxicité, un inconvénient majeur des (*NTC*), est directement liée à leur taille nanométrique et surtout à leur grand facteur de forme. En effet, tout comme les fibres d'amiante, les (*NTC*) peuvent facilement infiltrer les cellules et provoquer à long terme des cancers.

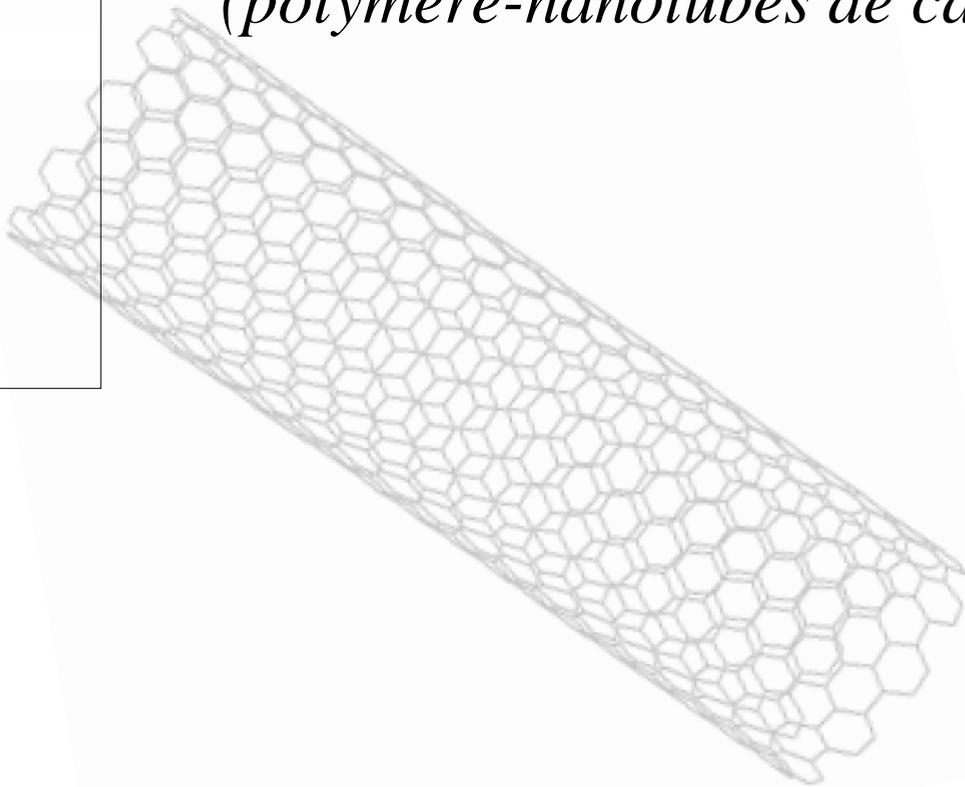
En raison des propriétés physiques remarquables, Les nanotubes de carbone font l'objet d'une attention particulière. La combinaison de leurs propriétés mécaniques, thermiques et électriques renforcées avec des densités très faibles font penser que les (*CNT*) sont les candidats idéaux pour des matériaux composites polymères haute performance.

# CHAPITRE

02

---

## *Les nanocomposites (polymère-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 téréphthalamide.

Enfin, l'ajout de charges à une matrice polymère permet d'obtenir des matériaux composites avec des propriétés particulières. Récemment, une nouvelle classe de matériaux présentant de nouvelles propriétés a vu le jour. Ces derniers sont appelés nanocomposites (*NC*).

Dans cette partie, on introduira les différents types de matrices existants ainsi leur classification et propriétés. Plus particulièrement on s'intéressera aux nanocomposite à matrice polymère et à renforts de (*NTC*). Enfin, nous traitons particulièrement la dispersion des renforts dans la matrice polymère et la production mondiale des nanocomposites à base (*polymère / NTC*).

## II.2 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 d'une même molécule rendus voisins par le repliement de la chaîne. La cohésion entre les chaînes est donc assurée par ces liaisons secondaires.

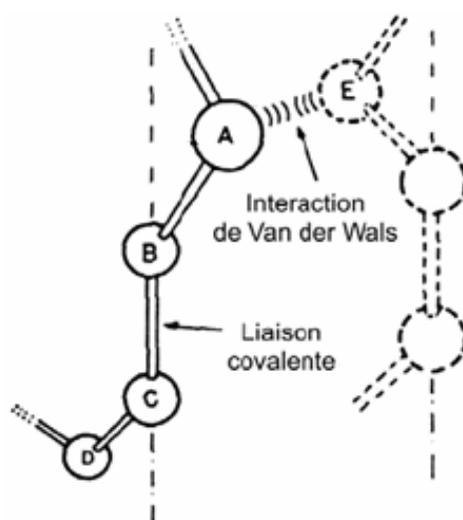


Figure II.1 Les liaisons entre les atomes dans les polymères. [Gse 1988]

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.

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

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





employées sont les métaux légers et leurs alliages en particulier l'aluminium, le titane et le nickel. Voici quelques composites à matrices métalliques:

Tableau. II.2 : les composites à matrice métallique. [Hassen 2010]

<i>Symbole</i>	<i>Définition</i>
CMAI	composite à matrice aluminium
CMM	composite à matrice métallique
CMMg	composite à matrice magnésium
CMTi	composite à matrice titane
PAN	polyacrylonitrile
PCS	polycarbosilane
PTCS	polytitanocarbosilane

### II.3.3.2 Les polymères céramiques:

Dans les années 80, la disponibilité de nombreux nouveaux matériaux céramiques devait relancer les recherches dans ce domaine avec des perspectives de développement industriel plus encourageantes. Des exemples d'applications industrielles ont été développés dans l'automobile, à l'initiative de l'industrie japonaise.

Lorsque les températures d'utilisation sont supérieures à ( $1000^{\circ}\text{C}$ ), on a recours aux polymères céramiques. Ces matériaux sont développés essentiellement dans le domaine aérospatial en tant que structure thermique en raison de leur haute résistance thermomécanique spécifique. [Hassen 2010]

### II.3.3.3 Les polymères organiques:

Généralement, les polymères organiques sont utilisés comme matrices dans les matériaux composites, elles assurent le transfert des charges entre les renforts du composite, de les protéger des chocs, des frottements et de l'environnement extérieur. En outre, elle présente l'avantage d'être chimiquement réactive, ce qui permet de liaisons fortes avec le renfort. Elle apporte aussi la tenue chimique de la structure et enfin d'assurer la forme de la structure. Les polymères organiques sont choisis selon le domaine d'utilisation du matériau composite. Cela a donné différentes matrices utilisées selon la fonction pour laquelle le composite est destiné. Ce qui a donné naissance à un matériau nouveau, modulable et adaptable aux caractéristiques mécaniques exigées. Il existe trois grandes familles de polymères: Polymères thermoplastiques, Polymères thermodurcissables et Élastomères. [LFMC 2001]

### II.3.3.3.1 Les matrices thermoplastiques (TP):

L'emploi de ces matrices s'est développé à partir des années 1970. Ils se présentent sous forme de chaînes linéaires, il faut les chauffer pour les mettre en forme (les chaînes se plient alors), et les refroidir pour les fixer (les chaînes se bloquent). Cette opération est réversible et ces polymères sont recyclés par simple chauffage. Ils sont de loin les plus employés du fait de leur faible coût et de leur facilité d'utilisation. Le changement d'état solide/liquide ou pâteux peut se faire plusieurs fois avec une perte de caractéristiques à chaque cycle. [Menail 2009]

Les principales matrices TP utilisées (possédant tous une tenue en température supérieure à (100 °C) sont les suivantes:

- Polyamide (PA): tenue au choc, bonne résistance à la fatigue et aux hydrocarbures.
- Polytéréphtalate éthylénique et butylénique (PET, PBT) : bonne rigidité, bonne ténacité.
- Polycarbonate (PC): tenue au choc.
- Polysulfure de phénylène (PPS): résistance à l'hydrolyse.
- Polyoxyméthylène (POM): bonne tenue à la fatigue.
- Polysulfure (PSU et PPS): bonne stabilité chimique, peu de fluage, tenue au chaud.
- Polypropylène (PP): peu onéreux et assez stable en température, mais combustible.

De plus en plus, on utilise des thermoplastiques (tenue thermomécanique est de l'ordre de 140°C), en particulier les suivants: - Polyamide-imide (PAI); - Polyéther-imide (PEI); - Polyéther-sulfone (PES); - Polyéther-éther-cétone (PEEK).

Dans le tableau qui suit des Propriétés physiques et mécaniques de plusieurs types de résines thermoplastiques sont présentées:

Tableau II.3:Caractéristiques moyennes des matrices thermoplastiques (TP). [Hassen 2010]

Matrices (TP)	Masse volumique (kg.m <sup>-3</sup> )	Module d'élasticité longitudinale	Coefficient de poisson	Contrainte de rupture (traction)	Allongement à rupture (%)	Coefficient de dilatation thermique
PP	900	1200	0.4	30	20 à 400	$9 \times 10^{-5}$
PPS	1300	4000	/	65	100	$5 \times 10^{-5}$
PA	1100	2000	0.35	70	200	$8 \times 10^{-5}$
PES	1350	3000	/	85	60	$6 \times 10^{-5}$
PEI	1150	3300	/	105	60	$6 \times 10^{-5}$
PEEK	1300	4000	/	90	50	$5 \times 10^{-5}$

### II.3.3.3.2 Les matrices thermodurcissables (TD):

Les composites à matrice thermodurcissable représentent 70% des composites utilisés en Europe. Pour les besoins de grandes consommations donc de gros volumes (90 tonnes en France et 600000 tonnes aux états unis), ces résines sont très utilisées pour des raisons de prix et de facilité de mise en oeuvre.

Ils sont formés de macromolécules orientées selon un réseau tridimensionnel et polymérisent selon la forme souhaitée par une transformation irréversible, qu'il est très difficile à rompre, sinon par l'apport d'une importante quantité de chaleur. Cette caractéristique confère à ces résines de meilleures performances thermomécaniques. Ces polymères ne sont pas recyclables, et ce phénomène pose un problème, qui n'a pas encore de solution fiable. [Menail 2009]

Les principales résines thermodurcissables sont :

- **Les vinylesters** : On peut la considérer comme une variante des polyesters produite à partir d'acides acryliques. Elles possèdent une bonne résistance à la fatigue et un excellent comportement à la corrosion, mais demeure combustible.
- **Les phénoliques** : Elles sont issues de la polycondensation du phénol et du formol se caractérise par une bonne tenue au feu et à hautes températures, elles sont fragiles, sensibles à l'humidité, difficiles à colorer et à mettre en oeuvre.
- **Polyimides** : Ces résines sont surtout utilisées dans les composites HP, lorsque l'on cherche une bonne stabilité sous hautes températures ( $>250^{\circ}\text{C}$ ). Elles restent toutefois très onéreuses et difficiles à mettre en oeuvre.
- **Les résines époxydes**: Les résines époxydes sont des résines thermodurcissables qui réticulent de façon irréversible. Elles polymérisent à l'aide d'un durcisseur et d'un accélérateur. La polymérisation a lieu à température ambiante également.

La faible absorption d'eau et l'absence de post-retrait assurent au polymère une bonne résistance aux divers agents chimiques. Ces deux propriétés permettent d'obtenir une protection importante contre la corrosion chimique. Les avantages des résines époxydes sont la tenue mécanique, thermique, chimique et fatigue, Faible retrait (1 à 2%), une excellente adhérence sur fibres et la facile mise en oeuvre. L'un des Inconvénients de ces résines est le prix élevé, la sensibilité à l'humidité, aux chocs et aux (UV) et la vieillissement sous la température.

La production mondiale des résines époxy est estimée à (0,83 Mt). Ce qui représente (30%) de la demande mondiale. Les principales applications sont données par la figure ci-dessous.

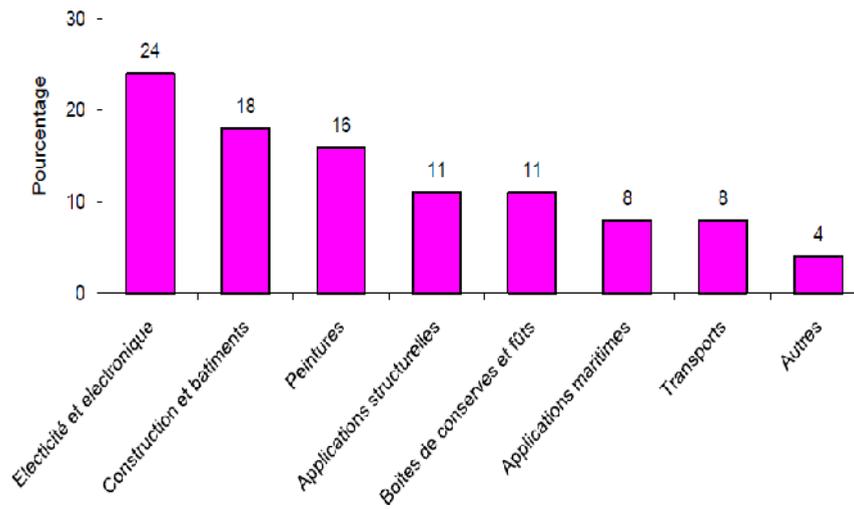


Figure II.2: Application des résines époxy [Hassen 2010]

D'autres familles sont également utilisées (polyuréthanes, mélamines, silicones..) mais encore en quantités faibles pour les applications composites. Le tableau suivant regroupe les caractéristiques physiques et mécaniques de différents types de résines thermodurcissables:

Tableau II.4: Caractéristiques moyennes des matrices thermodurcissables (TD). [Hassen 2010]

Matrices (TD)	Masse volumique (kg.m <sup>-3</sup> )	Module d'élasticité longitudinal e (MPa)	Module de cisaillement (MPa)	Coefficient de poisson	Contrainte de rupture (traction) (MPa)	Allongement à rupture	Coefficient de dilatation thermique (°C <sup>-1</sup> )
Epoxyde	1200	4500	1600	0.4	130	2	$10 \times 10^{-5}$
Phénolique	1300	3000	1100	0.4	70	2.5	$1 \times 10^{-5}$
Polyester	1200	4000	1400	0.4	80	2.5	$8 \times 10^{-5}$
Polycarbonate	1200	2400	/	0.35	60	/	$6 \times 10^{-5}$
Vinylester	1150	3300	/	/	75	4	$5 \times 10^{-5}$
Silicone	1100	2200	/	0.5	35	/	/
Uréthane	1100	700 à 7000	/	/	30	100	/
Polyimide	1400	4000 à 19000	1100	0.35	70	/	$8 \times 10^{-5}$

### II.3.3.3 Elastomères:

Les élastomères, sont fortement répandus dans le domaine de l'industrie. La multiplicité des utilisations des élastomères provient de caractéristiques mécaniques très intéressantes:

- Capacité à subir de grandes déformations sous faible compressibilité.
- Capacité à dissiper de l'énergie, phénomène qui permet d'obtenir des propriétés d'isolation vibratoire et acoustique.

Le préfixe "élasto" rappelle les grandes déformations élastiques possibles, tandis que le suffixe "mère" évoque leur nature de polymères, et donc leur constitution macro moléculaire. A l'état brut, le caoutchouc n'a guère de possibilités d'emploi pratique. Pour obtenir un produit présentant de meilleures propriétés mécaniques, le caoutchouc brut doit subir un traitement chimique appelé vulcanisation : ce procédé consiste à malaxer du caoutchouc brut, à y ajouter du soufre et à chauffer le mélange. L'ensemble se transforme en un matériau élastique, stable dans une gamme de température beaucoup plus large, et résistant au fluage sous contrainte. Ce procédé de vulcanisation, fut découvert accidentellement par Goodyear en 1839. [Sawi 2010]

On citera quelques exemples de matière élastomère:

- le polyisoprène (caoutchouc naturel)
- le polybutadiène (caoutchouc artificiel)
- le polychloroprène (néoprène).

Dans la suite, on s'intéresse plus précisément à la définition des polymères amorphes et semi-cristalline.

## **II.4. 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.4.1. 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.3a*). 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.3b*), 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.

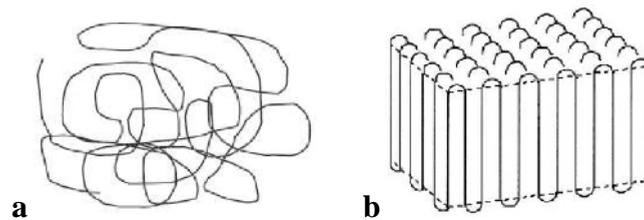


Figure II.3: a) Schématisation de la structure type d'une pelote statistique b) Schématisation du repliement des chaînes dans un monocristal.

#### II.4.2. 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]

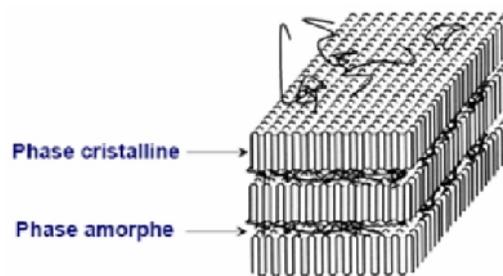


Figure II.4 Structure d'un polymère semi-cristallin.

#### II.5 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]

Tableau II.5 Avantages et inconvénients de l'ajout de nanoparticules aux polymères. [Koo 2006]

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

### II.5.1 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.5.1.1 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.5.1.2 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 développés grâce à la facilité et à la maîtrise des procédés de fabrication ainsi qu'à leur faible coût.

#### **II.5.1.3 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.5.2 Propriétés des nanocomposites (polymère/*NTC*):**

#### **II.5.2.1 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.5.2.2 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.5.2.3 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.5.2.4 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.5.2.5 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.5.3 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.

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.5.4 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.5.4.1 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.5.4.2 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.5.4.3 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.5.5 Dispersion des renforts:

### II.5.5.1 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.5).

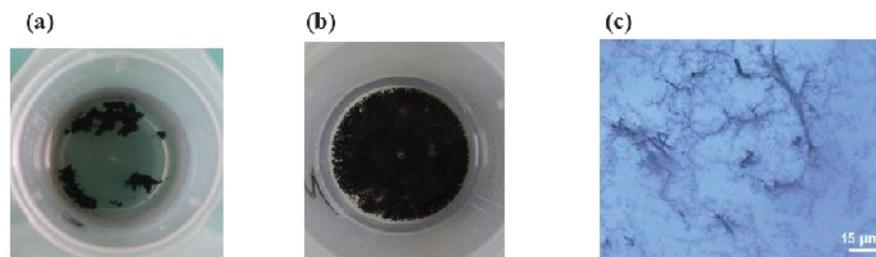


Figure II.5: L'influence de la dispersion des (CNTs) par ultrasons. (a) (CNTs) dans l'éthanol avant passage aux ultrasons. (b) Après 1 heure aux ultrasons. (c) Image microscope optique d'une gouttelette de base + (CNTs) après 2 heures de dispersion. Des agrégats sont encore présents. [Bozlar 2009]

Les inconvénients de l'utilisation des ultrasons sont:

- Volume de matière limité.
- Nécessite des liquides de basse viscosité pour qu'elle soit efficace.
- l'US n'engendre pas suffisamment de force de cisaillement pour «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.5.5.2 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).

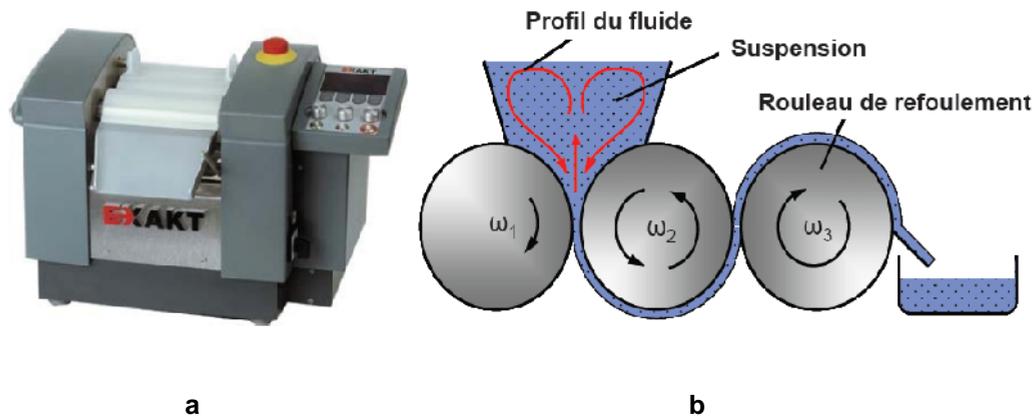


Figure II.6 a) Tricylindre Exakt 80E (Source : Exakt Vertriebs GmbH, Allemagne). b) Schéma du circuit d'un fluide dispersé par tricylindre (Source : IPAT, TUBraunschweig, Allemagne). [Bozlar 2009]

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 (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.5.6 Marché:

D'après un rapport de la business communication, le marché mondial total pour les nanocomposites 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 nanocomposites, BRG Townsend Inc. prévoyait, en 2002, que la consommation pourrait atteindre (2200 tonnes) par an d'ici 2007 et (45000 tonnes) en 2011.

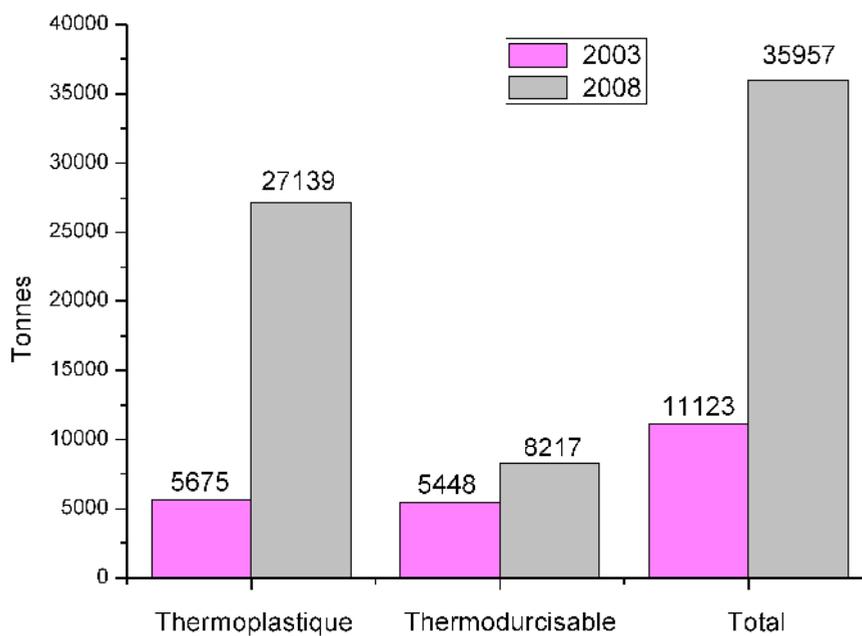


Figure II.7 Production mondiale (en tonnes) de nanocomposites polymères.

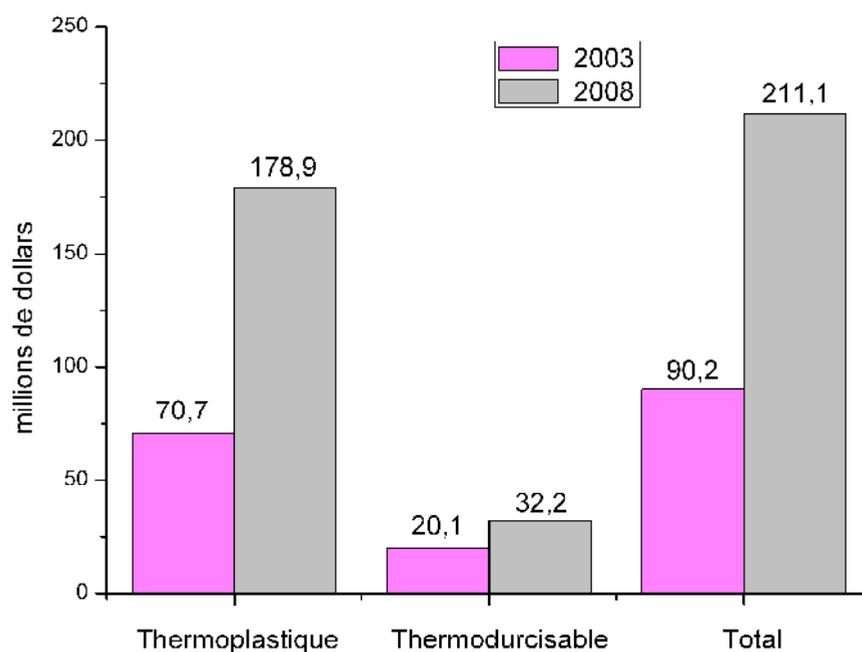


Figure II.8 Production mondiale (montant en millions de dollars) de nanocomposites polymères.

## II.6 Conclusion:

Les nanocomposites 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.

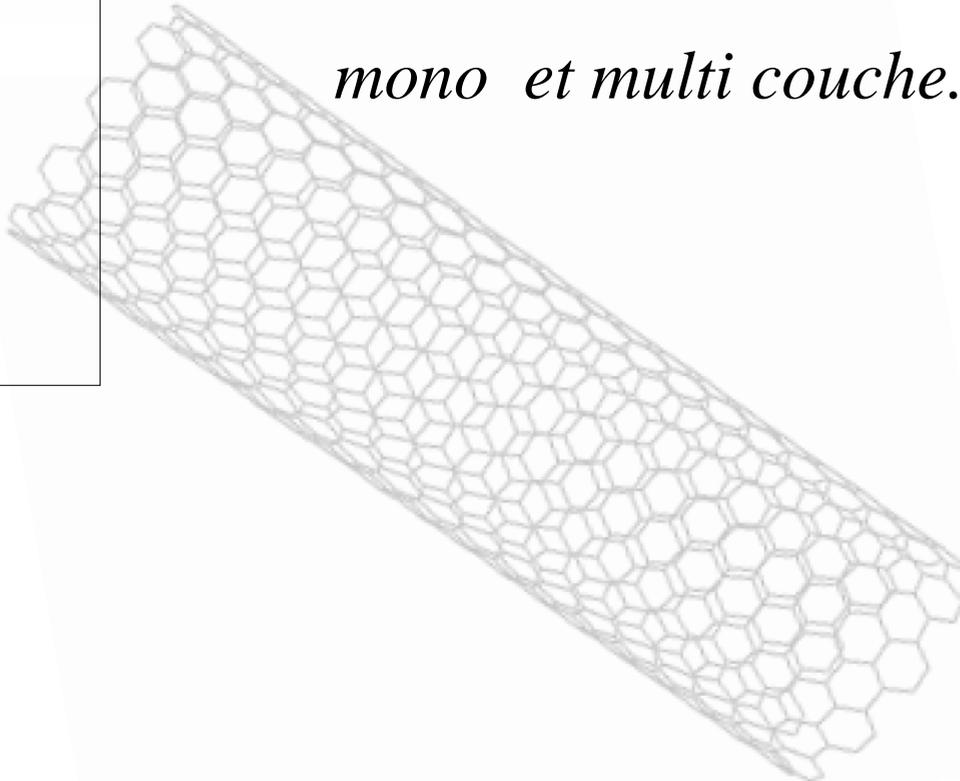
La diminution de la taille des renforts que l'on insère dans la matrice conduit à une très importante augmentation de la surface des interfaces dans le composite. Or, c'est précisément cette interface qui contrôle l'interaction entre la matrice et les renforts, expliquant une partie des propriétés singulières 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

03

---

*Les propriétés mécaniques  
d'un nanotube  
mono et multi couche.*



### III.1 Introduction:

(100 000) fois plus fin qu'un cheveu, un nanotube de carbone est (100) fois plus résistant et (6) fois plus léger que l'acier. Ses avantages ne s'arrêtent pas là : il est aussi flexible et conducteur. Il possède d'excellentes propriétés mécaniques, thermiques et électroniques. De leurs propriétés mécaniques remarquables. Un nanotube de carbone peut avoir un module de Young plus élevé que (1 TPa) [Lu 1997]. Des recherches intéressantes de nanotubes de carbone peuvent être trouvés dans les journaux. [Thostenson 1899] [Gao 2001]

Les études sur les propriétés mécaniques des nanotubes de carbone ont mis l'accent à la fois sur l'étude expérimentale et étude théorique. Une des approches expérimentales est d'obtenir le module d'Young en mesurant les amplitudes de vibration thermique intrinsèque des nanotubes de carbone. Suivant cette approche, Une étude expérimentale sur un nanotube monocouche a été présenté par Krishnan et al. [Krishnan 1998], qui ont déclaré un module de Young de 1,3 (-0.4 /+ 0.6) TPa mesurées à partir de 27 (SWCNTs). Le modèle de poutre simplement appuyée a été utilisé par Salvetat et al. [Salvetat 1999 (1)] [Salvetat 1999 (2)] pour simuler les déflexions de (SWCNT) de tailles différentes. Ils ont constaté que le module de Young de (MWCNT) était d'environ (1 TPa).

Dans l'étude théorique, les propriétés mécaniques de carbone nanotubes ont été simulées respectivement par la modélisation atomistique et la mécanique des milieux continus. Une méthode typique de la modélisation atomistique est la dynamique moléculaire classique (MD) est utilisée par Yao et al. [Yao 2002], ils ont choisi la fonction de Brenner pour étudier les propriétés mécaniques de (SWCNT) type armchair ayant un diamètre (1,2 nm et 4,7 nm) de longueur, un module de Young de (3,62 TPa) et une résistance à la traction de (9,6 GPa) ont été calculé. Cornwell et al. [Cornwell 1998] avec la méthode de Tersoff-Brenner, ont constaté que le module d'Young de nanotubes de carbone avec des rayons allant de (0.5 à 1 nm) varie de (400 à 800 GPa). Shintani et al. [Shintani 2003] ont obtenu la dépendance de coefficient de poisson avec la chiralité d'un nanotube monocouche par l'utilisation de la dynamique moléculaire (MD). Hernandez et al. [Hernandez 1998] ont trouvé par la dynamique moléculaire des (SWCNTs) de différentes chiralité, un module de Young et un coefficient de poisson de (1.24TPa et 0.26) respectivement.

Dans ce chapitre on utilise le lien entre la mécanique moléculaire et la mécanique des solides, un modèle équivalent en énergie est utilisé pour l'étude des propriétés mécaniques d'un nanotube monocouche de carbone (SWCNTs). Premièrement, on base sur le principe de la mécanique moléculaire, l'énergie potentielle totale du système associé à la déformation des liaisons carbone-carbone et la variation d'angles des hexagones est obtenue. Puis, en considérant le (SWCNT)

comme un cylindre mince soumis à un chargement axial de traction ou un chargement de torsion, l'énergie de déformation est obtenue sur la base de la mécanique des milieux continus. Ensuite, on détermine le module de Young, le module de cisaillement et coefficient de poisson par l'égalité de l'énergie potentielle totale et l'énergie de déformation.

### III.2 Le modèle de la mécanique moléculaire:

Un nanotube monocouche est constitué d'un seul feuillet de graphène enroulée sur elle-même, de manière à former un cylindre unique. Le nano-objet obtenu est alors unidimensionnel. Les atomes de carbone restent dans un état d'hybridation ( $sp^2$ ). Sa géométrie est déterminée par son diamètre et son hélicité. Cette dernière dépend des conditions d'enroulement de la feuille de graphène. Elles sont définies par un vecteur de chiralité noté ( $\vec{ch}$ ) ou bien par un angle d'hélicité et un diamètre (*fig III.1*).

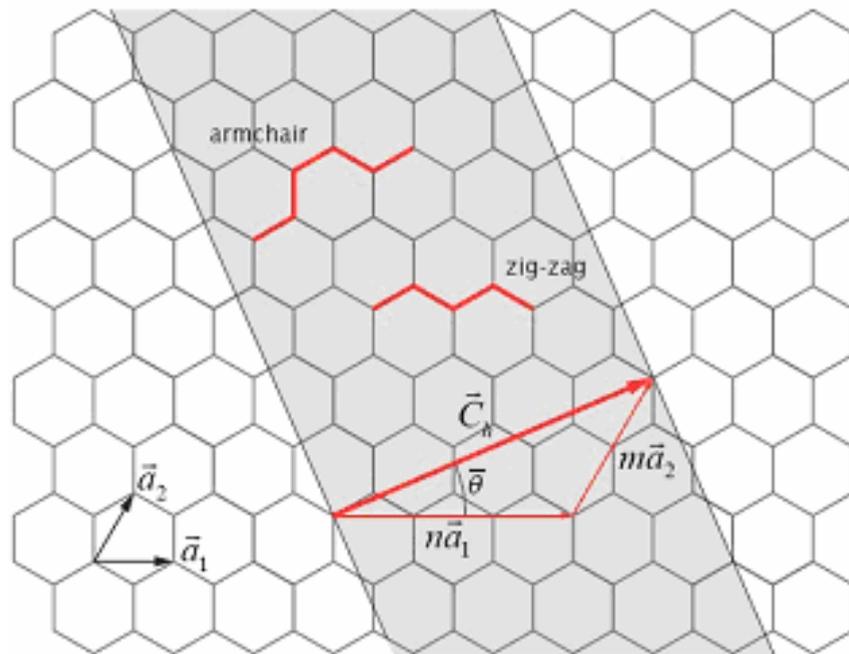


Figure III.1: Structure d'un plan de graphène en deux dimensions. Le réseau hexagonal est décrit à partir des deux vecteurs de base ( $\vec{a}_1$ ) et ( $\vec{a}_2$ ) [Yongdong 2006].

Une feuille de graphène est un pavage hexagonal à deux dimensions d'atomes de carbone de côté ( $l_0 = 0.142nm$ ) (*fig III.1*) [Yongdong 2006].

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 ( $\vec{ch}$ ). [Izard 2004]

Le vecteur chiral ( $\vec{ch}$ ) est une combinaison linéaire des vecteurs de base du graphène ( $\vec{a}_1$  et  $\vec{a}_2$ ):

$$\vec{ch} = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \quad (3.1)$$

Où  $(n, m)$  est un couple de nombres entiers. Ce couple  $(n, m)$  définit entièrement la structure du nanotube. [Izard 2004]

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 [Hamada 1992] a utilisé une base de  $(120^\circ)$  pour définir les coordonnées des nanotubes, tandis que Dunlap [Dunlap 1992] a utilisé une base de  $(60^\circ)$ .

L'angle ( $\bar{\theta}$ ) 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 (*fig III.3*). [Izard 2004]

Les nanotubes peuvent être classés selon leur hélicité. Il existe trois hélicités différentes:

- $\bar{\theta} = 0^\circ$  ( $n=0$  ou  $m=0$ ) : le nanotube est non chiral, de type zigzag. (*fig III.2b*)
- $\bar{\theta} = 30^\circ$  ( $n=m$ ) : le nanotube est non chiral, de type chaise ou armchair. (*fig III.2c*)
- $\bar{\theta} \neq 0^\circ$  et  $\neq 30^\circ$  : le nanotube est chiral. (*fig III.2a*)

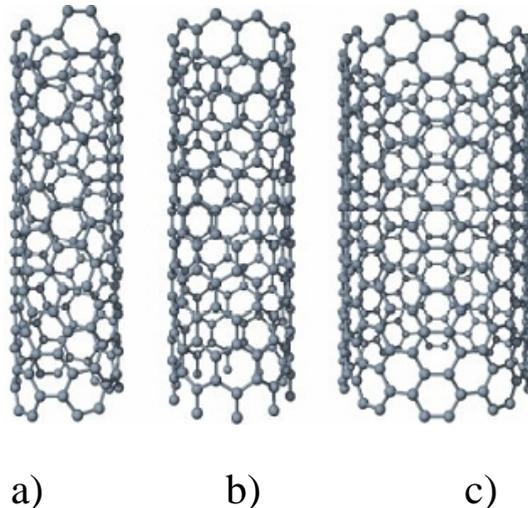


Figure III.2: Nanotubes de carbone monofeuillets, a) nanotube chiral (6,4), b) nanotube non chiral, de type zigzag (10,0), c) nanotube non chiral, de type armchair (10,10). Les tubes sont représentés à l'échelle et ont pour diamètres respectifs 0.68 nm, 0.78 nm et 1.36 nm. [Izard 2004].

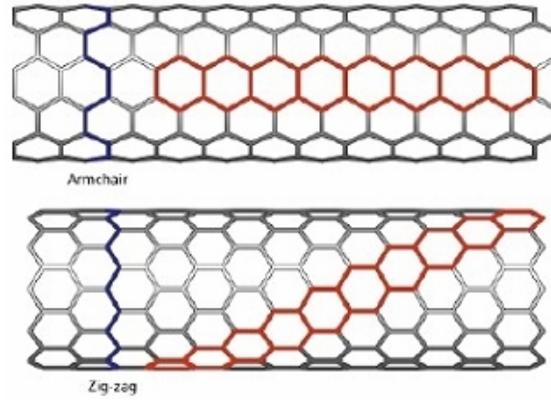


Figure III.3: Exemples d'hélices dessinées à la surface des nanotubes [Izard 2004].

Il existe un certain nombre de relations permettant de calculer le vecteur de chiralité, le diamètre et l'angle de chiralité, à partir de la seule connaissance du couple  $(n, m)$ : [Bernard 2007]

- vecteur  $(\vec{ch})$ .

$$\|\vec{ch}\| = l_0 \sqrt{3} \sqrt{m^2 + n^2 + mn} \quad (3.2)$$

- On déduit l'expression du diamètre du nanotube.

$$D = l_0 \sqrt{3} \frac{\sqrt{(m^2 + n^2 + mn)}}{\pi} \quad (3.3)$$

Où  $(l_0)$  la longueur de la liaison carbone-carbone ( $l_0 = 1,42$  nm). [Bernard 2007]

- On peut aussi définir de la même manière l'angle de chiralité  $(\bar{\theta})$  qui est l'angle entre les

vecteurs  $(\vec{ch})$  et  $(\vec{a}_1)$ .

$$\bar{\theta} = \arctan \frac{\sqrt{3}m}{m+2n} = \arccos \frac{2n+m}{2\sqrt{(m^2 + n^2 + mn)}} \quad (3.4)$$

Du point de vue mécanique moléculaire, un nanotube de carbone est considérée comme une grande molécule constituée par des atomes de carbone. Les noyaux des atomes sont considérés comme des points matériels. Leurs mouvements sont régis par un champ de force, qui est généralisé par l'interaction (électron-noyau) et (noyau-noyau). Habituellement, le champ de force est exprimé sous la forme d'énergie potentielle. Elle dépend uniquement sur les positions relatives des noyaux. L'expression générale de l'énergie potentielle totale, en omettant l'interaction électrostatique, est la somme d'énergies dues à des interactions liées ( $c-c$ ) et non-liées (van der Walls). [Rappe 1992]

$$U = U_{\rho} + U_{\theta} + U_{\tau} + U_w + U_{vdw} \quad (3.5)$$

Où  $(U_{\rho}, U_{\theta}, U_{\tau}, U_w)$  sont des énergies associées aux liaisons allongées, la variation des angles, torsion et inversion, respectivement,  $(U_{vdw})$  est l'énergie due à l'interaction non-liée de van der Walls. [Wu 2006]

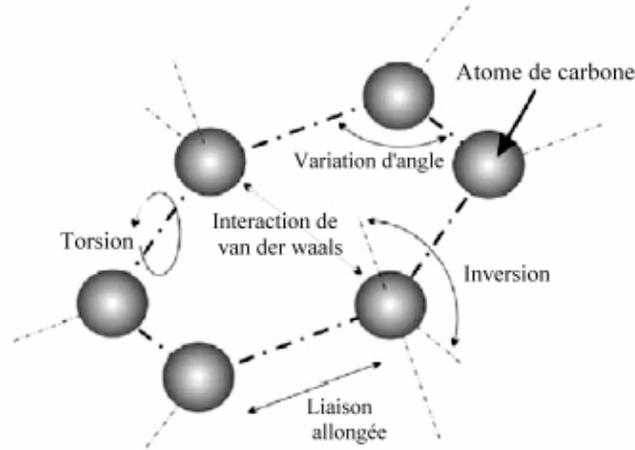


Figure III.4: L'énergie due à des interactions liées (c-c) et non-liées (van der Walls) [Mahmood 2010]

Généralement pour un nanotube monocouche (SWCNT) soumis à des chargements de traction et de torsion, l'énergie due à l'interaction non-liée de van der Walls est négligeable, tandis que l'énergie due à la torsion et l'inversion reste insignifiant sur l'énergie potentielle inter atomes seul l'énergies associées aux liaisons allongées et la variation des angles sont importantes dans le système énergétique potentielle totale. Par conséquent, l'équation. (3.5) peut être simplifiée comme:

$$U = U_{\rho} + U_{\theta} = \frac{1}{2} \sum_i K_i (dR_i)^2 + \frac{1}{2} \sum_j C_j (d\theta_j)^2 \quad (3.6)$$

Où  $(dR_i$  et  $K_i)$  sont l'allongement et la constante d'allongement de la liaison  $(i)$ , respectivement,  $(d_j$  et  $C_j)$  sont la variation d'angle  $(j)$  et sa constante. Ainsi nous pouvons obtenir la force d'allongement et l'équation d'équilibre du moment de torsion.

$$F = KdR, \quad M = Cd\theta \quad (3.7)$$

### III.3 Les propriétés mécaniques des nanotubes monocouches (SWCNT's):

Un nanotube monocouche peut être considéré comme un modèle de cylindre mince qui est composé de structure moléculaire liée par des liaisons carbone-carbone. Pour obtenir les équations d'équilibre de cette structure, la structure moléculaire peut être substitué par le modèle de structure représenté dans la (fig III.5). Dans ce qui suit, le module de Young, le module de cisaillement et le coefficient de Poisson d'un nanotube de carbone monocouche sont étudiées, respectivement.

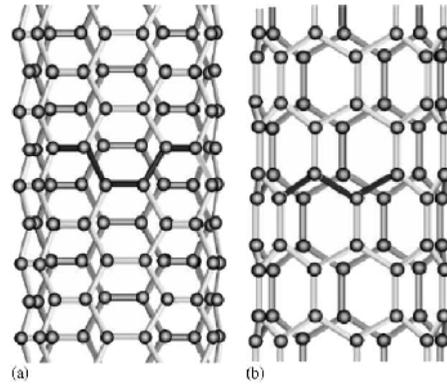


Figure III.5: Schéma représente: (a) un nanotube armchair et (b) un nanotube zigzag.

### III.3.1 module de Young:

Un nanotube armchair soumis à une charge axiale est d'abord étudié. Selon sa structure, la liaison carbone-carbone et l'angle peuvent être classés en deux types de liaisons et angles, liaison ( $a$  et  $b$ ), et l'angle ( $\alpha$  et  $\beta$ ), respectivement dans la (fig III.6a). Pour un nanotubes de carbone type armchair, nous supposons que la force exercée sur la liaison ( $b$ ) dans la direction axiale est ( $f$ ) (fig III.6b).

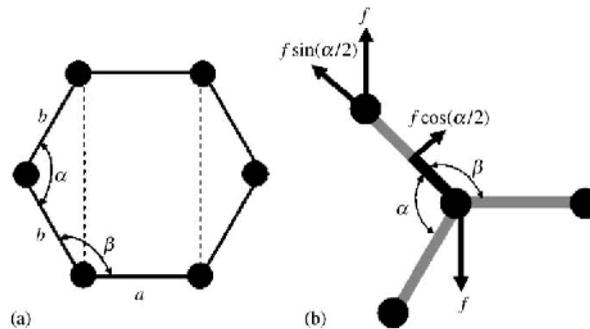


Figure III.6: Schéma d'un nanotube de carbone type armchair: (a) hexagonale (b) distribution de la Force en liaison [Wu 2006].

Dans le plan ( $b$ - $b$ ), les deux composantes de la force ( $f$ ), l'un est ( $f \sin(\alpha/2)$ ) le long de la direction de la liaison, et l'autre ( $f \cos(\alpha/2)$ ) perpendiculaire à la liaison. Par l'utilisation de l'équation d'équilibre des forces, l'allongement ( $db$ ) de la liaison est:

$$db = \frac{1}{K} f \sin(\alpha/2) \quad (3.8)$$

Pour ( $\alpha = 120^\circ$ ), l'énergie due a l'allongement de la liaison peut être écrite comme.

$$\begin{aligned} U_\rho &= \frac{1}{2} K (db)^2 = \frac{1}{2} K \left( \frac{f^2 \sin^2(\alpha/2)}{K^2} \right) \\ &= \frac{3 f^2}{8 K} \end{aligned} \quad (3.9)$$

Les expressions de la variation angles  $d\alpha$  et  $d\beta$  doivent être trouvés en premier, afin d'obtenir l'énergie. La liaison  $(b)$  est divisé en deux moitiés, de sorte que le moment de rotation exercé sur la moitié droite dans le plan  $(b-b)$  est  $(fl_0 \cos(\alpha/2))/2$ .

D'autre part, le moment de rotation produit par la variance d'angle  $d\alpha$  dans le plan  $(b-b)$  est  $(Cd\alpha)$ , et par  $d\beta$  dans le plan  $(a-b)$  est  $(Cd\beta \cos \varphi)$ . Ainsi l'équation d'équilibre des moments peut être écrite comme.

$$\frac{fl_0}{2} \cos(\alpha/2) = Cd\alpha + Cd\beta \cos \varphi \quad (3.10)$$

Où  $\varphi$  est l'angle de torsion entre le plan  $(b-b)$  et plan  $(a-b)$ , qui peut être calculée par.

$$\cos \varphi = \frac{\tan(\alpha/2)}{\tan \beta} \quad (3.11)$$

Sur la base de la structure géométrique de  $(n, n)$  des nanotubes, la relation entre les angles  $(\alpha)$  et  $(\beta)$  peut être écrite comme suit:

$$\cos \beta = -\cos(\alpha/2) \cos(\pi/2n) \quad (3.12)$$

La dérivation des deux côtés de l'équation. (3.12), on obtient.

$$\begin{aligned} \Rightarrow -d\beta \sin \beta &= \frac{1}{2} d\alpha \sin(\alpha/2) \cos(\pi/2n) \\ \Rightarrow d\beta &= -\frac{\sin(\alpha/2)}{2 \sin \beta} \cos(\pi/2n) d\alpha \end{aligned} \quad (3.13)$$

En substituant l'équation. (3.13) dans l'équation. (3.10), l'expression de  $d\alpha$  peut être écrite comme suit:

$$\begin{aligned} \frac{fl_0}{2} \cos(\alpha/2) &= Cd\alpha + Cd\beta \cos \varphi \\ \Rightarrow d\alpha &= \frac{fl_0}{2C} \cos(\alpha/2) - d\beta \cos \varphi \\ \Rightarrow d\alpha &= \frac{fl_0}{2C} \cos(\alpha/2) + \frac{\sin(\alpha/2)}{2 \sin \beta} \cos(\pi/2n) d\alpha \cos \varphi \\ \Rightarrow d\alpha &= \frac{fl_0}{2C} \frac{2 \cos(\alpha/2) \sin \beta}{2 \sin \beta - \sin(\alpha/2) \cos(\pi/2n) \cos \varphi} \\ \Rightarrow d\alpha &= \frac{fl_0}{C} \frac{\sin^2 \beta \cos^2(\alpha/2)}{2 \sin^2 \beta \cos(\alpha/2) - \sin^2(\alpha/2) \cos \beta \cos(\pi/2n)} \\ \Rightarrow d\alpha &= \frac{fl_0 \lambda_{a1}}{C} \end{aligned} \quad (3.14)$$

Où

$$\lambda_{a1} = \frac{\sin^2 \beta \cos^2(\alpha/2)}{2 \sin^2 \beta \cos(\alpha/2) - \sin^2(\alpha/2) \cos \beta \cos(\pi/2n)} \quad (3.15)$$

Pour ( $\alpha=120^\circ$ ), l'équation. (3.15) peut être simplifiée comme suit:

$$\begin{aligned} \lambda_{a1} &= \frac{\frac{1}{4} \sin^2 \beta}{\frac{2}{2} \sin^2 \beta - \frac{3}{4} \cos \beta \cos(\pi/2n)} \\ \lambda_{a1} &= \frac{\frac{1}{4} (1 - \cos^2 \beta)}{(1 - \cos^2 \beta) - \frac{3}{4} \cos \beta \cos(\pi/2n)} \\ \Rightarrow \lambda_{a1} &= \frac{4 - \cos^2(\pi/2n)}{16 + 2 \cos^2(\pi/2n)} \end{aligned} \quad (3.16)$$

Donc, l'énergie associée à la variation angle ( $d$ ) est.

$$\begin{aligned} U_{\theta\alpha} &= \frac{1}{2} C (d\alpha)^2 \\ \Rightarrow U_{\theta\alpha} &= \frac{1}{2} \frac{f^2 l_0^2 \lambda_{a1}^2}{C} \end{aligned} \quad (3.17)$$

En substituant l'équation (3.14) dans l'équation. (3.13), par l'utilisation l'équation. (3.6), l'énergie associée à la variation angle ( $d$ ) peut être obtenu comme suit:

$$\begin{aligned} \Rightarrow U_{\theta\beta} &= \frac{1}{2} C \left( \frac{-\sin(\alpha/2)}{2 \sin \beta} \cos(\pi/2n) d\alpha \right)^2 \\ \Rightarrow U_{\theta\beta} &= \frac{1}{2} \frac{f^2 l_0^2}{C} \left[ \frac{\sin^2(\alpha/2)}{4 \sin^2 \beta} \cos^2(\pi/2n) \frac{(4 - \cos^2(\pi/2n))^2}{(16 + 2 \cos^2(\pi/2n))^2} \right] \\ \Rightarrow U_{\theta\beta} &= \frac{1}{2} \frac{f^2 l_0^2}{C} \left[ \frac{(12 - 3 \cos^2(\pi/2n)) \cos^2(\pi/2n)}{4(16 + 2 \cos^2(\pi/2n))^2} \right] \\ \Rightarrow U_{\theta\beta} &= \frac{1}{2} \frac{f^2 l_0^2}{C} \left[ \sqrt{\frac{(12 - 3 \cos^2(\pi/2n)) \cos^2(\pi/2n)}{4(16 + 2 \cos^2(\pi/2n))^2}} \right]^2 \\ \Rightarrow U_{\theta\beta} &= \frac{1}{2} \frac{f^2 l_0^2 \lambda_{a2}^2}{C} \end{aligned} \quad (3.18)$$

Où

$$\Rightarrow \lambda_{a2} = \frac{\sqrt{12 - 3 \cos^2(\pi/2n)} \cos(\pi/2n)}{32 + 4 \cos^2(\pi/2n)} \quad (3.19)$$

Pour un nanotube de carbone type armchair, le nombre des hexagonales le long de la direction circonférentielle est  $(2n)$ . En supposant que le nombre des hexagonales le long de la direction axiale est  $(N')$ , par conséquent, on a  $(2N'n)$  hexagonales de carbone, et  $(4N'n)$  liaison  $(b)$ . Il y a aussi  $(4N'n)$  angles  $(\ )$  et  $(8N'n)$  angles  $(\ )$  dans un nanotubes de carbone type armchair. Pour un hexagonale de carbone composé de deux angles  $(\ )$  et quatre angles  $(\ )$ , l'énergie potentielle total d'un nanotube de carbone type armchair est: [Wu 2006]

$$\Rightarrow U = \frac{3f^2(4N'n)}{8K} + \frac{1}{2} \frac{f^2 l_0^2 \lambda_{a1}^2 (4N'n)}{C} + \frac{1}{2} \frac{f^2 l_0^2 \lambda_{a2}^2 (8N'n)}{C}$$

$$\Rightarrow U = \frac{3N'nf^2}{2K} + \frac{2N'nf^2 l_0^2 \lambda_{a1}^2}{C} + \frac{4N'nf^2 l_0^2 \lambda_{a2}^2}{C} \quad (3.20)$$

Selon la mécanique des matériaux, l'énergie de déformation d'un cylindre mince de longueur  $(L)$  soumis à une force axiale  $(F)$  est:

$$U_b = \frac{1}{2} \int_0^L \frac{F^2}{E_a A} dL = \frac{1}{2} \frac{F^2 L}{E_a A} \quad (3.21)$$

Basé sur les précédentes hypothèses, nous pouvons constater que la longueur d'un nanotube de carbone  $(n, n)$  est,  $(L = \sqrt{3}N'l_0)$ , et la force axiale  $(F = 2nf)$ . Par l'utilisant de l'équation (3.3), la surface de la section du nanotube peut être écrit comme,  $(A = 2\pi Rt = 3nl_0 t)$  ( $t$  est l'épaisseur de la couche du nanotube). Ainsi l'expression de l'énergie de déformation d'un cylindre mince correspondant à un nanotube type armchair est:

$$\Rightarrow U_b = \frac{2N'nf^2}{\sqrt{3}E_a t} \quad (3.22)$$

En comparant l'énergie potentielle moléculaire total et l'énergie de déformation d'un nanotube type armchair, le module d'Young équivalent peut être obtenu comme suit: [Wu 2006]

$$\frac{2N'nf^2}{\sqrt{3}E_a t} = \frac{3N'nf^2}{2K} + \frac{2N'nf^2 l_0^2 \lambda_{a1}^2}{C} + \frac{4N'nf^2 l_0^2 \lambda_{a2}^2}{C}$$

$$\Rightarrow E_a = \frac{4\sqrt{3}}{3} \frac{KC}{3Ct + 4Kl_0^2 t (\lambda_{a1}^2 + 2\lambda_{a2}^2)} \quad (3.23)$$

Pour  $(n - )$ , l'expression du module de Young d'un graphite est donnée par.

$$\Rightarrow E_g = \frac{8\sqrt{3}KC}{18Ct + Kl_0^2 t} \quad (3.24)$$

Pour un nanotube zigzag, les positions des liaisons et des angles sont présentées sur la (fig III. 7a). Il est vu que l'énergie potentielle n'est pas seulement associée à l'allongement de la liaison b, mais aussi avec la liaison a. Donc, l'équation d'équilibre des forces et des moments peuvent être obtenues:

$$f \cos(\pi - \beta) = Kdb \quad (3.25)$$

$$2f = Kda \quad (3.26)$$

$$\frac{fl_0}{2} \sin(\pi - \beta) = Cd\beta + Cd\alpha \cos \varphi \quad (3.27)$$

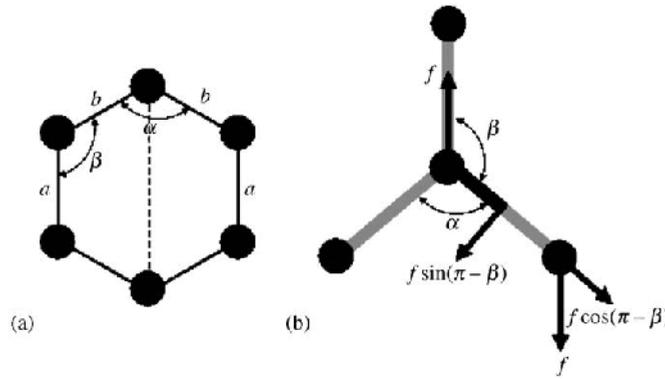


Figure III.7: Schéma d'un nanotube de carbone type zigzag ( $n, 0$ ): (a) l'hexagonale (b) répartition de la force en liaison [Wu 2006].

Où ( $da$ ) et ( $db$ ) sont les allongements des liaisons ( $a$  et  $b$ ). La relation entre les angles ( $\alpha$  et  $\beta$ ) est:

$$\sin(\alpha/2) = \sin \beta \cos(\pi/2n) \quad (3.28)$$

De même, l'énergie potentielle associée à l'allongement des liaisons ( $a$  et  $b$ ) sont:

$$U_{\rho b} = \frac{1}{2} K(db)^2 = \frac{f^2}{8K}, \quad U_{\rho a} = \frac{1}{2} K(da)^2 = \frac{2f^2}{K} \quad (3.29)$$

Et les l'énergie potentielle associée à la variation des angles ( $d\alpha$  et  $d\beta$ ) sont:

$$U_{\theta \alpha} = \frac{1}{2} \frac{f^2 l_0^2 \lambda_{z1}^2}{C}, \quad U_{\theta \beta} = \frac{1}{2} \frac{f^2 l_0^2 \lambda_{z2}^2}{C} \quad (3.30)$$

Où

$$\lambda_{z1} = \frac{-3\sqrt{4 - 3\cos^2(\pi/2n)} \cos(\pi/2n)}{8\sqrt{3} - 2\sqrt{3}\cos^2(\pi/2n)} \quad (3.31)$$

$$\lambda_{z2} = \frac{12 - 9\cos^2(\pi/2n)}{16\sqrt{3} - 4\sqrt{3}\cos^2(\pi/2n)} \quad (3.32)$$

Ainsi, sur la base de la structure d'un nanotube type zigzag, l'énergie potentielle moléculaire totale peut être obtenu comme suit:

$$U = \frac{9N'nf^2}{4K} + \frac{N'nf^2l_0^2\lambda_{z1}^2}{C} + \frac{2N'nf^2l_0^2\lambda_{z2}^2}{C} \quad (3.33)$$

L'énergie de déformation d'un cylindre mince correspondant à un nanotube type zigzag est:

$$\Rightarrow U_b = \frac{\sqrt{3}N'nf^2}{E_z t} \quad (3.34)$$

Donc, le module de Young équivalent d'un nanotube type zigzag est [Wu 2006]:

$$\frac{\sqrt{3}N'nf^2}{E_z t} = \frac{9N'nf^2}{4K} + \frac{N'nf^2l_0^2\lambda_{z1}^2}{C} + \frac{2N'nf^2l_0^2\lambda_{z2}^2}{C}$$

$$E_z = \frac{4\sqrt{3}KC}{9Ct + 4Kl_0^2t(\lambda_{z1}^2 + 2\lambda_{z2}^2)} \quad (3.35)$$

Pour ( $n \rightarrow \infty$ ) dans ( $z1$  et  $z2$ ) on peut obtenir le module de Young de graphite à nouveau.

### III.3.2 Le module de cisaillement:

De même, un nanotube de carbone type armchair soumis à un chargement de torsion, le modèle analytique est présenté sur la (fig III.8). Lorsque les contraintes de cisaillement dans les deux directions sont les même, la relation entre ( $f_1$  et  $f_2$ ) est comme suit:

$$f_1 = \frac{\sqrt{3}}{3} f_2 \quad (3.36)$$

L'équation d'équilibre des forces est:

$$f_1 \sin\left(\frac{\alpha}{2}\right) + f_2 \cos\left(\frac{\alpha}{2}\right) = Kdb \quad (3.37)$$

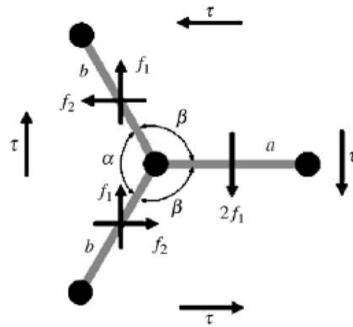


Figure III.8: Schéma présente la distribution des forces d'un nanotube type armchair. [Wu 2006]

Pour ( $\alpha = 120^\circ$ ) l'énergie associée à l'allongement de la liaison peut être obtenue on utilisons les équations (3.37) et (3.6):

$$U_\rho = \frac{1}{2} K(db)^2 = \frac{1}{2} \frac{f_2^2}{K} \quad (3.38)$$

L'équation d'équilibre des moments exercé sur la moitié droite de la liaison ( $b$ ) est:

$$f_2 \frac{l_0}{2} \sin\left(\frac{\alpha}{2}\right) - f_1 \frac{l_0}{2} \cos\left(\frac{\alpha}{2}\right) = Cd\beta \cos \varphi \quad (3.39)$$

Par l'utilisation des équations (3.39), (3.11) et (3.12) la variation d'angle ( $d\beta$ ) peut être obtenue comme suit:

$$d\beta = -\frac{f_2 l_0 \lambda_a}{6C} \quad (3.40)$$

Donc l'énergie associée à la variation d'angle ( $d\beta$ ) est:

$$U_\theta = \frac{f_2^2 l_0^2 \lambda_a^2}{72C} \quad (3.41)$$

Où

$$\lambda_a = \sqrt{(4/\cos^2(\pi/2n)) - 1} \quad (3.42)$$

Ainsi, l'énergie potentielle moléculaire totale d'un nanotube type armchair peut être obtenu comme suit:

$$U = \frac{2N'nf_2^2}{K} + \frac{N'nf_2^2 l_0^2 \lambda_a^2}{9C} \quad (3.43)$$

L'énergie de déformation due à la torsion d'un cylindre mince correspondant à un nanotube type armchair est:

$$U_b = \int_L \frac{1}{2} \frac{T^2}{G_a J} dL = \frac{1}{2} \frac{T^2 L}{G_a J} \quad (3.44)$$

Où ( $G_a$ ) est le module de cisaillement, ( $T = 2nf_2 r$ ) est le moment de torsion et ( $J = 2\pi r^3 t$ ) est le constant de torsion correspond au cylindre mince.

Substituant l'expression de ( $T$ ,  $J$  et  $r$ ) dans l'équation (3.44) donne:

$$U = \frac{2\sqrt{3}N'nf_2^2}{3G_a t} \quad (3.45)$$

Le module de cisaillement équivalent d'un nanotube de carbone type armchair peut être obtenue par l'égalité des équations (3.43) et (3.45). [Wu 2006]

$$G_a = \frac{6\sqrt{3}KC}{(18C + Kl_0^2 \lambda_a^2)t} \quad (3.46)$$

Pour ( $n \rightarrow \infty$ ) dans l'expression de ( $\lambda_a$ ) on peut obtenir le module de cisaillement du graphite comme suit:

$$G_g = \frac{2\sqrt{3}KC}{(6C + Kl_0^2)t} \quad (3.47)$$

La (fig III.9) représente le modèle analytique un nanotube de carbone type zigzag soumis à un chargement de torsion. Les équations d'équilibres des forces et des moments est comme suit:

$$f_1 \cos(\pi - \beta) + f_2 \sin(\pi - \beta) = Kdb \quad (3.48)$$

$$2f_2 \frac{l_0}{2} = 2Cd\beta \cos \varphi \quad (3.49)$$

$$f_1 = \sqrt{3}f_2 \quad (3.50)$$

De même, l'énergie potentielle associée à la liaison et la variation d'angle ( $d\beta$ ) d'un nanotube type zigzag peut être obtenu comme suit:

$$U\rho = \frac{3 f^2}{2 K} \quad (3.51)$$

$$U_\theta = \frac{3f^2 l_0^2 \lambda_z^2}{8C} \quad (3.52)$$

Où

$$\lambda_z = \sqrt{(4/3 \cos^2(\pi/2n)) - 1} \quad (3.53)$$

Ainsi, l'énergie potentielle moléculaire totale d'un nanotube type zigzag peut être obtenu comme suit:

$$U = \frac{3N'nf^2}{K} + \frac{3N'nf^2 l_0^2 \lambda_z^2}{2C} \quad (3.54)$$

L'énergie de déformation due à la torsion d'un cylindre mince correspondant à un nanotube type zigzag est:

$$U_b = \frac{\sqrt{3}f^2 N' n}{Gt} \quad (3.55)$$

Le module de cisaillement d'un nanotube de carbone type zigzag peut être obtenue comme suit:

$$G_z = \frac{2\sqrt{3}KC}{6Ct + 3Kl_0^2 \lambda_z^2 t} \quad (3.56)$$

De même, pour ( $n \rightarrow \infty$ ) dans l'expression de ( $\lambda_z$ ) on peut obtenir le module de cisaillement du graphite.

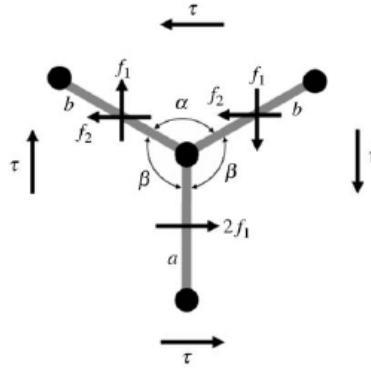


Figure III.9: Schéma présente la distribution des forces d'un nanotube type zigzag. [Wu 2006]

### III.3.3 Coefficient de poisson:

Pour obtenir le coefficient de poisson, la déformation axiale ( $\varepsilon$ ) et la déformation circonférentiel ( $\varepsilon'$ ) d'un nanotube de carbone type armchair est comme suit:

$$\varepsilon = \frac{d[b \sin(\alpha/2)]}{b \sin(\alpha/2)} \quad (3.57)$$

$$\varepsilon' = \frac{d[a + b \cos(\alpha/2)]}{a + b \cos(\alpha/2)} \quad (3.58)$$

Substituant l'expression de ( $db$  et  $d\alpha$ ) dans les équations précédentes considérant les relations ( $a = b = l_0$  et  $\alpha = 120^\circ$ ) donne:

$$\varepsilon = \frac{\sqrt{3}}{2} \frac{f}{Kl_0} + \frac{\sqrt{3}}{6} \frac{fl_0 \lambda_{a1}}{C} \quad (3.59)$$

$$\varepsilon' = \frac{\sqrt{3}}{6} f \left( \frac{1}{Kl_0} - \frac{l_0 \lambda_{a1}}{C} \right) \quad (3.60)$$

A partir de la définition du coefficient de poisson nous avons:

$$\nu = -\frac{\varepsilon'}{\varepsilon} = \frac{l_0^2 \lambda_{a1} K - C}{l_0^2 \lambda_{a1} K + 3C} \quad (3.61)$$

Pour un nanotube de carbone type zigzag La déformation axiale ( $\varepsilon$ ) et la déformation circonférentiel ( $\varepsilon'$ ) est comme suit:

$$\varepsilon = \frac{1}{6} f \left( \frac{9}{2Kl_0} + \frac{\sqrt{3}l_0 \lambda_{z2}}{C} \right) \quad (3.62)$$

$$\varepsilon' = \frac{f}{4Kl_0} - \frac{\sqrt{3}fl_0 \lambda_{z2}}{6C} \quad (3.63)$$

L'expression du coefficient de poisson d'un nanotube de carbone type zigzag est comme suit:

$$\nu = -\frac{\varepsilon'}{\varepsilon} = \frac{l_0^2 \lambda_{z2} K - \frac{\sqrt{3}}{2} C}{l_0^2 \lambda_{z2} K + \frac{3\sqrt{3}}{2} C} \quad (3.64)$$

A partir des équations (3.61) et (3.64) L'expression du coefficient de poisson d'un graphite est donnée par cette relation. [Wu 2006]

$$\nu = \frac{l_0^2 K - 6C}{l_0^2 K + 18C} \quad (3.65)$$

### III.4 L'effet de la température sur le module de Young d'un nanotube de carbone monocouche (SWNT):

Sous les changements de la température d'environnements, le module de Young peut être une fonction de changement de la température comme suit: [Mallick 1997] [Shen 2001]

$$E_N = E_N^0 (1 - 0.0005\theta) \quad (3.66)$$

Où ( $E_N^0$ ,  $\theta$ ) sont le module Young du nanotube de carbone monocouche sous la référence température et le changement de la température.

### III.5 Le module de Young d'un nanotube de carbone multicouche (MWNT):

Zhan et al [Zhan 2002] ont étudié la relation entre le module de Young de (MWNT) et le nombre de couche ( $\bar{N}$ ) d'un nanotube multicouche (MWNT's) par cette relation:

$$E_{MWNT} = \frac{\bar{N}}{\bar{N} - 1 + t/h} \frac{t}{h} E_{SWNT} \quad (3.67)$$

Ou ( $E_{MWNT}$ ,  $E_{SWNT}$ ,  $t$ ,  $\bar{N}$  et  $h$ ) sont le module de Young du nanotube multicouche, le module de Young du nanotube monocouche, l'épaisseur de la couche, le nombre de couche et l'espacement entre les couches.

Dans cette étude les constants de d'allongement de la liaison et la variation d'angle sont: ( $K/2 = 46900 \text{ kcal/mol/nm}^2$ ,  $C/2 = 63 \text{ kcal/mol/rad}^2$ ), la valeur expérimentale du module de Young de graphite est ( $1.06 \text{ TPa}$ ) [Thostenson 1899], et l'épaisseur de la couche du nanotube est ( $t = 0.258 \text{ nm}$ ).

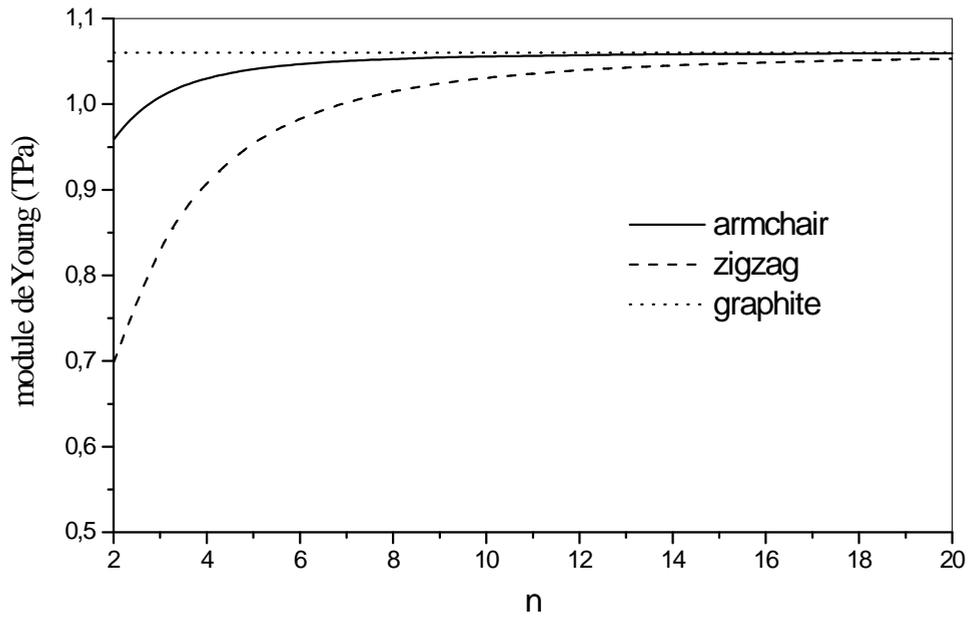


Figure III.10: La variation du module de Young d'un nanotube type armchair et zigzag en fonction de sa chiralité.

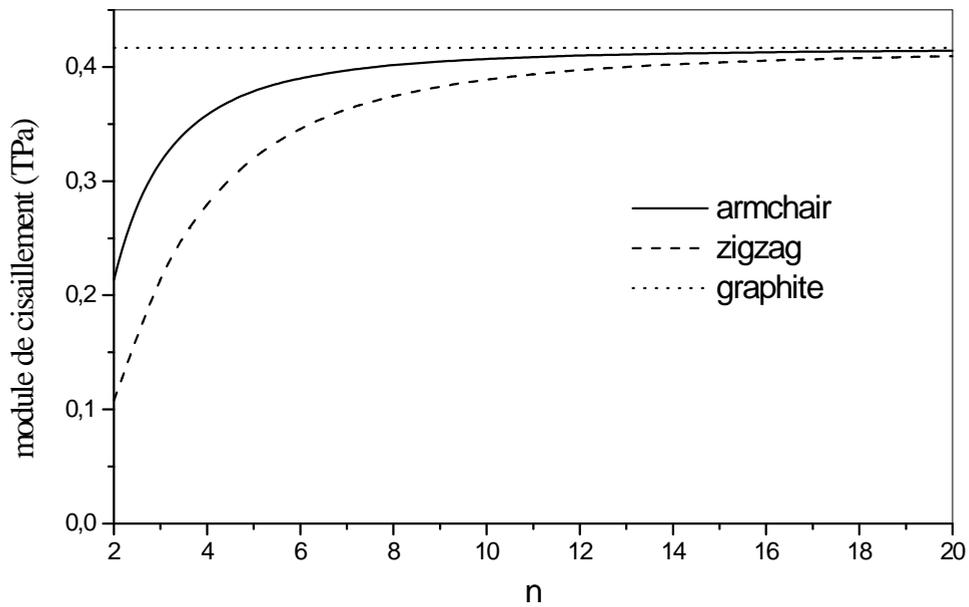


Figure III.11: La variation du module de cisaillement d'un nanotube type armchair et zigzag en fonction de sa chiralité.

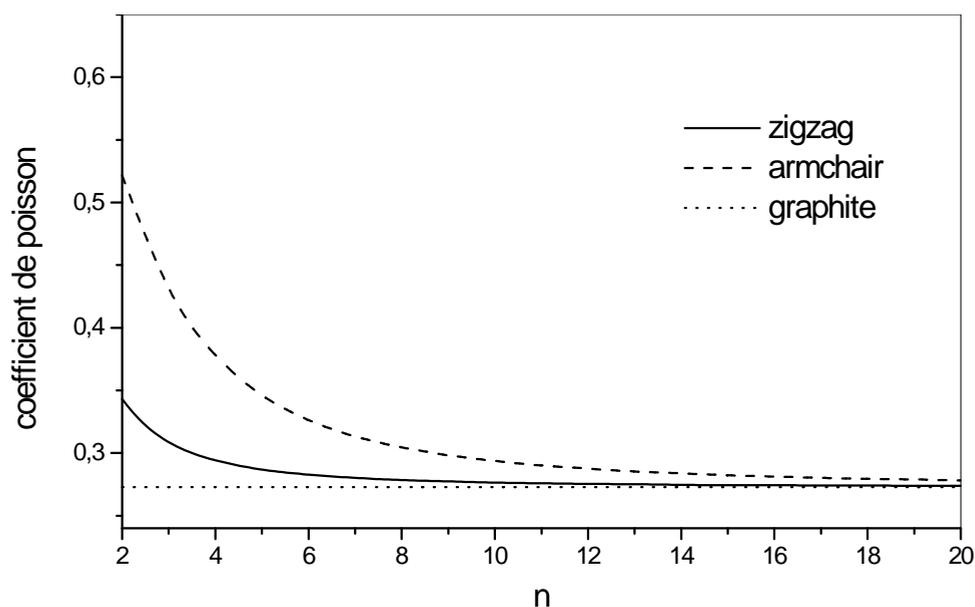


Figure III.12: La variation de coefficient de poisson d'un nanotube de carbone type armchair et zigzag en fonction de sa chiralité.

Dans les (fig III.10, III.11), on présente la variation du module de Young et le module de cisaillement d'un nanotube type armchair, zigzag et le cas du graphite en fonction de la chiralité ou le nombre de maille ( $n$ ).

Il est clair que les valeurs du module de Young et le module de cisaillement augmentent si la chiralité augmente jusqu'à la valeur exacte dans le cas du graphite. On constate que les nanotubes de carbone de type armchair ou zigzag qui ont des grands diamètres sont plus rigide que les autres (*moins de 1nm de diamètre*), parce que le diamètre a une relation directe avec la chiralité. D'autre par les nanotubes de carbone type armchair sont plus rigide que les nanotube type zigzag.

Dans la (fig III.12), on présente la variation du coefficient de poisson d'un nanotube type armchair, zigzag et même le cas du graphite en fonction de la chiralité ( $n$ ). Cette figure montre que le coefficient de poisson diminue si le nombre de maille ( $n$ ) augmente. Le coefficient de poisson pour le nanotube de carbone type zigzag, est un peu grand que le nanotube type armchair.

La raison de cette variation du module de Young, module de cisaillement et le coefficient de poisson est que les nanotubes de carbone de petits diamètres ont une large courbure qui résulte une importante distorsion de la liaison (C-C), et lorsque le diamètre augmente l'effet de la courbure diminue et les valeurs du module de Young, module de cisaillement et le coefficient de poisson approchent à la valeur exacte dans le cas du graphite.

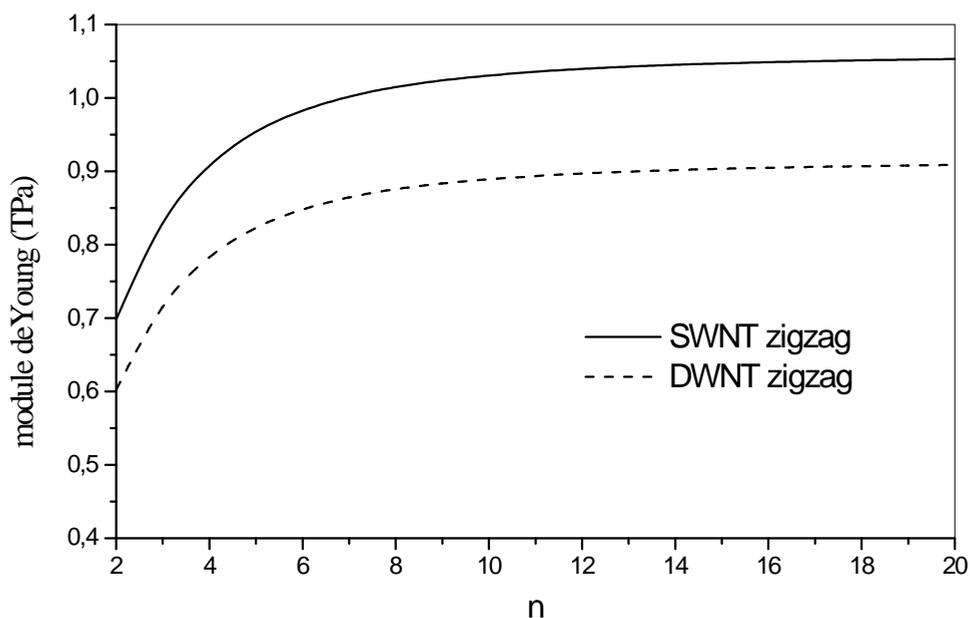


Figure III.13: La variation du module de Young des nanotubes de carbone mono et double couches de type zigzag en fonction du nombre de maille ( $n$ ).

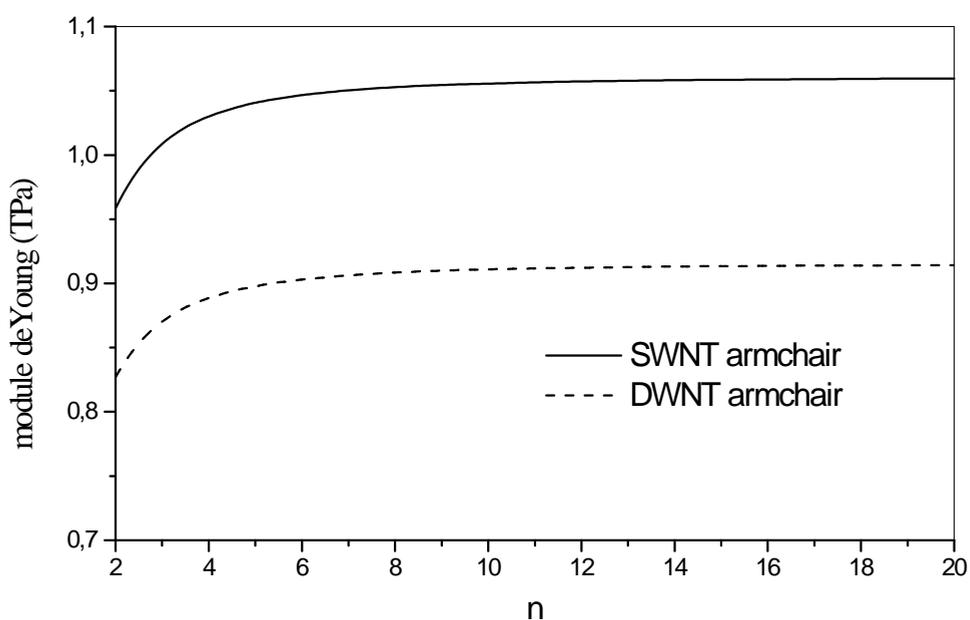


Figure III.14: La variation du module de Young des nanotubes de carbone mono et double couches de type armchair en fonction du nombre de maille ( $n$ ).

Les (fig III.13 et III.14) représentent La variation du module de Young des nanotubes de carbone mono et double couche de type armchair en fonction du nombre de maille  $n$ .

Il est vu dans ces figures que le module de Young du nanotube de carbone augmente si la chiralité augmente, et diminue si le nombre de couche ( $\bar{N}$ ) augmente. On constate que la diminution du module de Young en fonction de nombre de couche revient à la structure du nanotube multicouche parce que dans un nanotube monocouche les atomes de carbone sont bien

souder entre eux, par contre interaction par les force de van der Walls entre les couches du nanotube multicouche est faible.

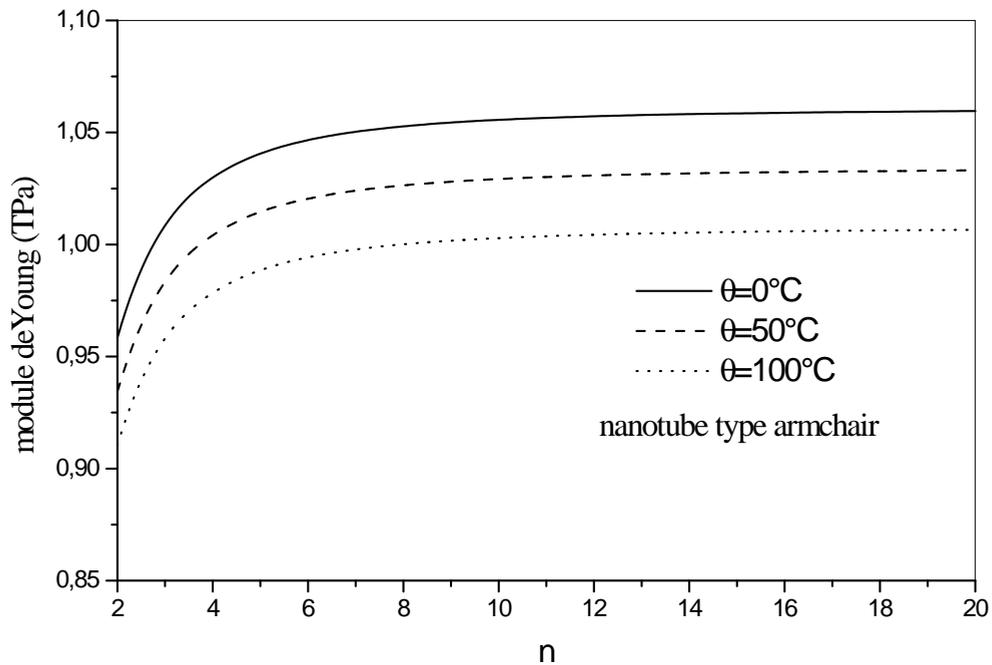


Figure III.15: Variation du module de Young en fonction de nombre de maille ( $n$ ) de carbone monocouche type armchair pour différentes valeurs de la température ( $\theta$ ).

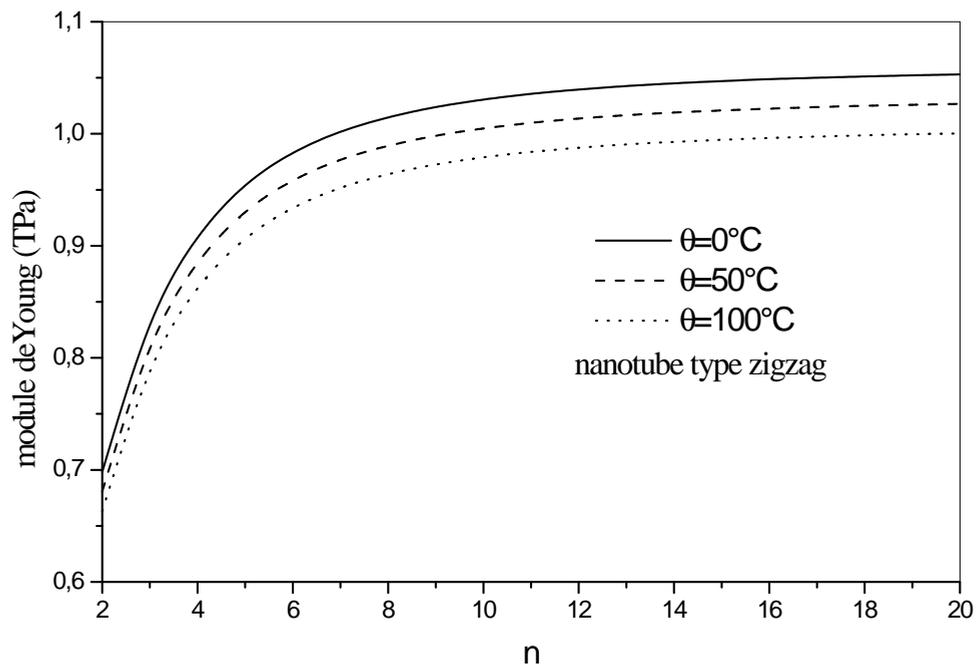


Figure III.16: Variation du module de Young en fonction de nombre de maille ( $n$ ) de carbone monocouche type zigzag pour différentes valeurs de la température ( $\theta$ ).

Il est vu dans les (fig III.15 et III.16) que le module de Young du nanotube de carbone diminue si la valeur de la température augmente. Donc l'influence de la température joue un rôle négatif sur la rigidité du nanotube de carbone.

### III.6 Conclusions:

Basé sur le lien entre la mécanique moléculaire et solide, un modèle équivalent en énergie est utilisé pour l'étude des propriétés mécaniques de (SWCNT). Le module de Young et le module de cisaillement d'un nanotube monocouche (SWCNT) ont été obtenus par l'utilisation de ce modèle. Selon la définition de coefficient de Poisson, sa formule de calcul a également été obtenue. Il a été constaté que pour une augmentation de diamètre du nanotube on a une augmentation de module de Young et le module de cisaillement et une diminution de coefficient de poisson jusqu'à une valeur exacte dans le cas du graphite.

Les nanotubes de petit diamètre (*inférieur de 1nm*) ont une rigidité un peut faible par rapport aux autres nanotube (*diamètre supérieur à 1nm*). D'autre par les nanotubes de carbone type armchair sont plus rigide que les nanotube type zigzag.

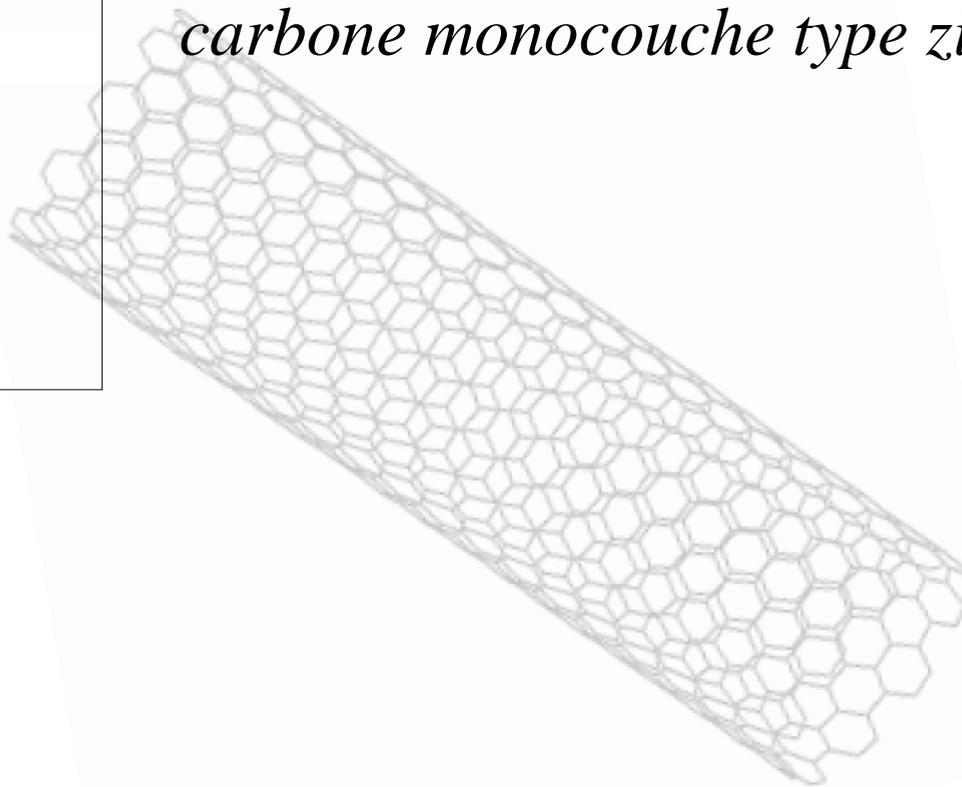
Le coefficient de poisson pour le nanotube de carbone type zigzag, est un peut grand que le nanotube type armchair. De même il diminue si le diamètre du nanotube augmente. On constate aussi que le module de Young du nanotube de carbone diminue d'une part si le nombre de couches ( $\bar{N}$ ) augmente, et d'autre part si la valeur de la température augmente.

# CHAPITRE

## 04

---

*L'effet thermique sur la vibration transversale d'un nanotube de carbone monocouche type zigzag.*



## **IV.1 Introduction:**

Les vibrations structurales sont très indésirables puisqu'elles peuvent causer des problèmes tels que la fatigue structurale, la transmission des vibrations à d'autres systèmes, le bruit interne ou externe 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, (Strutt (Lord Rayleigh) [Strutt 1945]) 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 d'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 aéroélastique 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 Geradin et al [Geradin 1993], avec en introduction une bibliographie importante sur le sujet. On peut également citer Fertis [Fertis 1995] ou encore Timoshenko [Timoshenko 1939], Den Hartog [Den Hartog 1960], Meirovitch [Meirovitch 1967].

Dans ce chapitre, nous présenterons l'effet thermique sur la vibration transversale d'un nanotube de carbone monocouche type zigzag, on commence par le développement du modèle élastique nonlocal de la poutre Euler-Bernoulli et Timoshenko. En suite, différents paramètres

qui influent sur la vibration on été utilisés comme le rapport de petite échelle ( $e0a$ ), le rapport ( $L/d$ ), le nombre de mode ( $k$ ).

## IV.2 Vibration transversale d'un nanotube de carbone monocouche sous l'effet thermique:

La propagation transversale d'onde dans les nanotubes de carbone de type zigzag soumis à un chargement thermique (considéré comme une force axiale) est étudiée en se basant sur le modèle de poutre élastique, dont la vibration est analysée par l'équation d'Euler–Bernoulli, et celle de Timoshenko en utilisant la théorie d'élasticité nonlocal. L'effet de petite taille sur les caractéristiques de vibration des nanotubes de carbone est traité par un modèle de poutre continu. Dans des exemples de calculs, les propriétés mécaniques des nanotubes de carbone sont traitées comme fonctions de changement de température.

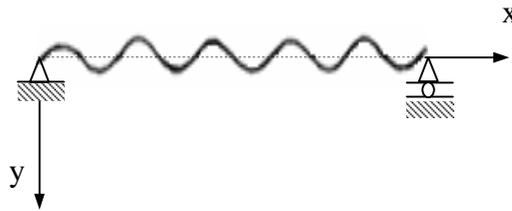


Figure IV.1: Vibration transversale d'une poutre.

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

Dans la théorie d'élasticité nonlocal (Eringen, [Eringen 1972]), la contrainte au niveau d'un point de référence ( $x$ ) est considéré 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:

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

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

$(\alpha(|x-x'|, \tau))$  est le module nonlocal ou la fonction d'atténuation incorporant aux équations constitutives qui caractérisent l'effet nonlocal au point de référence ( $x$ ) produit par la déformation locale de la source.  $(x' \mid x - x' \mid)$  est la distance entre le point de référence ( $x$ ) et le point ( $x'$ ), et  $(\tau = e0a/l)$  (Eringen, [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 pour le modèle de poutre d'Euler-Bernoulli est donnée par [Timoshenko 1921]:

$$\varepsilon = -y \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} \tag{4.3}$$

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

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

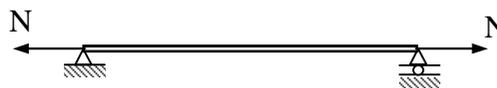


Figure IV.2: Une poutre soumise à un chargement thermique.

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

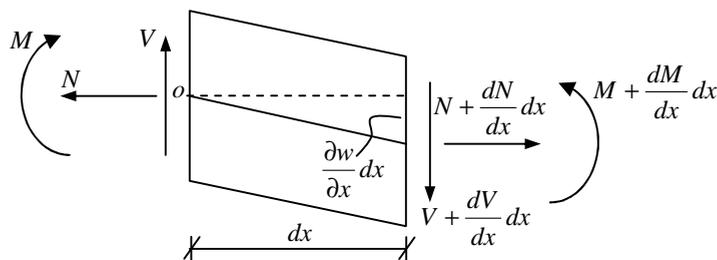


Figure IV.3: Un petit élément de la poutre.

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

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

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:

$$\begin{aligned}
 \Rightarrow \frac{\partial M}{\partial x} + N \frac{\partial w}{\partial x} - V &= 0 \\
 \Rightarrow V = \frac{\partial M}{\partial x} + N \frac{\partial w}{\partial x} & \tag{4.5}
 \end{aligned}$$

L'équation fondamentale de la dynamique est comme suit:

$$\sum F_{/y} = \rho A dx \frac{\partial^2 w}{\partial t^2} \tag{4.6}$$

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

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

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

$$\frac{\partial V}{\partial x} dx = \rho A dx \frac{\partial^2 w}{\partial t^2} \tag{4.8}$$

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

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial \left( \frac{\partial M}{\partial x} + N \frac{\partial w}{\partial x} \right)}{\partial x} dx &= \rho A dx \frac{\partial^2 w}{\partial t^2} \\
 \Rightarrow \frac{\partial^2 M}{\partial x^2} + N \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} &= \rho A \frac{\partial^2 w}{\partial t^2} \\
 \Rightarrow \frac{\partial V}{\partial x} + N \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} &= \rho A \frac{\partial^2 w}{\partial t^2} \tag{4.9}
 \end{aligned}$$

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

Cette équation est l'équation de mouvement de vibration transverse Dans le cas du modèle de poutre d'Euler-Bernoulli d'un nanotube de carbone monocouche [Doyle 1997] [Timoshenko 1921]:

Ou ( $w$ ) est le déplacement transversal, ( $\rho$ ) est la masse volumique, ( $A$ ) est la section transversale du nanotube, et la résultante de la force de cisaillement ( $V$ ) sur la section transversale du nanotube est donnée par la formule suivante:

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

La force thermique ( $N$ ) est une force axiale qui est dépendante de la température et le coefficient de dilatation thermique ( $\alpha$ ): [Benzair 2008] [Avsec 2007]

$$N = -EA\alpha\theta \quad (4.11)$$

Ou ( $\alpha$ ) est le coefficient de dilatation thermique dans la direction de l'axe ( $x$ ), ( $\theta$ ) le changement de la température (entre la température actuelle et la température de référence), ( $E$ ) est le module d'Young du nanotube. ( $N$ ) se présente comme une force de traction, de ce fait ( $N$ ) aura Le signe moins (-) dans l'équation (4.11).

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

$$M = \int_A y\sigma dA \quad (4.12)$$

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].

A partir des relations (4.2), (4.3) et (4.12), le moment de flexion ( $M$ ) pour le modèle nonlocal peut être exprimé par:

$$\begin{aligned} M &= \int_A y(e0a)^2 \frac{\partial^2 \sigma}{\partial x^2} dA - \int_A Ey \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} y dA \\ M &= (e0a)^2 \frac{\partial^2 M}{\partial x^2} - \int_A Ey^2 \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} dA \\ \left[ 1 - (e0a)^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right] M &= -EI \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} \end{aligned} \quad (4.13)$$

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

$$I = \int_A y^2 dA \quad (4.14)$$

Substituons l'éq. (4.9) et (4.10) dans (4.13), on aura:

De l'éq. (4.9)

$$\frac{\partial^2 M}{\partial x^2} = \frac{\partial V}{\partial x} = -N \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} + \rho A \frac{\partial^2 w}{\partial t^2} \quad (4.15)$$

De l'éq. (4.13).

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

La dérivation de l'équation (4.16) est comme suit:

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

On substituant l'équation (4.17) dans l'équation (4.10).

$$V = \frac{\partial M}{\partial x} = -EI \frac{\partial^3 w}{\partial x^3} + (e0a)^2 \left[ \rho A \frac{\partial^3 w}{\partial x \partial t^2} - N \frac{\partial^3 w}{\partial x^3} \right] \quad (4.18)$$

La dérivation de l'équation (4.18) est comme suit:

$$\frac{\partial V}{\partial x} = -EI \frac{\partial^4 w}{\partial x^4} + (e0a)^2 \left[ \rho A \frac{\partial^4 w}{\partial x^2 \partial t^2} - N \frac{\partial^4 w}{\partial x^4} \right] \quad (4.19)$$

On substituant l'équation (4.19) dans l'équation (4.9) pour obtenir l'équation différentielle générale de la vibration transversale d'un nanotube de carbone monocouche basse sur la théorie d'Euler-Bernoulli:

$$\begin{aligned} & -EI \frac{\partial^4 w}{\partial x^4} + (e0a)^2 \left[ \rho A \frac{\partial^4 w}{\partial x^2 \partial t^2} - N \frac{\partial^4 w}{\partial x^4} \right] + N \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} - \rho A \frac{\partial^2 w}{\partial t^2} = 0 \\ \Rightarrow & EI \frac{\partial^4 w}{\partial x^4} + \left( 1 - e0a^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right) \left( \rho A \frac{\partial^2 w}{\partial t^2} - N \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} \right) = 0 \end{aligned} \quad (4.20)$$

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

$$w(x,t) = \bar{W} e^{i\omega t} \sin(\lambda x), \quad \lambda = \frac{k\pi}{L} \quad (k = 1, 2, \dots) \quad (4.21)$$

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

Substituant l'équation (4.21) dans l'équation (4.20) nous donne:

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

$$\omega_{NE} = \sqrt{\frac{EI\lambda^4 + (1 + e0a^2\lambda^2)N\lambda^2}{\rho A(1 + e0a^2\lambda^2)}} \quad (4.22)$$

Les rapports des résultats avec le changement de la température et le paramètre non local à ceux qui n'ont pas de changement de température ou d'un paramètre non locale sont respectivement données par:

$$\chi_N = \frac{\omega_{NE}}{\omega_{LE}}, \quad \chi_{th} = \frac{\omega_{NE}}{\omega_{NE}^0} \quad (4.23)$$

Où  $(\omega_{NE}, \omega_{LE})$  sont les fréquences d'un nanotube de carbone monocouche basées sur le modèle nonlocal et local d'Euler-Bernoulli respectivement incluent l'effet thermique, et la fréquence  $(\omega_{NE}^0)$  est basée sur le modèle non local d'Euler-Bernoulli sans effet thermique.

#### IV.5 Le modèle de calcul (Timoshenko):

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

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

$$\frac{\partial M}{\partial x} - V = \rho I \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} \quad (4.25)$$

Où  $(\psi)$  est l'angle de rotation de la section et  $(N = -EA\alpha\theta)$  est la force thermique.

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:

$$\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + N \frac{\partial^3 w}{\partial x^3} - \rho A \frac{\partial^3 w}{\partial x \partial t^2} = 0 \quad (4.27)$$

$$\frac{\partial^2 M}{\partial x^2} - \frac{\partial V}{\partial x} = \rho I \frac{\partial^3 \psi}{\partial x \partial t^2} \quad (4.28)$$

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

$$\left[1 - e0a^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2}\right] \sigma = E\varepsilon \quad (4.29)$$

$$\left[1 - e0a^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2}\right] \tau = G\gamma \quad (4.30)$$

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:

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

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

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

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

$$M = EI \frac{\partial \psi}{\partial x} + e0a^2 \left[ \frac{\partial V}{\partial x} + \rho I \frac{\partial^3 \psi}{\partial x \partial t^2} \right] \quad (4.34)$$

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

$$M = EI \frac{\partial \psi}{\partial x} + e0a^2 \left[ \rho A \frac{\partial^2 w}{\partial t^2} - N \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} + \rho I \frac{\partial^3 \psi}{\partial x \partial t^2} \right] \quad (4.35)$$

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

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

La dérivation de cette équation nous donne:

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

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

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

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

$$EI \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} - \beta AG \left( \frac{\partial w}{\partial x} + \psi \right) - \left( 1 - e0a^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right) \left[ \rho I \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} \right] = 0 \quad (4.39)$$

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

$$w(x,t) = \bar{W} e^{i\omega t} \sin(\lambda x), \quad \psi(x,t) = \bar{\psi} e^{i\omega t} \cos(\lambda x), \quad \lambda = \frac{k\pi}{L} \quad (4.40)$$

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

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

L'équation (4.41) sous forme matricielle nous donne:

$$\begin{bmatrix} -\beta AG \lambda^2 - (1 + e0a^2 \lambda^2)(-\rho A \omega^2 + N \lambda^2) & -\beta AG \lambda \\ -\beta AG \lambda & -\beta AG - EI \lambda^2 + (1 + e0a^2 \lambda^2)(\rho I \omega^2) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \bar{W} \\ \bar{\psi} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix} \quad (4.42)$$

Le déterminant de cette matrice nous donne:

$$\begin{aligned} \rho^2 AI (1 + e0a^2 \lambda^2)^2 \omega^4 - \rho (1 + e0a^2 \lambda^2) (N I \lambda^2 (1 + e0a^2 \lambda^2) + \beta A^2 G + E I A \lambda^2 + \beta A G I \lambda^2) \omega^2 + \\ N \lambda^2 (1 + e0a^2 \lambda^2) (\beta A G + E I \lambda^2) + \beta A G E I \lambda^4 = 0 \end{aligned} \quad (4.43)$$

La solution de l'équation (4.43) nous donne:

$$\omega_{NT} = \sqrt{\frac{1}{2} (\alpha \pm \sqrt{\alpha^2 - 4\delta})} \quad (4.44)$$

Où

$$\alpha = \frac{N \lambda^2}{\rho A} + \frac{\beta I G \lambda^2 + \beta A G + E I \lambda^2}{\rho I (1 + e0a^2 \lambda^2)} \quad (4.45)$$

$$\delta = \frac{E \beta G \lambda^4}{\rho^2 (1 + e0a^2 \lambda^2)^2} + \frac{N \lambda^2 (E I \lambda^2 + \beta A G)}{\rho^2 A I (1 + e0a^2 \lambda^2)} \quad (4.46)$$

## IV.6 Résultats et discussions:

Jiang et al. [Jiang 2004], a indiqué que les coefficients de dilatation thermique pour les nanotubes de carbone sont négatifs à basse température et devenir positif à haute température. Par conséquent, deux cas de basse température et haute température sont pris en compte. Pour le cas de la basse température, ( $\alpha^0 = -1.6 \times 10^{-6} K^{-1}$ ) et pour le cas de haute température, on a ( $\alpha^0 = 1.1 \times 10^{-6} K^{-1}$ ). [Benzair 2008] [Yao 2006] [Yao 2007]

Sous l'effet de la température les coefficients de dilatation thermique des nanotubes de carbone sont considérés comme une fonction de changement de la température [Shen 2001]:

$$\alpha = \alpha^0(1 + 0.002\theta) \quad (4.47)$$

Où ( $\alpha^0$ ) est le coefficient de dilatation thermique du nanotube de carbone dans le cas de la température de référence d'environnement.

Pour étudier l'effet de paramètre d'échelle et le changement de la température sur les vibrations d'un nanotube de carbone monocouche type zigzag (SWCNT), les résultats, incluent l'effet thermique et les paramètres non locaux sont comparés. En outre, les caractéristiques de vibration de différent nanotube type zigzag (SWCNTs) sont comparées pour bute d'explorer l'effet de la chiralité.

Les rapports des résultats avec le changement de la température et le paramètre non local à ceux qui n'ont pas de changement de température ou d'un paramètre non locale sont respectivement données par:

$$\chi_N = \frac{\omega_{NT}}{\omega_{LT}} \quad (4.48)$$

$$\chi_{th} = \frac{\omega_{NT}}{\omega_{NT}^0} \quad (4.49)$$

Où ( $\omega_{NT}, \omega_{LT}$ ) sont les fréquences basées sur le modèle nonlocal et local Timoshenko respectivement incluent l'effet thermique, et la fréquence ( $\omega_{NT}^0$ ) est basée sur le modèle non local Timochenko sans effet thermique.

Les paramètres utilisés dans les calculs pour le nanotube de carbone monocouche type zigzag (SWCNT) sont donnés comme suit: l'épaisseur effective du nanotube ( $t = 0.258nm$ ) [Wu 2006], la masse volumique ( $\rho = 2.3g/cm^3$ ).

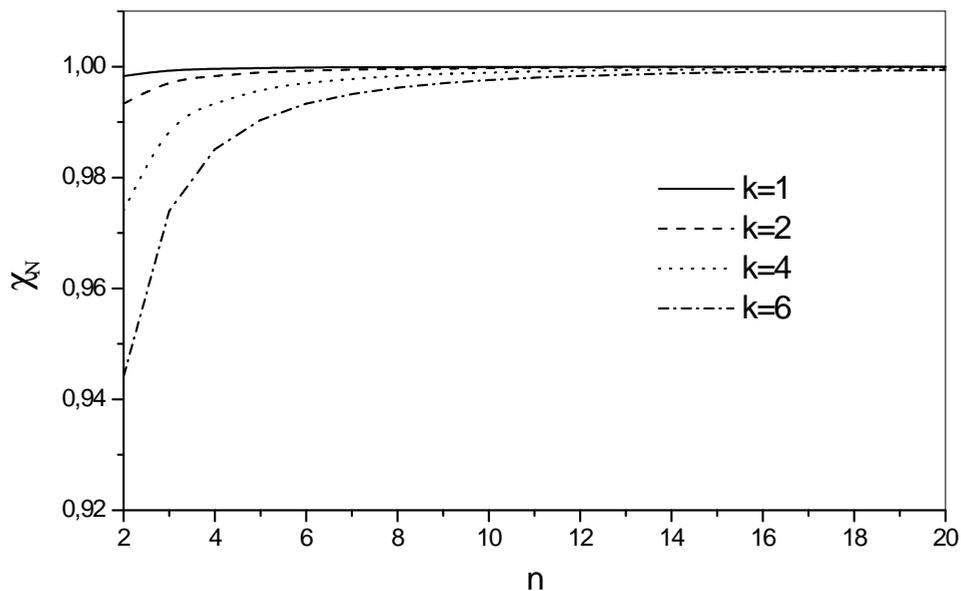


Figure IV.4: La relation entre le rapport des fréquences ( $\chi_N$ ), la chiralité ( $n$ ) et le nombre de mode ( $k$ ) dans le cas de basse température et ( $\theta = 40K, L/d = 40$ ).

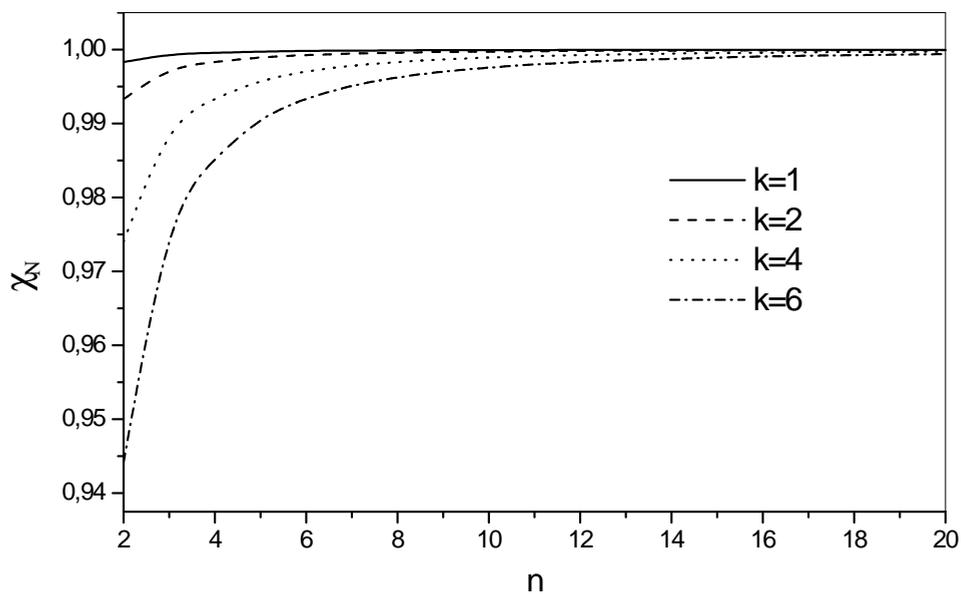


Figure IV.5: La relation entre le rapport des fréquences ( $\chi_N$ ), la chiralité ( $n$ ) et le nombre de mode ( $k$ ) dans le cas de haute température et ( $\theta = 40K, L/d = 40$ ).

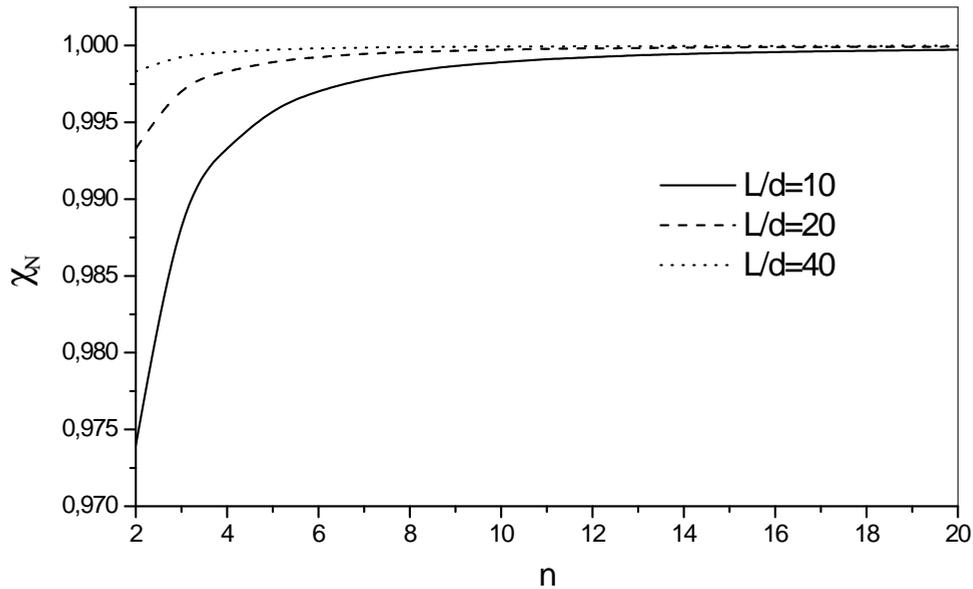


Figure IV.6: La relation entre le rapport des fréquences ( $\chi_N$ ), la chiralité ( $n$ ) et le rapport ( $L/d$ ) dans le cas de basse température et ( $\theta = 40K, k = 1$ ).

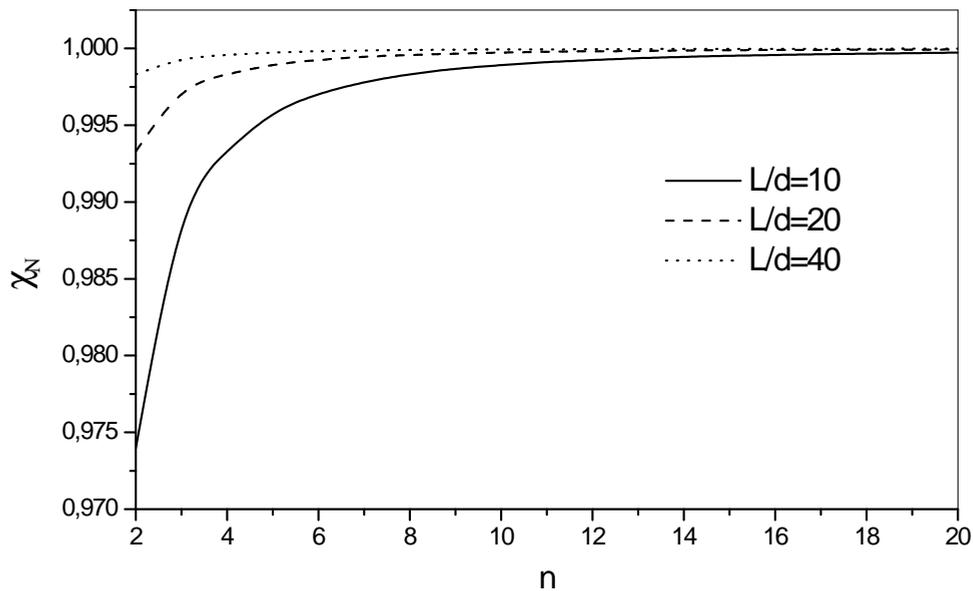


Figure IV.7: La relation entre le rapport des fréquences ( $\chi_N$ ), la chiralité ( $n$ ) et le rapport ( $L/d$ ) dans le cas de haute température et ( $\theta = 40K, k = 1$ ).

Les (fig IV.4, IV.5, IV.6 et IV.7) illustrent la dépendance du rapport de fréquences ( $\chi_N$ ) sur la chiralité ( $n$ ) de nanotube de carbone type zigzag pour les deux cas de basse et haute température. Le rapport de fréquence ( $\chi_N$ ) sert d'indice pour évaluer quantitativement l'effet d'échelle sur les solutions des vibrations de nanotube de carbone type zigzag.

Il est vu clairement sur ces figures que, pour les deux cas de basse et haute température, les rapports de fréquences sont inférieures à l'unité. Cela signifie que l'application du modèle local de Timoshenko pour analyser les nanotubes de carbone conduit à une surestimation de la fréquence, si l'effet d'échelle entre les atomes de carbone du nanotube est négligé. Les rapports

des fréquences présentent une dépendance à la structure de nanotube de carbone type zigzag. Toutefois, pour un nanotube type zigzag avec une chiralité ( $n$ ) plus grande, la dépendance devient très faible. ce phénomène signifie que pour un nanotube de carbone avec des indices de maille plus petites ( $n$ ) a une grande courbure, ce qui entraîne une déformation plus importante de liaisons (C-C) du nanotube.

En outre, la chiralité des nanotubes n'a pas un grand effet sur ( $\chi_N$ ) lorsque le mode fondamental est pris en considération ( $k=1$ ).

Il peut être vu à partir des (*fig IV.4 et IV.5*) que l'effet d'échelle sur les rapports de fréquences ( $\chi_N$ ) diminue avec l'augmentation de l'indice de chiralité ( $n$ ) et devient plus importante à l'augmentation de nombre de mode ( $k$ ). Tandis que l'effet d'échelle devient moins important avec l'augmentation du rapport ( $L/d$ ) cela est montré dans les (*fig IV.6 et IV.7*). Par conséquent, il est clair que l'effet à petite échelle est important pour les nanotubes courts.

L'effet de changement de la température sur les fréquences de vibration pour les deux cas basse et haute température sont présentés dans les (*fig IV.8 et IV.9*) avec le rapport ( $L/d=40$ ) et le mode vibratoire ( $k=1$ ). Il est vu que les rapports de fréquences ( $\chi_{th}$ ) varie linéairement avec le changement de température. Dans le cas de la basse température (*fig IV.8*), le rapport ( $\chi_{th}$ ) augmente de façon monotone avec l'augmentation de la température ( $\theta$ ), ce qui indique que l'effet du changement de température conduit à une augmentation de la fréquence fondamentale et en particulier pour les nanotubes de zigzag avec un indice de chiralité plus élevé. Contrairement.

Pour le cas de haute température, l'effet thermique sur les fréquences de vibration est montré dans la (*fig IV.9*). Contrairement au cas de basse température, il peut être vu sur la (*fig IV.9*) que les rapports de fréquences sont inférieurs à l'unité. Cela signifie que la fréquence fondamentale diminue avec l'augmentation de la variation de température. En outre, un nanotube type zigzag avec un indice de chiralité ( $n$ ) plus élevé aura une petite fréquence fondamentale.

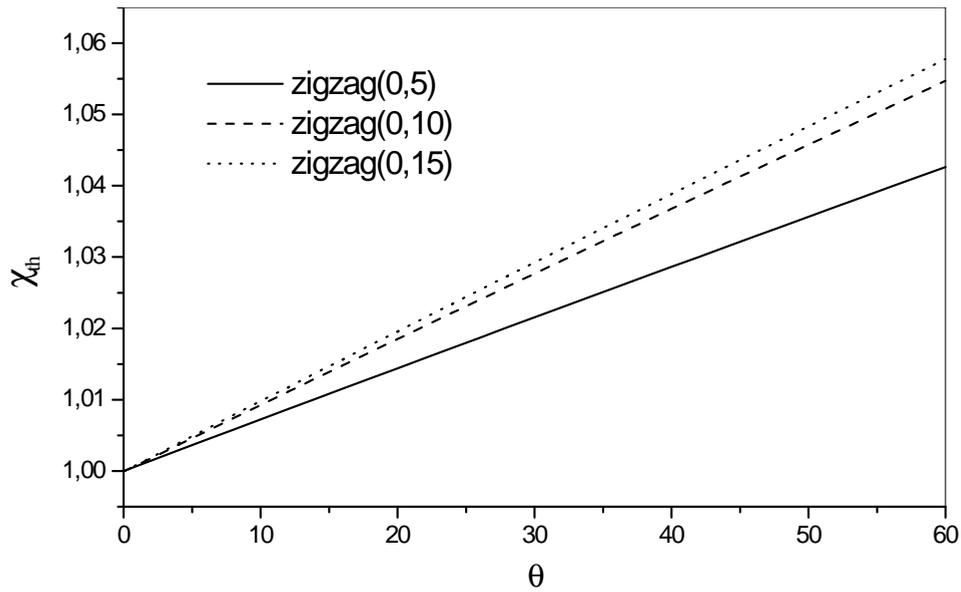


Figure IV.8: L'effet thermique sur la fréquence de vibration pour différent nanotube de carbone monocouche type zigzag dans le cas de basse température et ( $L/d = 40K, k = 1$ ).

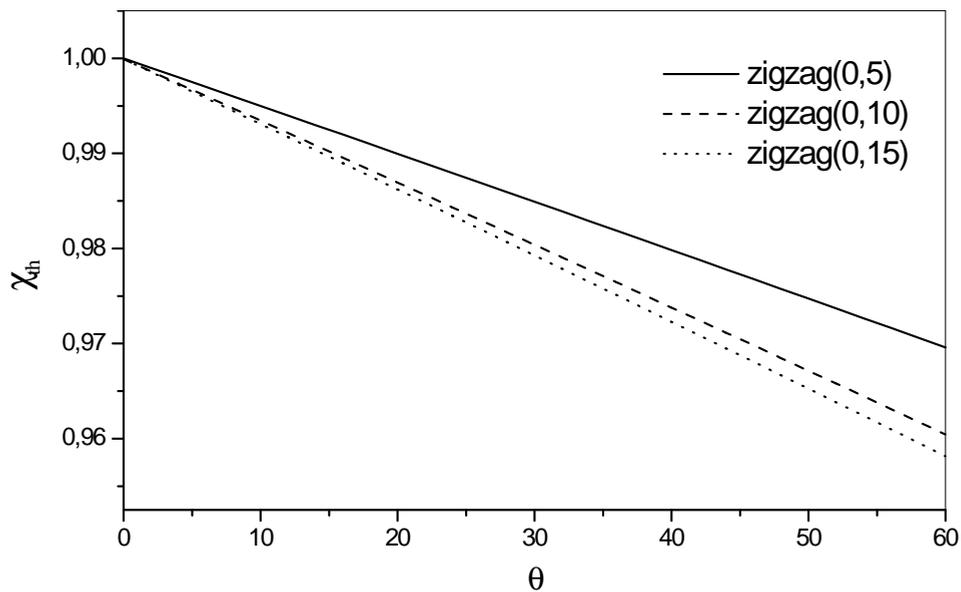


Figure IV.9: L'effet thermique sur la fréquence de vibration pour différent nanotube de carbone monocouche type zigzag dans le cas de haute température et ( $L/d = 40K, k = 1$ ).

Les (Fig IV.10, IV.11, IV.12 et IV.13) montrent la dépendance des rapports de fréquences ( $\chi_{th}$ ) sur la chiralité ( $n$ ) d'un nanotube de carbone type zigzag pour les deux cas de basse et haute température.

Avec le rapport ( $L/d$ ) et la variation de température ( $\theta = 40K$ ), la relation entre le rapport ( $\chi_{th}$ ), l'indice de chiralité ( $n$ ) et le mode de vibration ( $k$ ) est indiqué dans les (fig IV.10 et IV.11) pour les deux cas basse et haute température, respectivement. Il est vu que la chiralité de nanotube n'a pas un grand effet sur le rapport ( $\chi_{th}$ ) pour les modes de vibration élevés. Cependant, cet effet devient plus important pour le mode fondamental. De plus, il peut être vu

que, à basse température le rapport de fréquence ( $\chi_{th}$ ) augmente avec l'augmentation de l'indice de chiralité ( $n$ ), tandis que à haute température le rapport ( $\chi_{th}$ ) diminue avec l'augmentation de ( $n$ ).

Avec le nombre de mode de vibration ( $k=1$ ) et le changement de la température ( $\theta = 40K$ ), la relation entre le rapport ( $\chi_{th}$ ), l'indice de chiralité ( $n$ ) et le rapport ( $L/d$ ) est indiqué dans les (fig IV.12 et IV.13) pour les deux cas de basse et haute température, respectivement. Il est vu clairement, et à basse température le rapport de fréquence ( $\chi_{th}$ ) augmente avec l'augmentation de l'indice de chiralité ( $n$ ) et devient plus importante avec l'augmentation du rapport ( $L/d$ ), par contre à haute température le rapport ( $\chi_{th}$ ) diminue avec l'augmentation de l'indice ( $n$ ) et le rapport ( $L/d$ ), l'effet de la chiralité sur le rapport ( $\chi_{th}$ ) est important pour les nanotubes de carbone minces.

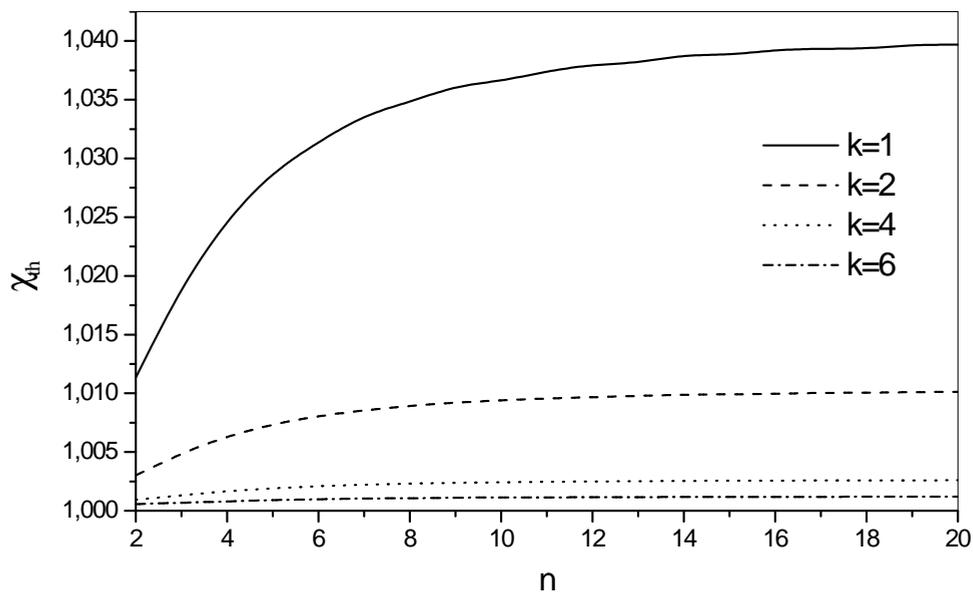


Figure IV.10: La relation entre le rapport des fréquences ( $\chi_{th}$ ), la chiralité ( $n$ ) et le nombre de mode ( $k$ ) dans le cas de basse température et ( $\theta = 40K, L/d = 40$ ).

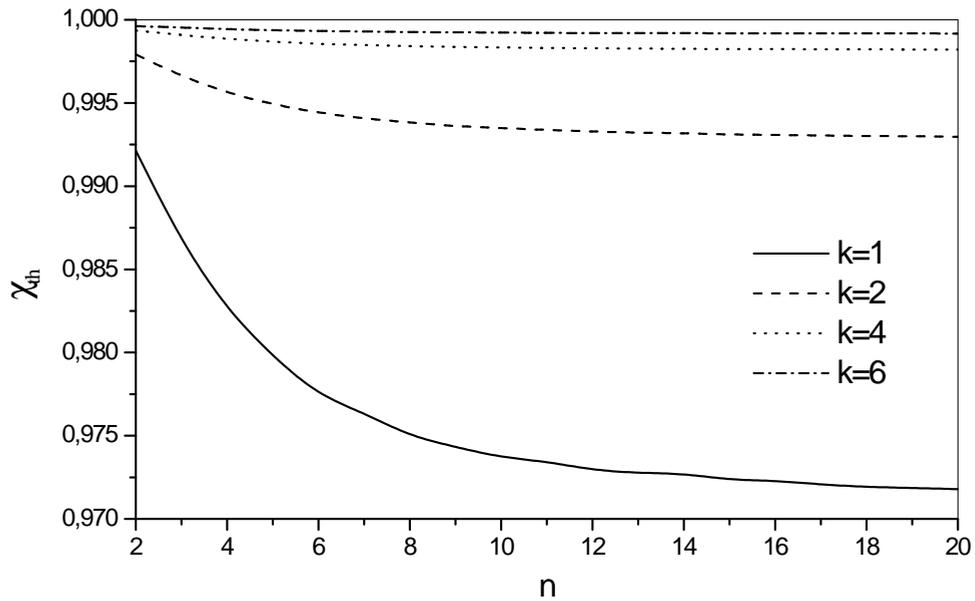


Figure IV.11: La relation entre le rapport des fréquences ( $\chi_{th}$ ), la chiralité ( $n$ ) et le nombre de mode ( $k$ ) dans le cas de haute température et ( $\theta = 40K, L/d = 40$ ).

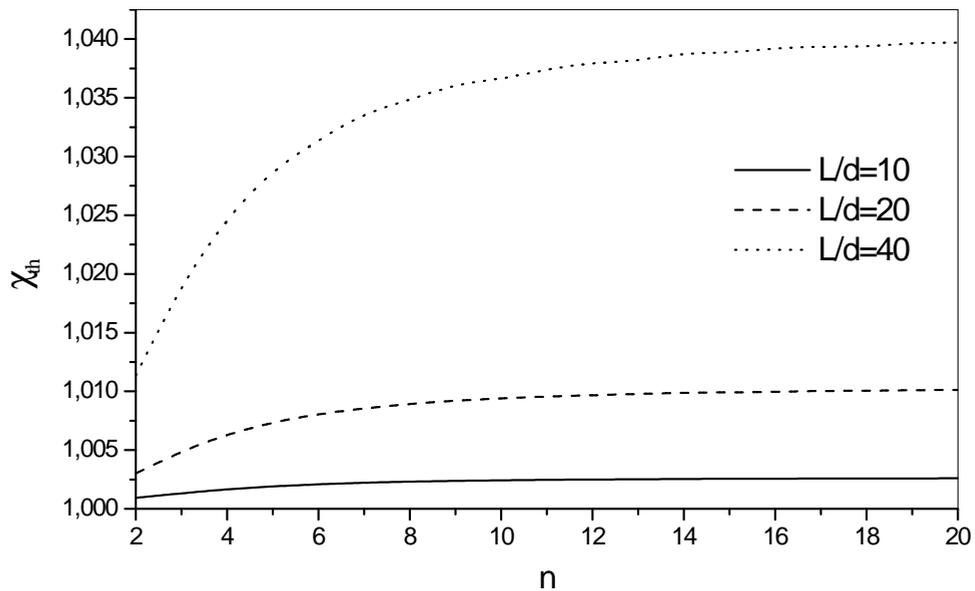


Figure IV.12: La relation entre le rapport des fréquences ( $\chi_{th}$ ), la chiralité ( $n$ ) et le rapport ( $L/d$ ) dans le cas de basse température et ( $\theta = 40K, k = 1$ ).

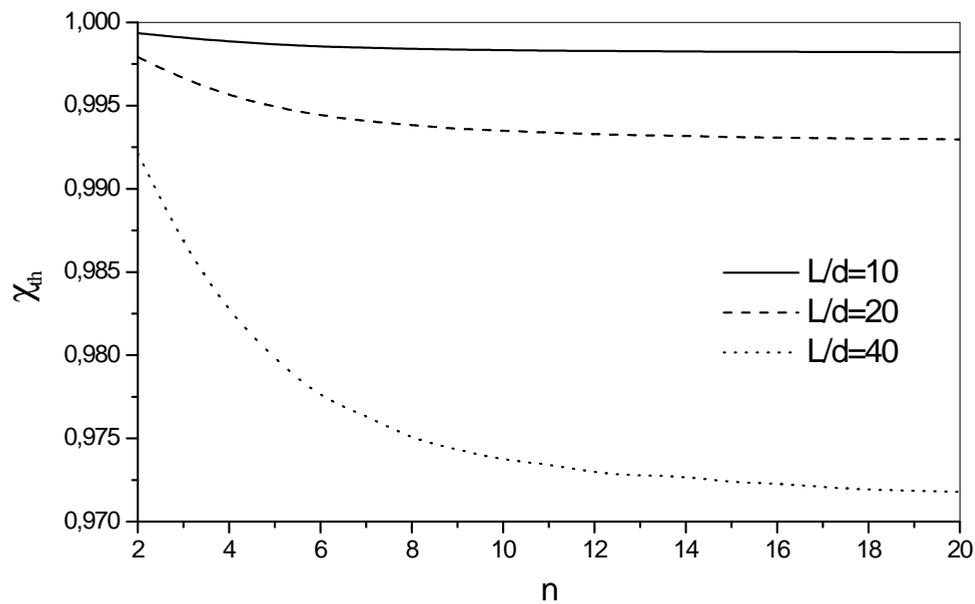


Figure IV.13: La relation entre le rapport des fréquences ( $\chi_{th}$ ), la chiralité ( $n$ ) et le rapport ( $L/d$ ) dans le cas de haute température et ( $\theta = 40K, k = 1$ ).

Les résultats du nanotube type zigzag pour différents rapports (longueur-diamètre), différentes températures et le premier et le sixième mode de vibration sur la base du modèle non local Timoshenko sont présentés dans les (tableau IV.1 et IV.2), respectivement.

Avec une augmentation du nombre de mode ( $k$ ) (tableau IV.1), Les valeurs du rapport de fréquences ( $\chi_{th}$ ) diminuent pour une basse température et augmentent pour une haute température. Contrairement, l'augmentation du rapport ( $L/d$ ), l'indice de chiralité ( $n$ ) et le changement de température ( $\theta$ ) augmentent le rapport de fréquences.

Sur la base du modèle non local Timoshenko (*STB*) et Euler Bernoulli (*SEB*), Les valeurs du rapport de fréquences ( $\chi_N$ ) (tableaux IV.2) d'un nanotube de carbone pour les deux cas basse et haute température, diminuent si le nombre de mode ( $k$ ) augmente et augmentent si du rapport ( $L/d$ ) et l'indice de chiralité ( $n$ ) augmente. De plus, Il est clair qu'il n'y a pas un effet important entre les deux modèles Timoshenko (*STB*) et Euler Bernoulli (*SEB*).

Tableau IV.1: Les valeurs du rapport des fréquences ( $\chi_{th}$ ) de nanotubes de carbone monocouche type zigzag pour différentes températures et rapport ( $L/d$ ), ( $e_0a = 0.116nm$ ).

Nanotube type zigzag (0,n)	Le rapport L/d	La température [K]	k=1		k=6	
			haute temperature	basse temperature	haute temperature	basse temperature
(0,5)	10	20	0.99934	1.00095	0.99994	1.00009
		40	0.99868	1.00191	0.99988	1.00017
		60	0.99803	1.00286	0.99982	1.00026
	20	20	0.99747	1.00366	0.99989	1.00015
		40	0.99494	1.00731	0.99979	1.00031
		60	0.99241	1.01094	0.99968	1.00046
	40	20	0.98995	1.01444	0.99969	1.00045
		40	0.97984	1.02863	0.99938	1.00091
		60	0.96960	1.04263	0.99906	1.00136
(0,10)	10	20	0.99917	1.00121	0.99995	1.00007
		40	0.99833	1.00242	0.99990	1.00015
		60	0.99750	1.00362	0.99984	1.00022
	20	20	0.99674	1.00470	0.99988	1.00017
		40	0.99349	1.00939	0.99976	1.00034
		60	0.99021	1.01406	0.99965	1.00051
	40	20	0.98689	1.01842	0.99961	1.00056
		40	0.97375	1.03665	0.99923	1.00112
		60	0.96043	1.05457	0.99884	1.00168
(0,15)	10	20	0.99912	1.00127	0.99995	1.00007
		40	0.99824	1.00255	0.99990	1.00015
		60	0.99736	1.00382	0.99985	1.00022
	20	20	0.99656	1.00496	0.99988	1.00018
		40	0.99311	1.00992	0.99976	1.00035
		60	0.98966	1.01484	0.99964	1.00053
	40	20	0.98621	1.01961	0.99959	1.00059
		40	0.97240	1.03887	0.99919	1.00118
		60	0.95807	1.05790	0.99878	1.00176

Tableau IV.2: Les valeurs du rapport des fréquences ( $\chi_N$ ) de nanotubes de carbone monocouche type zigzag pour différents rapport ( $L/d$ ), ( $\theta = 40K$ ,  $e0a = 0.116nm$ ) sous la base du modèle non local Timoshenko (STB) et Euler Bernoulli (SEB).

Nanotube type Zigzag (0,n)	Le rapport L/d	STB				SEB			
		k=1		k=6		k=1		k=6	
		haute temperature	basse temperature	haute temperature	basse temperature	haute temperature	basse temperature	haute temperature	basse temperature
(0,5)	10	0.995694	0.995694	0.873031	0.873032	0.995683	0.995710	0.873022	0.873045
	20	0.998918	0.998918	0.963140	0.963141	0.998907	0.998934	0.963130	0.963156
	40	0.999729	0.999729	0.990390	0.990390	0.999718	0.999744	0.990379	0.990405
(0,10)	10	0.998918	0.998918	0.963140	0.963141	0.998915	0.998923	0.963137	0.963145
	20	0.999729	0.999729	0.990390	0.990390	0.999726	0.999734	0.990386	0.990395
	40	0.999932	0.999932	0.997571	0.997571	0.999929	0.999937	0.997568	0.997576
(0,15)	10	0.999519	0.999519	0.983104	0.983104	0.999517	0.999521	0.983102	0.983106
	20	0.999880	0.999880	0.995694	0.995694	0.999878	0.999882	0.995693	0.995697
	40	0.999970	0.999970	0.998918	0.998918	0.999968	0.999972	0.998917	0.998921

## IV.7 Conclusion:

Ce travail étudie l'effet thermique sur la fréquence de vibration des nanotubes de carbone monocouche type zigzag (SWCNTs) basées sur la théorie nonlocal de Timoshenko. Des formulations théoriques comprennent l'effet de petite échelle, le changement de température et de la chiralité du nanotube. Selon l'étude, les résultats ont montré la dépendance des fréquences de vibration sur la chiralité du nanotube de carbone type zigzag.

Les valeurs du rapport de fréquences ( $\chi_N$ ) d'un nanotube de carbone sur la base du modèle non local Timoshenko pour les deux cas basse et haute température, respectivement diminuent avec l'augmentation du nombre de mode ( $k$ ) et augmentent avec l'augmentation du rapport ( $L/d$ ) et l'indice de chiralité ( $n$ ).

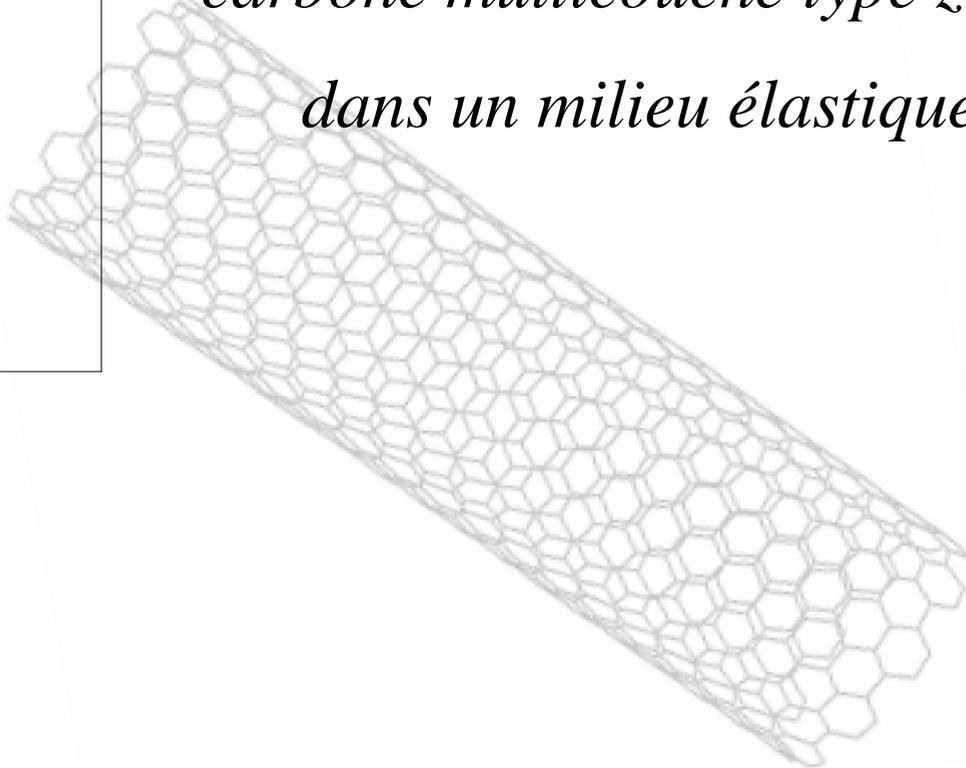
L'effet thermique sur les fréquences pour une basse température diminue avec l'augmentation du nombre de mode ( $k$ ) et augmente avec l'augmentation du rapport ( $L/d$ ), l'indice de chiralité ( $n$ ) et le changement de température ( $\theta$ ). Tandis que à haute température L'effet thermique augmente si le nombre de mode ( $k$ ) augmente et diminue si le rapport ( $L/d$ ), l'indice de chiralité ( $n$ ) et le changement de température ( $\theta$ ) augmentent.

# CHAPITRE

05

---

*L'effet thermique sur la vibration  
transversale d'un nanotube de  
carbone multicouche type zigzag  
dans un milieu élastique.*



## V.1 Introduction:

Aujourd'hui, les nanotubes de carbone font une partie des nanocomposites. Généralement, ils sont utilisés dans les polymère pour améliorer certaines propriétés comme: la rigidité, la tenue à la température, la résistance à la l'abrasion, la diminution du retrait... etc. La matrice polymère est considérée comme une fondation élastique. Ces structures (nanotube de carbone/polymère) sont représentées par plusieurs approches telles que Winkler, Pasternak ou Vlasov. La modélisation Winkler est l'une des méthodes les plus fondamentales a été proposée en 1867 par Winkler. L'approche présente une relation linéaire entre le déplacement algébrique normale de la structure et de la pression de contact entre la poutre et la fondation élastique [Posadov 1973]. Le modèle Winkler représente Cette fondation est modelée par des ressorts verticaux qui ne prend pas en compte les déformations de cisaillement transversal et qui est destinée à simplifier l'obtention des solutions analytiques [Al-Hosa 1999] [He+Venyi 1961]. En outre, il donne la chance d'obtenir un comportement non linéaire simple par rapport aux autres méthodes. [Gazetas 1998] [Shih 1993]

Dans ce chapitre l'étude porte sur la vibration libre d'un nanotube de carbone double couche entourer par une matrice polymère (fondation élastique Winkler) par l'utilisation du modèle Euler-Bernoulli. La variation du coefficient élastique Winkler, le paramètre ( $e\theta a$ ), le nombre de mode ( $k$ ), le rapport ( $L/d$ ), la variation de la température et le nombre de maille ( $n$ ) sont traitées pour étudier les rapports de fréquences ( $\chi_N, \chi_{th}$ ).

## V.2 Vibration transversale d'un nanotube de carbone double couche situé dans un milieu élastique sous l'effet thermique:

La propagation transversale d'onde dans les nanotubes de carbone double couche situé dans un milieu élastique soumis à un chargement thermique est étudiée en se basant sur le modèle de la poutre d'Euler–Bernoulli, en utilisant la théorie d'élasticité nonlocal. Les propriétés mécaniques du nanotube de carbone et le milieu élastique sont traités comme fonctions de changement de température.



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

### V.3 Les fondations élastiques:

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

Le modèle le plus simple concernant la base élastique est le modèle de Winkler, qui considère la base comme une série de ressorts séparés sans effets d'accouplement. Ceci a été amélioré plus tard par Pasternak qui a tenu compte des interactions entre les ressorts séparés (fig V.2). Dans le modèle de Winkler en présentant un nouveau paramètre dépendant. Dès lors, le modèle de Pasternak était largement employé pour décrire le comportement mécanique des interactions structures-bases élastiques.

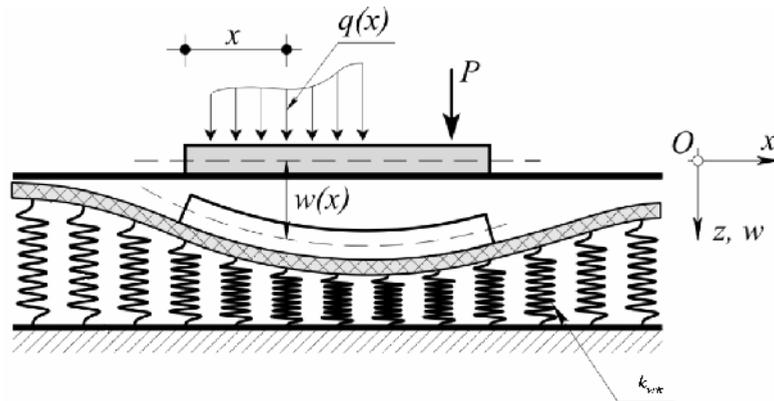


Figure V.2: Une poutre repose sur une fondation élastique (Winkler-Pasternak).

Le milieu élastique exerce une pression le long de l'axe ( $x$ ), agissant sur le tube extérieur, cette pression est dû à l'entourage du milieu élastique qui est modélisé comme une suite de ressorts identiques a un module ( $k_{win}$ ). (fig V.2)

De ce fait, le milieu élastique exerce une densité de force égale à: [Yoon 2003] [Sudak 2003]

$$f_2 = -k_{win} w_2 \quad (5.1)$$

Où le signe négatif indique que la pression ( $f_2$ ) est opposée à la déflexion du nanotube externe.

Le  $(k_{win})$  ici est proportionnel avec le module de Young de la matrice polymère. Donc il est considéré comme une fonction de changement de la température [Yoon 2003]:

$$k_{win} = k_{win}^0 (1 - 0.0003\theta) \quad (5.2)$$

Où  $(k_{win}^0)$  est la constante de ressort dans le cas de la température de référence d'environnement.

#### V.4 Le modèle de calcul (Euler-Bernoulli):

Considérons une poutre homogène d'une section constante ( $A$ ). Cette poutre est simplement appuyée et soumise à un effort normal ( $N$ ) (charge thermique) et un chargement réparti noté  $p(x)$ . Le milieu élastique entoure la poutre applique une charge répartie qu'on nomme  $f(x)$ .

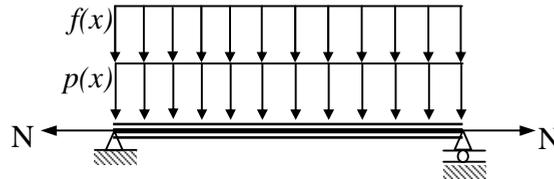


Figure V.3: Une poutre soumise à un chargement thermique et deux charges réparties.

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

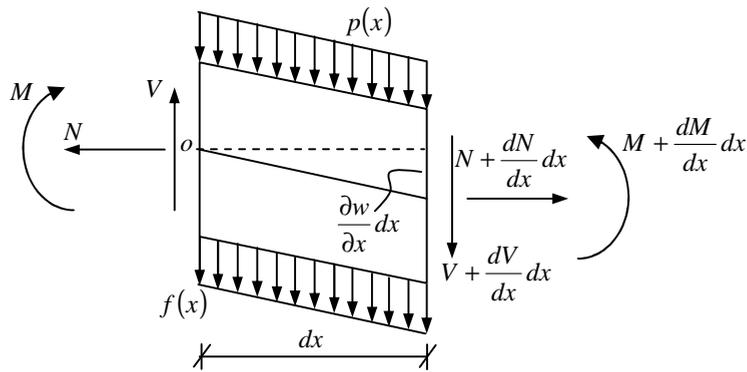


Figure V.4: Un petit élément de la poutre.

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

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

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

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

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

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

De l'équation (5.3) on a:

$$\begin{aligned} \Rightarrow \frac{\partial M}{\partial x} + N \frac{\partial w}{\partial x} - V - p(x) \frac{dx}{2} - f(x) \frac{dx}{2} &= 0 \\ \Rightarrow V = \frac{\partial M}{\partial x} + N \frac{\partial w}{\partial x} - p(x) \frac{dx}{2} - f(x) \frac{dx}{2} \end{aligned} \quad (5.4)$$

L'équation fondamentale de la dynamique est comme suit:

$$\sum F_{/y} = \rho A dx \frac{\partial^2 w}{\partial t^2} \quad (5.5)$$

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

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

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

$$\frac{\partial V}{\partial x} dx + p(x) dx + f(x) dx = \rho A dx \frac{\partial^2 w}{\partial t^2} \quad (5.7)$$

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

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

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

C'est l'équation de mouvement de vibration transverse [Doyle 1997] [Timoshenko 1921]: ou  $P(x)$  est la force transverse distribuée le long de l'axe (x) du nanotube, ( $w$ ) est le déplacement transversal, ( $\rho$ ) est la masse volumique, ( $A$ ) est la section transversale du nanotube,  $f(x)$  est la force d'interaction entre le nanotube et le milieu élastique le long de l'axe (x) et ( $V$ ) la résultante de la force de cisaillement sur la section transversale du nanotube est donnée par la formule suivante:

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

La force thermique ( $N$ ) est une force axiale qui est dépendante de la température et le coefficient de dilatation ( $\alpha$ ) [Benzair 2008] [Avsec 2007]:

$$N = -EA\alpha\theta \quad (5.10)$$

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

$$M = \int_A y\sigma dA \quad (5.11)$$

A partir de la théorie de poutre nonlocal d'Euler-Bernoulli, loi de Hook est déterminée sous la forme: [Zhang 2005] [Heireche 2008]

$$\left[1 - (e_0a)^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2}\right] \sigma = E\varepsilon \quad (5.12)$$

Ou la déformations ( $\varepsilon$ ) pour le modèle de poutre d'Euler-Bernoulli est donnée par [Timoshenko 1921]:

$$\varepsilon = -y \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} \quad (5.13)$$

A partir des relations (5.11), (5.12) et (5.13), le moment de flexion ( $M$ ) pour le modèle nonlocal peut être exprimé par:

$$\left[1 - (e_0a)^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2}\right] M = -EI \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} \quad (5.14)$$

Substituons l'éq. (5.8) et (5.9) dans (5.14), on aura:

$$M = -EI \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} + (e_0a)^2 \left[ \rho A \frac{\partial^2 w}{\partial t^2} - f(x) - p(x) - N \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} \right] \quad (5.15)$$

La dérivation de l'équation (5.15) donne:

$$V = -EI \frac{\partial^3 w}{\partial x^3} + (e_0a)^2 \left[ \rho A \frac{\partial^3 w}{\partial x \partial t^2} - \frac{\partial f(x)}{\partial x} - \frac{\partial p(x)}{\partial x} - N \frac{\partial^3 w}{\partial x^3} \right] \quad (5.16)$$

On substituant la dérivation de l'équation (5.16) donne l'équation (5.8) pour obtenir l'équation différentielle générale de la vibration transversale d'un nanotube de carbone double couche entourer par une matrice polymère basse sur la théorie d'Euler-Bernoulli:

$$EI \frac{\partial^4 w}{\partial x^4} + \left(1 - e_o a^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2}\right) \left( \rho A \frac{\partial^2 w}{\partial t^2} - N \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} - f(x) - p(x) \right) = 0 \quad (5.17)$$

Le nanotube de carbone double couche est constitué d'un arrangement concentrique de deux nanotube, avec la force d'interaction de van der waals entre les deux couches. Par conséquence, l'équation générale de la vibration transversale du nanotube intérieure et extérieure respectivement est donnée comme suit: [Besseghier 2011]

$$\begin{cases} EI_1 \frac{\partial^4 w_1}{\partial x^4} + \left(1 - e_o a^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2}\right) \left( \rho A_1 \frac{\partial^2 w_1}{\partial t^2} + EA_1 \alpha \theta \frac{\partial^2 w_1}{\partial x^2} - p_{12} \right) = 0 \\ EI_2 \frac{\partial^4 w_2}{\partial x^4} + \left(1 - e_o a^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2}\right) \left( \rho A_2 \frac{\partial^2 w_2}{\partial t^2} + EA_2 \alpha \theta \frac{\partial^2 w_2}{\partial x^2} - f_2 - p_{21} \right) = 0 \end{cases} \quad (5.18)$$

Où les indices 1 et 2 désignent le nanotube intérieure et extérieure respectivement.

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

Par conséquent, pour des vibrations transversales linéaires de petite déflexion, la force d'interaction van der waals à un point quelconque entre deux tubes est une fonction linéaire comme suit: [Kovalenko 1969] [Sudak 2003]

$$\begin{cases} p_{12} = c(w_2 - w_1) \\ p_{21} = -p_{12} = -c(w_2 - w_1) \end{cases} \quad (5.19)$$

Où ( $c$ ) est le coefficient d'interaction par unité de longueur peut être estimé en [Sudak 2003]:

$$c = \frac{320(d_{in}) \text{erg} / \text{cm}^2}{0.16l_0^2} \quad (5.20)$$

Où ( $d_{in}$ ) est le diamètre du nanotube interne.

On substituant les équations (5.19) et (5.8) dans l'équation (5.17):

$$\begin{cases} EI_1 \frac{\partial^4 w_1}{\partial x^4} + \left(1 - e_o a^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2}\right) \left( \rho A_1 \frac{\partial^2 w_1}{\partial t^2} + EA_1 \alpha \theta \frac{\partial^2 w_1}{\partial x^2} - c(w_2 - w_1) \right) = 0 \\ EI_2 \frac{\partial^4 w_2}{\partial x^4} + \left(1 - e_o a^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2}\right) \left( \rho A_2 \frac{\partial^2 w_2}{\partial t^2} + EA_2 \alpha \theta \frac{\partial^2 w_2}{\partial x^2} + k_{win} w_2 + c(w_2 - w_1) \right) = 0 \end{cases} \quad (5.21)$$

Considérons un nanotube double couche simplement appuyer de la longueur ( $L$ ), ainsi les modes vibratoires du nanotube (DWNT) sont de la forme [Wang 2006]:

$$w_1 = \bar{W}_1 e^{i\omega t} \sin \lambda x \quad w_2 = \bar{W}_2 e^{i\omega t} \sin \lambda x \quad \text{et} \quad \lambda = \frac{k\pi}{L}, \quad (k = 1, 2, \dots) \quad (5.22)$$

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

Substituant l'équation (5.22) dans l'équation (5.21) nous donne:

$$\begin{cases} [EI_1 \lambda^4 + (1 + e_o a^2 \lambda^2)(-\rho A_1 \omega^2 - EA_1 \alpha \theta \lambda^2 + c)] \bar{W}_1 + [-c(1 + e_o a^2 \lambda^2)] \bar{W}_2 = 0 \\ [-c(1 + e_o a^2 \lambda^2)] \bar{W}_1 + [EI_2 \lambda^4 + (1 + e_o a^2 \lambda^2)(-\rho A_2 \omega^2 - EA_2 \alpha \theta \lambda^2 + c + k_{win})] \bar{W}_2 = 0 \end{cases} \quad (5.23)$$

L'équation (5.23) sous forme matricielle nous donne:

$$\begin{bmatrix} EI_1 \lambda^4 + (1 + e_o a^2 \lambda^2) \begin{pmatrix} -\rho A_1 \omega^2 - \\ EA_1 \alpha \theta \lambda^2 + c \end{pmatrix} & -c(1 + e_o a^2 \lambda^2) \\ -c(1 + e_o a^2 \lambda^2) & EI_2 \lambda^4 + (1 + e_o a^2 \lambda^2) \begin{pmatrix} -\rho A_2 \omega^2 - EA_2 \alpha \theta \lambda^2 \\ + c + k_{win} \end{pmatrix} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \bar{W}_1 \\ \bar{W}_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix} \quad (5.24)$$

Le déterminant de cette matrice nous donne:

$$\begin{aligned} & [\rho^2 A_1 A_2 (1 + e_o a^2 \lambda^2)^2] \omega^4 - [(A_1 I_2 + A_2 I_1) \rho E (1 + e_o a^2 \lambda^2) \lambda^4 + ((A_1 + A_2) c + k_{win} A_1) \rho - 2 \rho A_1 A_2 E \alpha \theta \lambda^2] \\ & (1 + e_o a^2 \lambda^2)^2 \omega^2 + E^2 I_2 I_1 \lambda^8 + (E(I_1(c + k_{win}) + c I_2) \lambda^4 - (A_1 I_2 + A_2 I_1) E^2 \alpha \theta \lambda^6) (1 + e_o a^2 \lambda^2) \\ & + (E \alpha \theta \lambda^2 ((k_{win} + c) A_1 + c A_2) + E^2 A_1 A_2 \alpha^2 \theta^2 \lambda^4) (1 + e_o a^2 \lambda^2)^2 - (1 + e_o a^2 \lambda^2)^2 k_{win} c = 0 \end{aligned} \quad (5.25)$$

La solution de l'équation (5.18) nous donne:

$$\omega^2 = \frac{1}{2} (\alpha \pm \sqrt{\alpha^2 - 4\delta}) \quad (5.26)$$

Ou

$$\alpha = \frac{c(A_1 + A_2)}{\rho A_1 A_2} + \frac{k_{win}}{\rho A_2} - \frac{2E \alpha \theta \lambda^2}{\rho} + \frac{E \lambda^4 (A_1 I_2 + A_2 I_1)}{\rho A_1 A_2 (1 + (e_o a)^2 \lambda^2)} \quad (5.27)$$

$$\begin{aligned} \delta = & \frac{E^2 \alpha^2 \theta^2 \lambda^4}{\rho^2} - \frac{c E \alpha \theta \lambda^2 (A_1 + A_2)}{\rho^2 A_1 A_2} - \frac{E^2 \alpha \theta \lambda^6 (A_2 I_1 + A_1 I_2)}{\rho^2 A_1 A_2 (1 + (e_o a)^2 \lambda^2)} + c \lambda^4 \frac{(EI_1 + EI_2)}{\rho^2 A_1 A_2 (1 + (e_o a)^2 \lambda^2)} + \\ & \lambda^8 \frac{E^2 I_1 I_2}{\rho^2 A_1 A_2 (1 + (e_o a)^2 \lambda^2)^2} + k_{win} \left( \frac{EI_1 \lambda^4}{\rho^2 A_1 A_2 (1 + (e_o a)^2 \lambda^2)} - \frac{E \alpha \theta \lambda^2}{\rho^2 A_2} + \frac{c}{\rho^2 A_1 A_2} \right) \end{aligned} \quad (5.28)$$

Les rapports des résultats avec le changement de la température et le paramètre non local à ceux qui n'ont pas de changement de température ou d'un paramètre non locale sont respectivement données par:

$$\chi_N = \frac{\omega_{NE}}{\omega_{LE}}, \quad \chi_{th} = \frac{\omega_{NE}}{\omega_{NE}^0} \quad (5.29)$$

Où  $(\omega_{NE}, \omega_{LE})$  sont les fréquences d'un nanotube de carbone double couche basées sur le modèle nonlocal et local d'Euler-Bernoulli respectivement incluent l'effet thermique, et la fréquence  $(\omega_{NE}^0)$  est basée sur le modèle non local d'Euler-Bernoulli sans effet thermique.

## V.5 Résultats et discussions:

Sur la base de la formulation obtenue ci-dessus avec la théorie nonlocal des poutres d'Euler-Bernoulli, l'effet de la chiralité ( $n$ ), le paramètre de petite échelle ( $e0a$ ) et le module Winkler sur le rapport de fréquences d'un nanotube de carbone double-couche type zigzag sont discutés ici. Les paramètres utilisés dans les calculs pour le nanotube de carbone double-couche type zigzag (*DWCNT*) sont donnés comme suit: l'épaisseur effective du nanotube ( $t = 0.258nm$ ) [Wu 2006], la masse volumique ( $\rho = 2.3g/cm^3$ ) et la distance entre couche ( $h = 0.34nm$ ) [Benzair 2008].

Pour étudier l'effet de paramètre d'échelle sur la vibration d'un nanotube de carbone double couche type zigzag (*DWCNT*) entourer par une matrice polymère, les caractéristiques de vibration du nanotube (*DWCNT*) sont comparés dans le but d'explorer l'effet de la chiralité ( $n$ ), de module Winkler, le rapport ( $L/d$ ), le mode de vibration et le coefficient de petite échelle ( $e0a$ ).

Les (*fig V.5 et V.6*) montrent l'effet du paramètre à petite échelle ( $e0a$ ) sur le rapport de fréquences ( $\chi_N$ ) d'un nanotube de carbone double couche type zigzag (*DWCNT*) situé dans un milieu élastique d'un coefficient de Winkler ( $k_{win}$ ) pour les deux cas de basse et haute température.

Le paramètre non local ( $e0a$ ) ont été varié de ( $0$  à  $2nm$ ). Le rapport ( $L/d$ ) est  $40$ . Les valeurs du rapport Winkler ( $k_{win}/c$ ) ont été prises de ( $0$  à  $60$ ). D'après les (*fig V.5 et V.6*), on observe qu'il y a une influence significative du paramètre à petite échelle sur le rapport de fréquences ( $\chi_N$ ) du nanotube. Pour les deux cas de basse et haute température dans le modèle non local sont toujours plus petit par rapport au modèle local (classique). En outre, avec l'augmentation de la valeur ( $e0a$ ), les fréquences obtenues par le modèle non-local d'Euler-Bernoulli diminuent.

On voit aussi que le rapport de fréquences augmente si le paramètre du rapport Winkler ( $k_{win}/c$ ) augmente. Cette augmentation est attribuée à la rigidité du milieu élastique. Pour les valeurs élevées du paramètre Winkler le taux d'augmentation du rapport de fréquences diminue. De plus La linéarité et la variation des résultats Pour les valeurs élevées du paramètre Winkler signifie que l'effet de petite échelle existe sans la présence d'un milieu élastique.

Les (fig V.7 et V.8) montrent la variation du rapport de fréquences avec le paramètre Winkler pour différents modes de vibration. Dans cette étude trois modes de vibration ( $k$ ) sont pris en compte. Il est observé que l'effet nonlocal sur le rapport de fréquences est plus important pour les modes de vibrations les plus élevés. Ceci est interprété par le fait que les valeurs du rapport de fréquences pour des modes les plus élevés ( $k=4,6$ ) sont inférieures à ( $k=1$ ). Cette importance effet dans les modes les plus élevés est attribuée à l'influence de la longueur de petite onde. Si le nombre de mode augmente la longueur d'onde diminue et les interactions entre les atomes augmente et cela conduit à une augmentation de l'effet nonlocal. En outre, avec l'augmentation du paramètre Winkler ( $k_{win}/c$ ), il n'y a pas un effet important du nombre de mode sur le rapport de fréquences.

Les (fig V.9 et V.10) montrent la dépendance du rapport de fréquences ( $\chi_N$ ) des deux cas basse et haute température sur la chiralité ( $n$ ) du nanotube de carbone double couche type zigzag (DWCNT) pour différent paramètre Winkler ( $k_{win}/c$ ). Les rapports de fréquences présentent une dépendance relative avec la structure du nanotubes de carbone type zigzag. Toutefois, pour un (DWCNT) avec des valeurs plus élevé du nombre de chiralité ( $n$ ) de cette dépendance devient très faible. La cause de ce phénomène est qu'un nanotube de carbone avec des indices ( $n$ ) plus petites conduit à une plus grande courbure, ce qui résulte une importante déformation des liaisons (C-C).

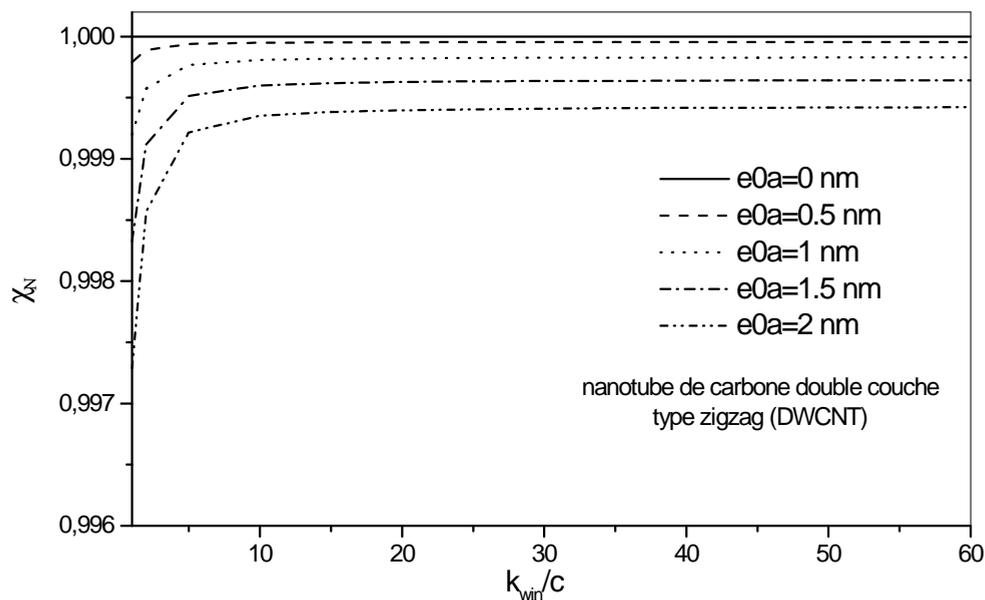


Figure V.5: L'effet du module Winkler sur le rapport de fréquences ( $\chi_N$ ) dans le cas de basse température pour différent coefficient de petite échelle ( $e0a$ ) avec ( $L/d = 40, \theta = 0K$  et  $k = 6$ ).

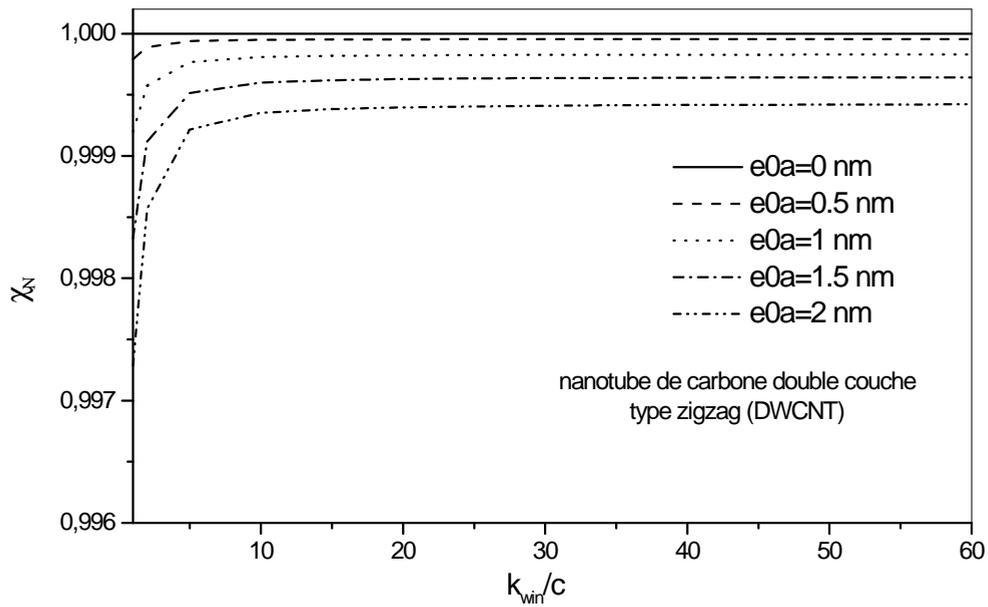


Figure V.6: L'effet du module Winkler sur le rapport de fréquences ( $\chi_N$ ) dans le cas de haute température pour différent coefficient de petite échelle ( $e0a$ ) avec ( $L/d = 40, \theta = 0K$  et  $k = 6$ ).

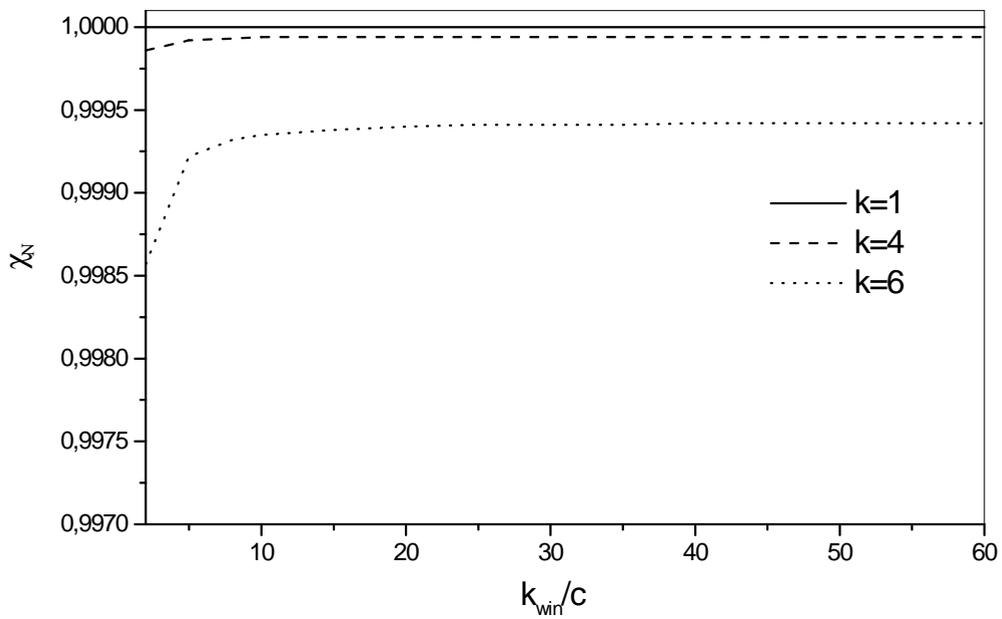


Figure V.7: L'effet du module Winkler sur le rapport de fréquences ( $\chi_N$ ) pour différent nombre de mode ( $k$ ) dans le cas de basse température et ( $\theta = 0K, L/d = 40$  et  $e0a = 2nm$ ).

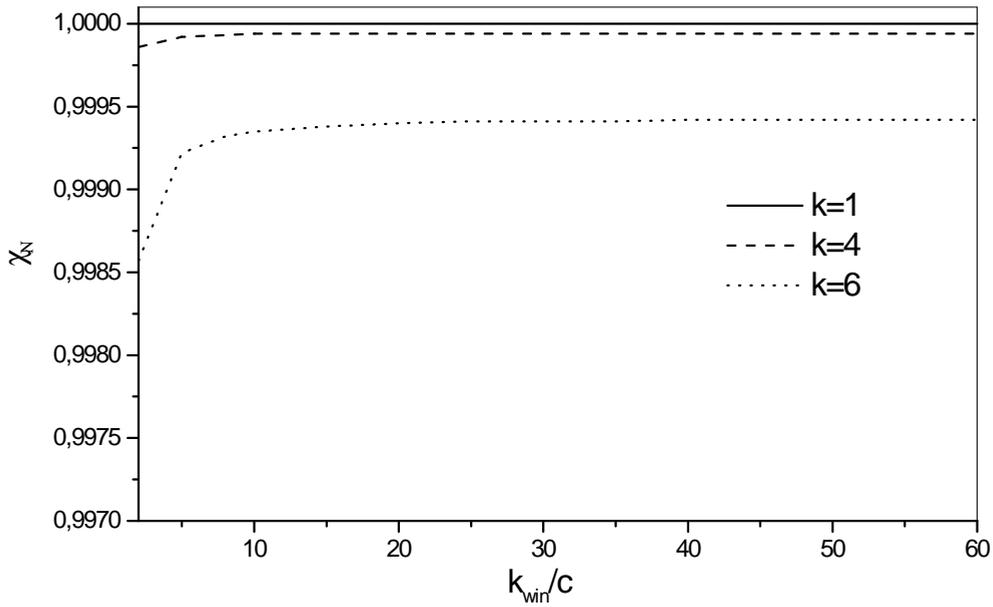


Figure V.8: L'effet du module Winkler sur le rapport de fréquences ( $\chi_N$ ) pour différent nombre de mode ( $k$ ) dans le cas de haute température et ( $\theta = 0K, L/d = 40$  et  $e0a = 2nm$  ).

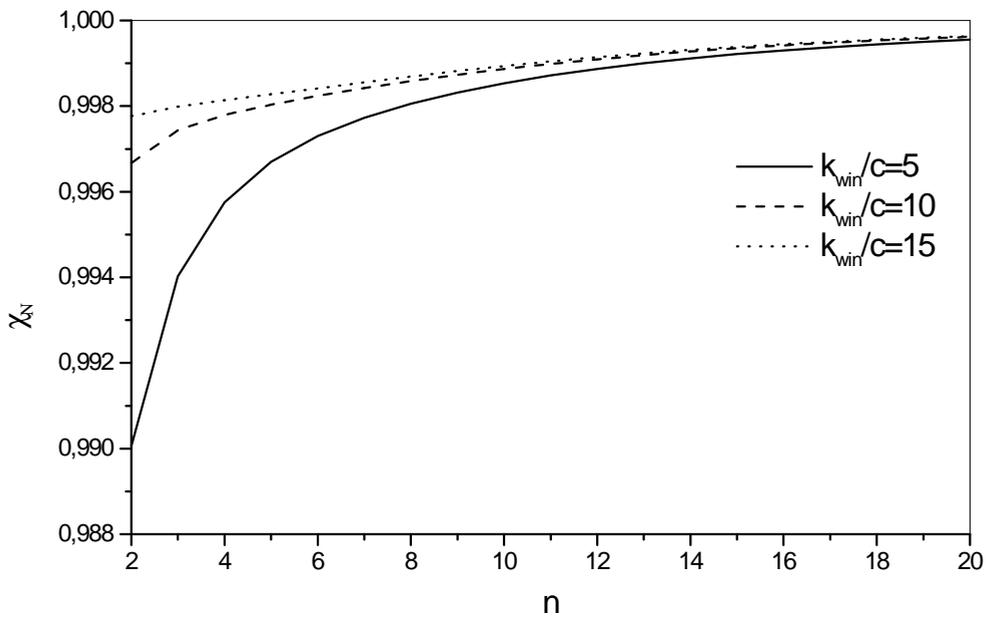


Figure V.9: La relation entre le rapport des fréquences ( $\chi_N$ ), la chiralité ( $n$ ) et le module Winkler dans le cas de basse température avec ( $\theta = 0K, L/d = 40, k = 6$  et  $e0a = 2nm$  ).

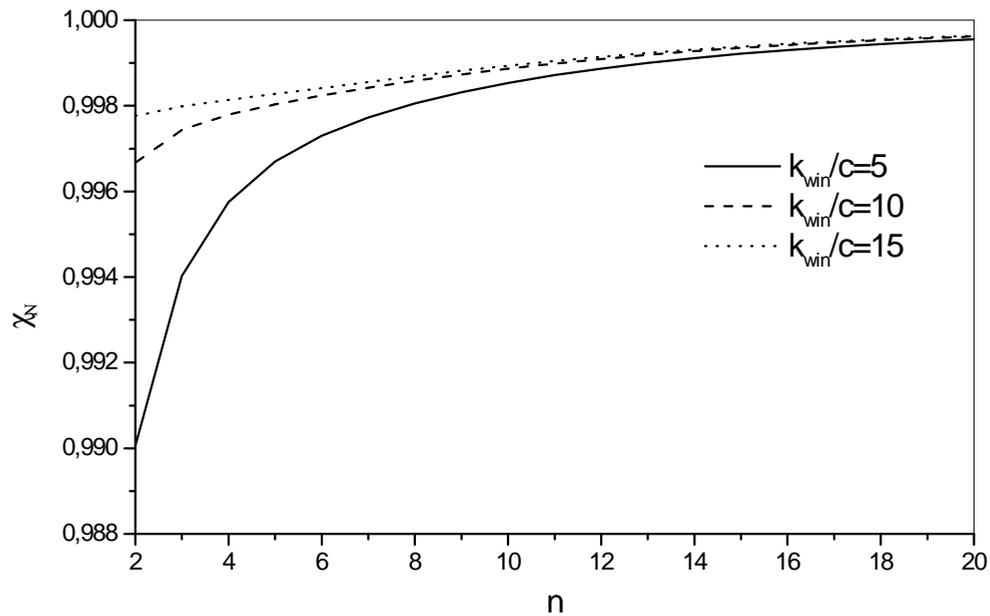


Figure V.10: La relation entre le rapport des fréquences ( $\chi_N$ ), la chiralité ( $n$ ) et le module Winkler dans le cas de haute température avec ( $\theta = 0K, L/d = 40, k = 6$  et  $e0a = 2nm$ ).

La variation du rapport de fréquences des deux cas basse et haute température en fonction de paramètre Winkler ( $k_{win}/c$ ) pour différent rapport ( $L/d=10,20$  et  $40$ ) est présenté dans les (fig V.11 et V.12) avec le nombre de mode ( $k = 6$ ), le changement de la température ( $\theta = 0K$ ) et le paramètre ( $e0a = 2nm$ ). Il est vu clairement que le rapport de fréquences augmente si le paramètre Winkler ( $k_{win}/c$ ) augmente et avec une variation importante pour les valeurs élevé du rapport ( $L/d$ ). Tandis que le rapport de fréquences augmente avec l'augmentation du rapport ( $L/d$ ). Par conséquent, il est clair que l'effet du rapport ( $L/d$ ) est important pour les nanotubes courts.

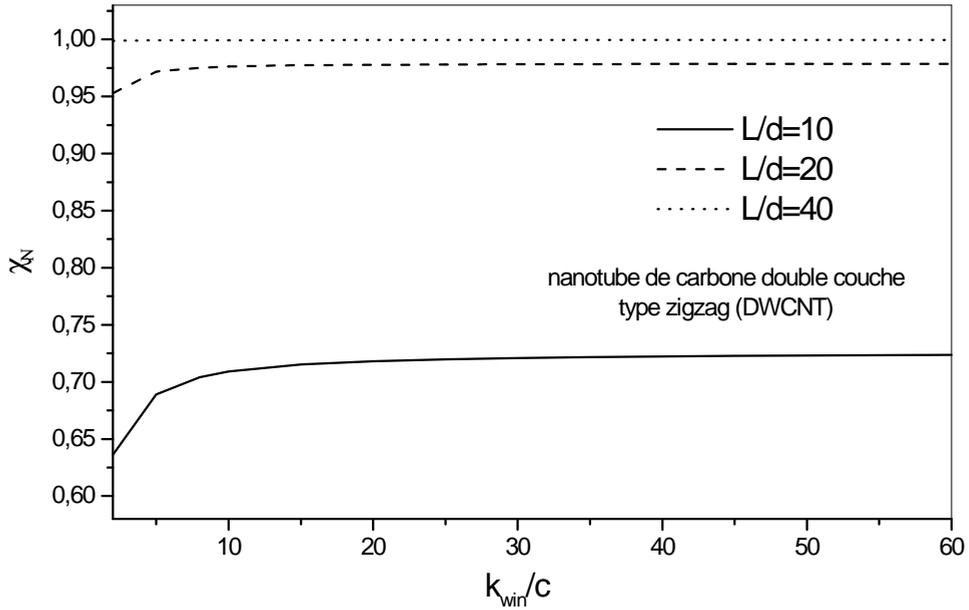


Figure V.11: La relation entre le rapport des fréquences ( $\chi_N$ ), le module Winkler et le rapport ( $L/d$ ) dans le cas de basse température avec ( $\theta = 0K, k = 6$  et  $e0a = 2nm$  ).

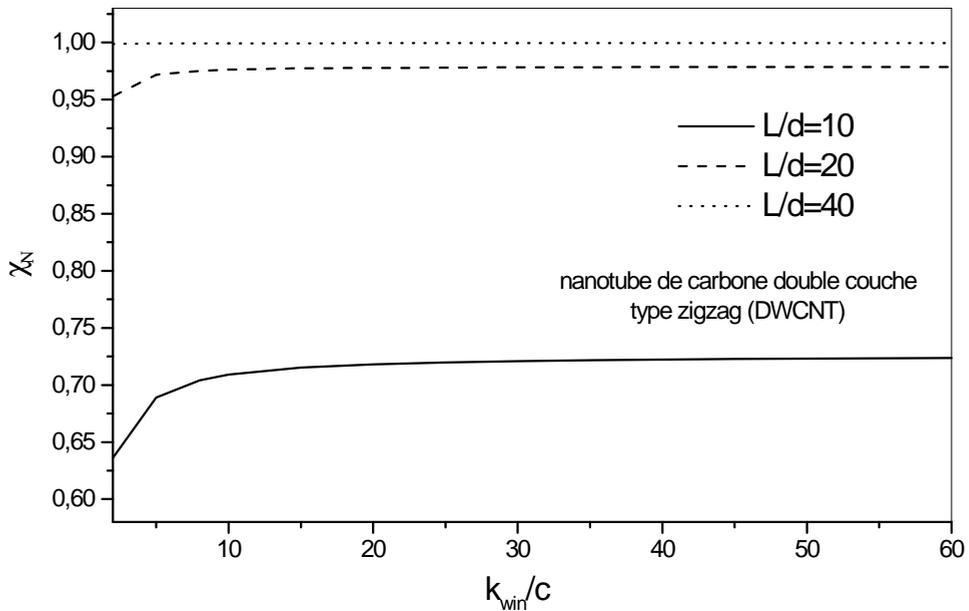


Figure V.12: La relation entre le rapport des fréquences ( $\chi_N$ ), le module Winkler et le rapport ( $L/d$ ) dans le cas de haute température avec ( $\theta = 0K, k = 6$  et  $e0a = 2nm$  ).

L'effet de changement de la température sur les fréquences de vibration pour les deux cas basse et haute température sont présentés dans les (fig V.13 et V.14) avec le rapport ( $L/d=40$ ), le coefficient ( $e0a=2nm$ ) et le nombre de mode ( $k=6$ ). Il est vu que les rapports de fréquences ( $\chi_{th}$ )

varie linéairement avec le changement de température. Dans le cas de la basse température (fig V.13), le rapport ( $\chi_{th}$ ) augmente de façon monotone avec l'augmentation de la température ( $\theta$ ) et diminue lorsque le paramètre Winkler ( $k_{win}/c$ ) augmente.

Pour le cas de haute température, l'effet thermique sur les fréquences de vibration est montré dans la (fig V.14). Contrairement au cas de basse température, il peut être vu sur la (fig V.13) que les rapports de fréquences sont inférieurs à l'unité. Cela signifie que le rapport de fréquences diminue avec l'augmentation de la variation de température. En outre, le rapport de fréquences augmente si le paramètre Winkler ( $k_{win}/c$ ) augmente, mais avec une variation n'est pas importante pour des valeurs plus élevées de ( $k_{win}/c$ ).

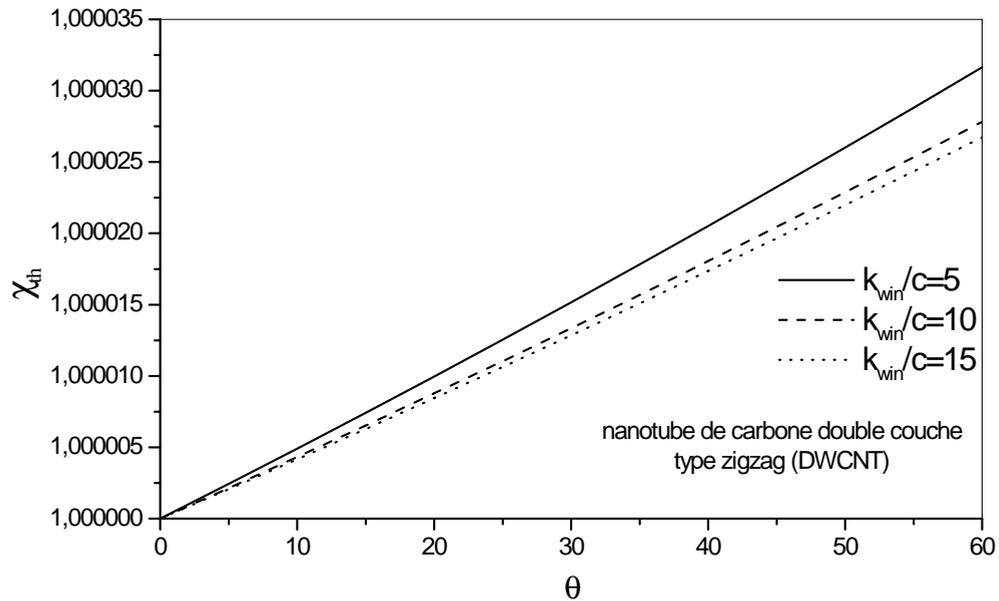


Figure V.13: L'effet thermique sur la fréquence de vibration pour différent module Winkler dans le cas de basse température et ( $L/d = 40K, k = 6$  et  $e_0a = 2nm$  ).

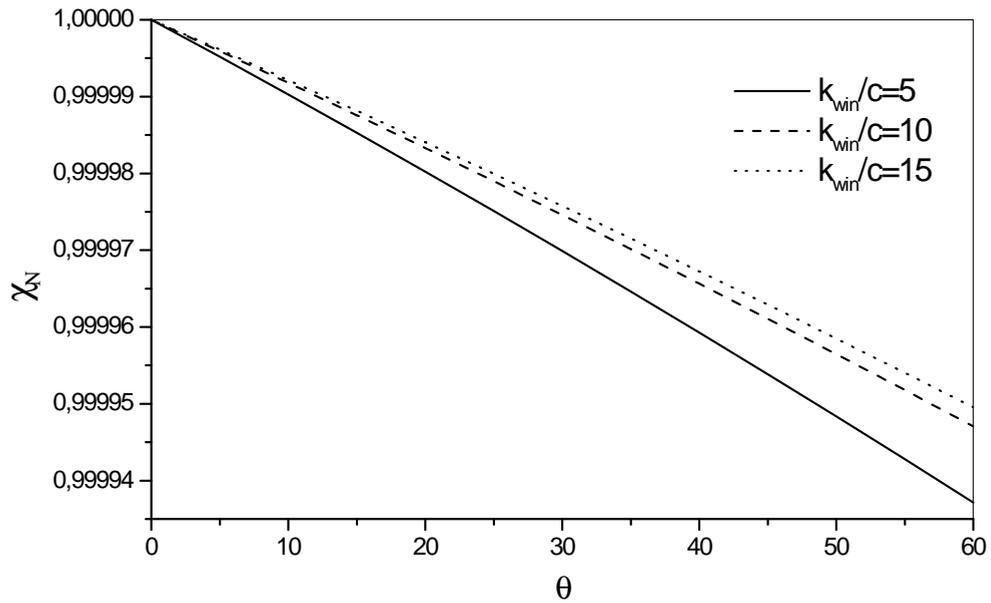


Figure V.14: L'effet thermique sur la fréquence de vibration pour différent module Winkler dans le cas de haute température et ( $L/d = 40K, k = 6$  et  $e0a = 2nm$ ).

## V.6 Conclusions

Dans cet chapitre on étudie la vibration d'un nanotube de carbone double couche type zigzag (DWCNT) entourer par une matrice polymère (un milieu élastique) basée sur la théorie l'élasticité non locale et la théorie des poutres d'Euler-Bernoulli. On présente l'influence de la rigidité du milieu élastique sur le rapport de fréquences pour les deux cas de basse et haute température. Selon l'étude, les résultats ont montré la dépendance du rapport de fréquences sur la chiralité de (DWCNT) type zigzag, le nombre de mode ( $k$ ), le rapport( $L/d$ ), le paramètre non-local ( $e0a$ ) et le paramètre Winkler.

Les valeurs du rapport de fréquences ( $\chi_N$ ) d'un nanotube de carbone sur la base du modèle non local d'Euler-Bernoulli pour les deux cas basse et haute température, respectivement diminuent avec l'augmentation du nombre de mode ( $k$ ) et le paramètre ( $e0a$ ), et augmentent avec l'augmentation du rapport ( $L/d$ ) et la rigidité du milieu élastique.

Le rapport de fréquences ( $\chi_{th}$ ) augmente de façon monotone avec l'augmentation de la variation de la température dans le cas de basse température et diminue pour le cas de haute température. Cet étude peut être utile dans différent domaine d'application des nanotubes de carbone.

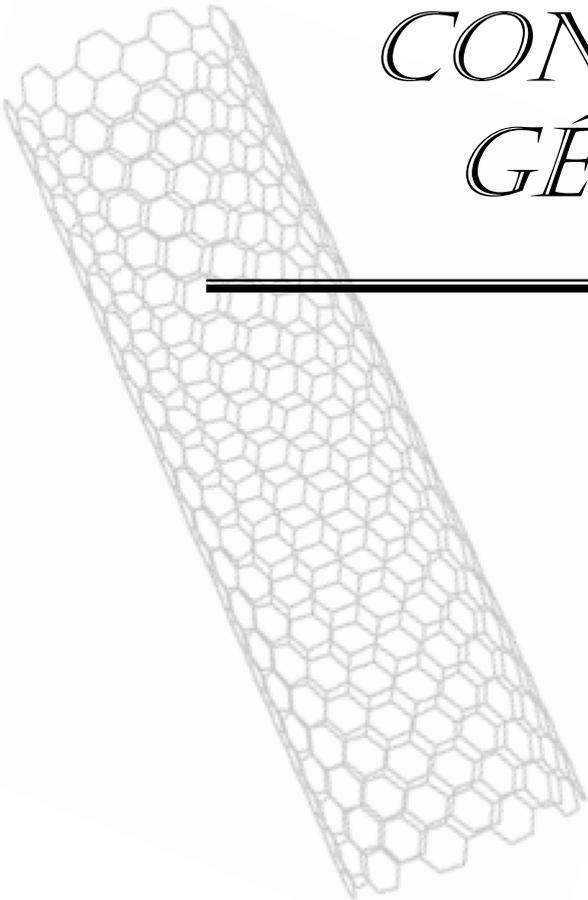
---

---

*CONCLUSION  
GÉNÉRALE*

---

---



## CONCLUSION GÉNÉRALE

Nous avons, dans le cadre de ce travail, le développement d'une étude analytique. Cette étude détermine l'effet thermique et les différents paramètres pouvant influencer la distribution de la vibration libre d'un nanotube de carbone type zigzag par l'utilisation du modèle élastique nonlocal de la poutre Euler-Bernoulli et Timoshenko.

Ces deux modèles offrent la possibilité de déterminer la distribution des rapports de fréquences ( $\chi_N$ ,  $\chi_{th}$ ) d'un nanotube de carbone isolé ou entourer par une fondation élastique (matrice polymère). A titre d'exemple nous avons changé à chaque fois le paramètre ( $e_0a$ ), le nombre de mode ( $k$ ), le rapport ( $L/d$ ), la variation de la température, le nombre de maille ( $n$ ) et La variation du coefficient élastique Winkler.

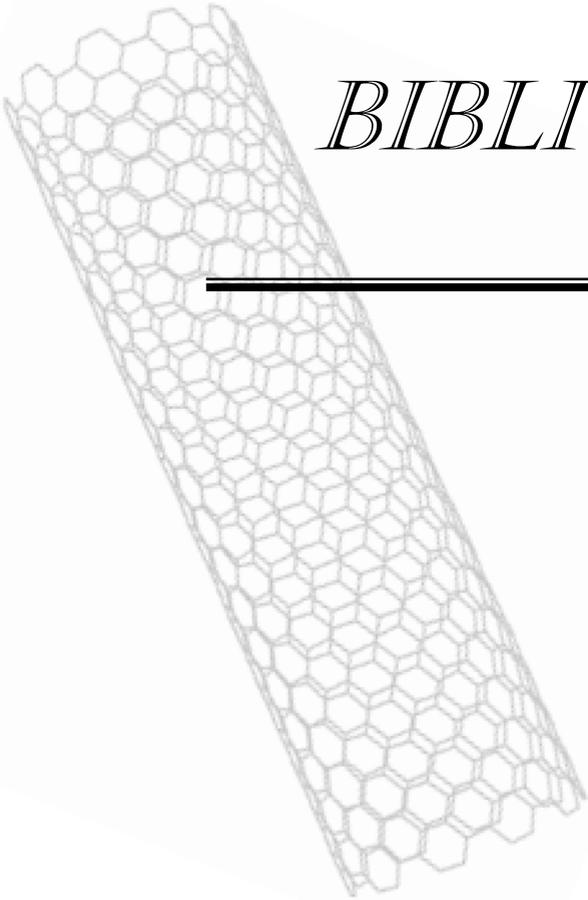
Sur la base de la mécanique moléculaire et solide, on a constaté que Les nanotubes de petit diamètre (*inférieur de 1nm*) ont une rigidité un peut faible par rapport aux autres nanotube (*diamètre supérieur à 1nm*). D'autre par, le module de Young du nanotube de carbone diminue si la valeur de la température augmente.

Ensuite, sur la base de la théorie nonlocal de Timoshenko pour un nanotube de carbone monocouche type zigzag qui est isolé et simplement appuyer nous avons conclu que les valeurs du rapport de fréquences ( $\chi_N$ ) pour les deux cas basse et haute température, respectivement diminuent avec l'augmentation du nombre de mode ( $k$ ) et augmentent avec l'augmentation du rapport ( $L/d$ ) et l'indice de chiralité ( $n$ ). D'autre par, L'effet thermique sur les fréquences pour une basse température diminue avec l'augmentation du nombre de mode ( $k$ ) et augmente avec l'augmentation du rapport ( $L/d$ ), l'indice de chiralité ( $n$ ) et le changement de température ( $\theta$ ). Tandis que à haute température L'effet thermique augmente si le nombre de mode ( $k$ ) augmente et diminue si le rapport ( $L/d$ ), l'indice de chiralité ( $n$ ) et le changement de température ( $\theta$ ) augmentent. Pour un nanotube type zigzag avec une chiralité ( $n$ ) plus grande, la dépendance devient très faible. ce phénomène signifie que pour un nanotube de carbone avec des indices de maille plus petites ( $n$ ) a une grande courbure, ce qui entraîne une déformation plus importante de liaisons (C-C) du nanotube. Tandis que l'effet d'échelle devient moins important avec l'augmentation du rapport ( $L/d$ ) Par conséquent, il est clair que l'effet à petite échelle est important pour les nanotubes courts. De plus, Il est clair qu'il n'y a pas un effet important entre les deux modèles Timoshenko (*STB*) et Euler Bernoulli (*SEB*).

Pour le cas d'un nanotube de carbone double couche type zigzag (*DWCNT*) entourer par une matrice polymère (*un milieu élastique*) basée sur la théorie des poutres d'Euler-Bernoulli On a trouvé que Les valeurs du rapport de fréquences ( $\chi_N$ ) pour les deux cas basse et haute température, respectivement diminuent avec l'augmentation du nombre de mode ( $k$ ) et le paramètre ( $e\theta a$ ), et augmentent avec l'augmentation du rapport ( $L/d$ ) et la rigidité du milieu élastique.

Parmi ces résultats, on a remarqué que Le rapport de fréquences ( $\chi_{th}$ ) augmente de façon monotone avec l'augmentation de la variation de la température dans le cas de basse température et diminue pour le cas de haute température.

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

-A-

- [Ago 1999] H. Ago, T. Kugler, C. Cacialli, W.R. Salaneck, M.S.P. Shaffer, A.H. Windle, R.H. Criend, *J.Phys. Chem. B*, 103 8116 (1999).
- [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.
- [Al-Hosani 1999] K. Al-Hosani, S. Fadhil, A. El-Zafrany, Fundamental solution and boundary element analysis of thick plates on Winkler foundation. *Computers and Structures* 70 (1999), 325-336.
- [Andrews 2002] R. Andrews, D. Jacques, D. Qian, T. Rantell, *Accounts of Chemical Research*, 2002, 35, 1008-1017.
- [Arani 2011] A. G. Arani, M. Mohammadimehr, A. R. Saidi, S. Shogaei and A. Arefmanesh, Thermal buckling analysis of double-walled carbon nanotubes considering the small-scale length effect, *Mechanical Engineering Science* (2011) 225: 248-256
- [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.
- [Avsec 2007] J. Avsec, M. Oblak, *J. Sound Vib.* 308 (2007) 514.

-B-

- [Bacon 1960] R. Bacon, *Appl. Phys.*, 31 :283 (1960).
- [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)
- [Berber 2000] S. Berber, Y.-K. Kwon, D. Tománek, Unusually high thermal conductivity of carbon nanotubes, *Phys. Rev. Lett.*, (2000), 84, 4613-4616.
- [Berger 2004] C. Berger, Z. Song, T. Li, X. Li, A. Y. Ogbazghi, R. Feng, Z. Dai, A. N. Marchenkov, E. H. Conrad, P. N. First, W. A. de Heer, *J. Phys. Chem. B*, 108 19912 (2004).
- [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).
- [Besseghier 2011] A. Besseghier, Abdelouahed Tounsi, Mohammed Sid Ahmed Houari, Abdelnour Benzair, Lakhdar Boumia, Houari Heireche; Thermal effect on wave propagation in double-walled carbon nanotubes embedded in a polymer matrix using nonlocal elasticity; *Physica E* 43 (2011) 1379–1386
- [Bethune 1993] D. S. Bethune, C. H. Kiang, M. S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez, R. Beyers, Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer wall, *Nature*, 363, 605 (1993).
- [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).
- [Bozlar 2009] M. Bozlar, Modification de surface des nanotubes de carbone par un polymère conducteur électrogénéré pour la réalisation de nanocomposites multifonctionnels, École Normale Supérieure de Cachan - Paris, 2009.
- [Buchoux 2011] J. Buchoux; nanotubes de carbone comme sondes en microscopie à force atomique, thèse de doctorat, l'Université Bordeaux I, (2011).

-C-

- [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.
- [Cantoro 2006] M. Cantoro, S. Hofmann, S. Pisana, V. Scardaci, A. Parvez, C. Ducati, A.C Ferrari, A. M. Blackburn, K.-Y. Wang, J. Robertson, Catalytic chemical vapor deposition of SWNT at Low Temperatures, Nano Letters, 6 (2006) 1107.
- [Cassell 1999] A.M. Cassell, J.A. Raymakers, J. Kong, H. Dai, Large Scale CVD Synthesis of Single-Walled Carbon Nanotubes, Journal of Physical Chemistry B, 103 (1999) 6484.
- [Castignolles 2004] M. Castignolles, Etudes de la synthèse et de la structure par microscopie et spectroscopie électroniques de nanotubes de carbone purs et dopés à l'azote, Thèse de doctorat, Université Montpellier II, (2004).
- [Charlier 1993] J. C. Charlier, J. P. Michenaud, Energetics of multilayered carbon tubules, Phys. Rev. Lett. 70, 1858-1861 (1993).
- [Charlier 2003] J. C. Charlier, Propriétés électroniques des nanotubes de carbone, Cours Ecole Nanotube Aussois, (Mai 2003).
- [Chiang 2001] I.W. Chiang, B.E. Brinson, R.E. Smalley, J.L. Margrave, R.H. Hauge, J. Phys. Chem. B, 105 1157 (2001).
- [Civalek 2007] O. Civalek, Nonlinear analysis of thin rectangular plates on Winkler-Pasternak elastic foundations by DSC-HDQ methods. Applied Mathematical Modeling 31 (2007), 606-624.
- [Col 2006] J. N. Coleman, U. Khan, W. J. Blau, Y. K. Gun'ko, Carbon, vol.44, pp.1624–1652, 2006.
- [Collins 2001] P. C. Collins, M. S. Arnold, P. Avouris, Engineering Carbon Nanotubes and Nanotube Circuits Using Electrical Breakdown, Science, 292, 706 (2001).
- [Com 2005a] P.Combette, I.Ernoult, Physique des polymères I, Edition Hermann(2005)
- [Cornwell 1998] CF. Cornwell, LT. Wille. Simulations of the elastic response of singlewalled carbon nanotubes. Comput Mater Sci 1998(10):42–5.

-D-

- [Dai 1996 (1)] H. Dai, A.G. Rinzler, P. Nikolaev, A. Thess, D.T. Colbert, R.E. Smalley, Single -wall nanotubes produced by metal-catalyzed disproportionation of carbon monoxide, Chemical Physics Letters, 260 (1996) 471-475.
- [Dai 1996 (2)] H. Dai, J.H. Hafner, A.G. Rinzler, D.T. Colbert, R.E. Smalley, Nanotubes as nanoprobe in scanning probe microscopy, Nature, 384 (1996) 147.
- [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.
- [Den Hartog 1960] J.P. Den Hartog. Vibrations mécaniques. Dunod, 1960.
- [Dillon 1997] A.C. Dillon, K.M. Jones, T.A. Bekkedahl, C.H. Kiang, D.S. Bethune, M.J. Heben, Nature 386 377 (1997).
- [Doyle 1997] J.F. Doyle, Wave Propagation in Structures, 2nd ed. (Springer, New York, 1997).
- [Ducastelle 2003] F. Ducastelle, Propriétés électroniques, Cours Ecole Nanotube Aussois (Mai 2003).

[Duesberg 1998] G. S. Duesberg, J. Muster, V. Krstic, M Burghard, S. Roth, Chromatographic size separation of single-wall carbon nanotubes, *Applied Physics A : Materials Science & Processing*, (1998), A, 67, 117-119.

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

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

[Dunlap 1992] B. I. Dunlap. *Physical Review B*, 46: 1933 (1992).

-E-

[Ebbesen 1992] T.W. Ebbesen, P.M. Ajayan, Large scale synthesis of carbon nanotubes, *Nature* 358, pp. 220-222, (1992).

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

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

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

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

[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.

-F-

[Fan 1999] S. Fan, M.G. Chapline, N.R. Franklin, T.W. Tombler, A.M. Cassell, H. Dai, Self-oriented regular arrays of carbon nanotubes and their field emission properties, *Science* 283 (1999) 512.

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

[Flahaut 2003] E. Flahaut, R. Bacsa, A. Peigney, C. Laurent, Gram-scale CCVD synthesis of double-walled carbon nanotubes, *Chemical Communications*, (2003) 1442.

-G-

[Gao 2001] Y. Gao, X. Shi, Y. Zhao. Mechanical behaviour of carbon nanotubes. *J. Mech Strength* 2001;23(4):402-12.

[Gao 2005] J.Gao, M. E.Itkis, A.Yu, E.Bekyarova, B.Zhao, R. C.Haddon, Continuous Spinning of a Single-Walled Carbon Nanotube à Nylon Composite Fiber. *Journal of the American Chemical Society* 2005, 127 (11), 3847-3854.

[Gazetas 1998] G. Gazetas, G. Mylonakis, Seismic soil-structure interaction: new evidence and emerging Issues. *Geotechnical Special Publication* 75 (1998), 1119-1174.

[Geradin 1993] D. Geradin, M. Rixen. *Th2orie des vibrations - Application `a la dynamique des structures*. Masson, 1993.

[Gohier 2007] A. Gohier, Cinétique de Croissance de Nanotube de Carbone Mono-Parois et Multi-Parois Orientes 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.
- [Hamada 1992] N. Hamada, S. Sawada, A. Oshiyama, New one-dimensional conductors – graphitic microtubules, *Phys. Rev. Lett.*, 68, 1579 (1992).
- [Hamwi 1997] A. Hamwi, H. Alvergnat, S. Bonnamy, C. Béguin, *Carbon*, 35 723 (1997).
- [Hassen 2010] AIT ATMANE Hassen, *Vibration des structures composites en tenant compte de l'effet du cisaillement*, Université Djillali Liabes de Sidi bel Abbes, 2011.
- [Hata 2004] K. Hata, D.N. Futaba, K. Mizuno, T. Namai, M. Yumura, S. Iijima, Water-Assisted Highly Efficient Synthesis of Impurity-Free Single-Walled Carbon Nanotubes, *Science* 306 (2004) 1362.
- [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
- [Haymet 1986] A. D. J. Haymet, *J. Am. Chem. Soc.*, 108, 319 (1986).
- [Heath 1985] J. R. Heath, S. C. O'Brien, Q. Zhang, Y. Liu, R. F. Curl, H. W. Kroto, F. K. Tittel, R. E. Smalley, *J. Am. Chem. Soc.*, 107 7780 (1985).
- [Hebard 1992] A. F. Hebard, M. J. Rosseinsky, R. C. Haddon, D. W. Murphy, S. H. Glarum, T. T. M. Palstra, A. P. Ramirez, A. R. Kortan, *Nature*, 350, 600 (1992).
- [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.
- [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.
- [HetVenyi 1961] M. HetVenyi, *Beams on elastic foundations*. University of Michigan Press, Ann Arbor, 1961.
- [Hone 1999] J. Hone, M. Whitney, A. Zettl, Thermal conductivity of single-walled carbon nanotubes, *Synth. Met.*, (1999), 103, 2498-2499.
- [Hongo 2003] H. Hongo, F. Nihey, T. Ichihashi, Y. Ochiai, M. Yudasaka, S. Iijima. Support materials based on converted aluminum films for chemical vapor deposition growth of single-wall carbon nanotubes, *Chemical Physics Letters*, 380 (2003) 158.
- [Houdyp 2006] P.Houdyp, C.Brechignac, M.Lahmani, *Les nanosciences, Nanomatériaux et nanochimie: La collection Échelles*, Éditions Belin, (2006), p.687.
- [Hu 2004] M. Hu, Y. Murakami, M. Ogura, S. Maruyama, Tatsuya Okubo, Morphology and chemical state of Co–Mo catalysts for growth of single-walled carbon nanotubes vertically aligned on quartz substrates, *Journal of Catalysis*, 225 (2004) 230.
- [Huang 2002] Z.P. Huang, D.Z. Wang, J.G. Wen, M. Sennett, H. Gibson, Z.F. Ren, Effect of nickel, iron and cobalt on growth of aligned carbon nanotubes, *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, Vol.74, No.3, pp.387-391, (2002).
- [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.
- [Jiang 2004] H. Jiang, R. Liu, Y. Huang, K.C. Hwang, *J. Eng. Mater. Technol.* 126 (2004) 265.
- [Jost 1999] O. Jost et al. *Appl. Phys. Lett.*, 75 :2217, (1999).
- [Journet 1997] C. Journet, W. K. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, M. Lamy de la Chapelle, S. Lefrant, P. Deniard, R. Lee, J. E. Fischer, Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique, *Nature*, (1997), 388, 756-758.
- [Jung 2001] M. Jung, K.Y. Eun, J.-K. Lee, Y.-J. Baik, K.-R. Lee, J. W. Park, Growth of carbon nanotubes by chemical vapor deposition, *Diamond and related Materials*, 10 (2001) 1235.
- [Jung 2003] S.H. Jung, M.R. Kim, S.H. Jeong, S.U. Kim, O.J. Lee, K.H. Lee, J.H. Suh, C.K. Park, High-yield synthesis of multi-walled carbon nanotubes by arc discharge in liquid nitrogen, *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, Vol.76,No.2, pp.285-286, (2003).

-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)
- [Khan 2007] U. Khan, K. Ryan, W. J. Blau and J. N. Coleman, *Composites Science and Technology*, vol.67, Issues 15-16, pp. 3158-3167, 2007.
- [Kim 2006] D. Kim, J.E. Bourrée, S.Y. Kim, Numerical study on the field emission properties of aligned carbon nanotubes using the hybrid field enhancement scheme, *Applied Physics A*, 83 (2006) 111.
- [Kim 2007] J.Y. Kim, H.S. Park, S.H. Kim, *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, 103, 1450-1457.
- [Kociak 2001] M. Kociak, A. Y. Kasumov, S. Guéron, B. Reulet, I. I. Khodos, Y. B. Gorbatov, V. T. Volkov, L. Vaccarini, H. Bouchiat, *Phys. Rev. Lett.*, 86, 2416 (2001).
- [Koo 2006] J. H. Koo, *Polymer nanocomposites : processing, characterization, and applications*, Editeur: McGraw-Hill, 2006.
- [Krätschmer 1990] W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, *Nature*, 347, 354 (1990).
- [Krishnan 1998] A. Krishnan, E. Dujardin, T.W. Ebbesen, et al. Young's modulus of single-walled nanotubes. *Phys Rev B* 1998;58(20):14013-9.
- [Kroto 1985] 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-

- [Lambin 1994] P. Lambin, L. Philippe, J. C. Charlier, J. M. Michenaud, Electronic band structure of multilayered carbon tubules, *Comput. Mater. Science*, 2,350-356 (1994).
- [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).

- [Lau 2002] K.T. Lau, D. Hui, *Composites part B*, vol. 33, pp.263-277, 2002.
- [Lee 1998] H.P. Lee, Dynamic response of a Timoshenko beam on a Winkler foundation subjected to a moving mass. *Applied Acoustics* 55 (1998), 203-215.
- [Lee 2008] S. H. Lee, M. W. Kim, S. H. Kim and J. R. Youn, *European Polymer Journal*, vol. 44, pp. 1620–1630, 2008.
- [Leroux 1999] C. Leroux, K. Metenier, S. Gautier, E. Crackowiak, S. Bonnamy, C. Béguin, J. Power Sources, 81-82 317 (1999).
- [LFMC 2001] L'industrie française des matériaux composites Etude stratégique réalisée par NODAL CONSULTANTS Rapport final 17 décembre 2001.
- [Li 2000] C. Li, H.M. Cheng, Y.T. Xing, P.H. Tan, G. Su, *Carbon*, 38 2041 (2000).
- [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.
- [Liao 2004] Y.H. Liao, O. Marietta-Tondin, Z. Liang, C. Zhang, B. Wang, *Materials Science and Engineering A*, vol.385, pp.175–181, 2004.
- [Liu 1998] J. Liu, A. G. Rinzler, H. Dai, J. H. Hafner, R. Kelley Bradley, P. J. Boul, A. Lu, T. Iverson, K. Shelimov, C. B. Huffman, F. Rodriguez-Macias, Y.-S. Shon, T. Randall Lee, D. T. Colbert, R. E. Smalley, Fullerene pipes, *Science*, 280, 1253-1256 (1998).
- [Liu 1999] C. Liu, Y. Y. Fan, M. Liu, H. M. Cheng, M. S. Dresselhaus, Hydrogen storage in single-walled carbon nanotubes at room temperature, *Science*, 286, 1127-1129 (1999).
- [Liu 2004] T.X. Liu, I.Y. Phang, L. Shen, S.Y. Chow, W.D. Zhang, *Macromolecules*, 2004, 37, 7214.
- [Liu 2008] J. Liu, A. Rasheed, M. L. Minus, S. Kumar, *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 112, pp. 142–156, 2009.
- [Lu 1996] K.L. Lu, R. M. Lago, Y. K. Chen, M. L. H. Green, P. J. F. Harris, S. C. Tsang, *Carbon*, vol. 34, pp. 814-816, 1996.
- [Lu 1997] J. Lu, Elastic properties of carbon nanotubes and nanoropes. *Phys Rev Lett* 1997;79:1297–300.
- [Lu 2007] Lu P, Lee H P, Lu C and Zhang P Q 2007 *Int. Solids. Struct.* 44 5289
- M-
- [Ma 2009] X. Ma, J.W. Butterworth, G.C. Clifton, Static analysis of an infinite beam resting on a tensionless Pasternak foundation. *European Journal of Mechanics A/Solids* 28 (2009), 697-703.
- [Maachou 2011] M. Maachou, M. Zidour, H. Baghdadi, N. Ziane, A. Tounsi A nonlocal Levinson beam model for free vibration analysis of zigzag single-walled carbon nanotubes including thermal effects, *Solid State Communications*, 151 (2011) 1467–1471
- [Mahmood 2010] Mahmood M. Shokrieh, R. Rafiee, Prediction of Young's modulus of graphene sheets and carbon nanotubes using nanoscale continuum mechanics approach, *Materials and Design* 31 (2010) 790–795
- [Mallick 1997] P.K. Mallick, *Composites Engineering Handbook*, Marcel Dekker, USA, 1997.
- [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).
- [Marty 2003] L.Marty, V.Bouchiat, C.Naud, M.Chaumont, T.Fournier, A.M.Bonnot, *Nano Letters*, 3 :10911096, (2003).
- [Marty 2006] L.Marty, A.Iaia, M.Faucher, V.Bouchiat, C.Naud, M.Chaumont, T.Fournier, A.M. Bonnot, *Thin Solid Films*, 501 :299, (2006).
- [Maruyama 2005] S. Maruyama, E. Einarsson, Y. Murakami, T. Edamura, Growth process of vertically aligned single-walled carbon nanotubes, *Chemical Physics Letters* 403 (2005) 320.
- [Meirovitch 1967] L. Meirovitch. *Analytical Methods in Vibrations*. The Macmillan Company, 1967.

[Mintmire 1992] J. W. Mintmire, B. I. Dunlap, C. T. White, Are fullerene tubules metallic? *Phys. Rev. Lett.*, 68, 631 (1992).

[Mintmire 1993] J. W. Mintmire, D. H. Robertson, C. T. White, *J. Phys. Chem. Solids*, (1993), 54, 1835.

[Mishra 2000] S. R. Mishra, H. S. Rawat, S. C. Mehendale, K. C. Rustagi, A. K. Sood, R. Bandyopadhyay, A. Govindaraj, C. N. R. Rao, Optical limiting in single-walled carbon nanotube suspensions, *Chem. Phys. Lett.*, (2000), 317, 510-514.

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

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

-N-

[Naceri 2011] M.Naceri, M. Zidour, A. Semmah, M. Houari, A. Benzair, A. Tounsi, Sound wave propagation in armchair single walled carbon nanotubes under thermal environment, *Journal of Applied Physics* 110, 124322 (2011).

[Nikolaev 1999] P. Nikolaev, M.J. Bronikowski, R.K. Bradley, F. Rohmund, D.T. Colbert, K.A. Smith, R.E. Smalley, Gas-phase catalytic growth of single-walled carbon nanotubes from carbon monoxide, *Chemical Physics Letters*, 313 (1999) 91.

[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

[Novoselov 2004] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Norozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, *Science*, 306 666 (2004).

-O-

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

-P-

[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.

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

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

-R-

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

[Rappe 1992] AK. Rappe, CJ. Casewit, KS. Colwell, et al. A full periodic-table forcefield for molecular mechanics and molecular dynamics simulation. *J Am Chem Soc* 1992;114:10024–35.

[Regueiro 1992] M. N. Regueiro, P. Monceau, J.-L. Hodeau, *Nature*, 355, 237 (1992)..

[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).

[Rinzler 1995] A.G. Rinzler, J.H. Hafner, P. Nikolaev, L. Lou, S.G. Kim, D. Tománek, P. Nordlander, D.T. Colbert, R.E. Smalley, Unraveling Nanotubes: Field Emission from an Atomic Wire, *Science*, 269, 1550 (1995).

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

- [Ren 1998] Z. F. Ren, Z. P. Huang, J. W. Xu, J. H. Wang, P. Bush, M. P. Siegal, P. N. Provencio, Synthesis of large arrays of well-aligned carbon nanotubes on glass, *Science*, 282, 1105-1107 (1998).
- [Rohlfing 1984] E. A. Rohlfing, D. M. Cox, A. Kaldor, *J. Phys. Chem.*, 81, 3322 (1984).
- [Rols 2008] S. Rols, J. Cambedouzou, M. Chorro, H. Schober, V. Agafonov, P. Launois, V. Davydov, A.V. Rakhmanina, H. Kataura, J.L. Sauvajol, *Phys. Rev. Lett.* 101, 065507 (2008)
- [Ruoff 1995] R. S. Ruoff, D. C. Lorents, *Carbon*, (1995), 33, 925.
- 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).
- [Saito 1992] R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, Electronic structure of graphene tubules based on C60, *Phys. Rev. B*, 46, 1804 (1992).
- [Saito 1998] R. Saito, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes*. Imperial College Press, (1998). ISBN N° 1-86094-093-5.
- [Salvetat 1999 (1)] JP. Salvetat, AJ. Kulik, JM. Bonard, et al. Elastic modulus of ordered and disordered multiwalled carbon nanotubes. *Advanced Materials* 1999;11(2):161-5.
- [Salvetat 1999 (2)] JP. Salvetat, GAD. Briggs, JM. Bonard, et al. Elastic and shear modulus of single-walled carbon nanotube ropes. *Phys Rev Lett* 1999;82(5):944-7.
- [Sawi 2010 ] Ihab EL SAWI, Dispersion de nanotubes de carbone et intégration de la fonction de conductivité électrique dans les matériaux composites structuraux, l'Université Toulouse III - Paul Sabatier, 2010.
- [Schartel 2005] B. Schartel, P. Pötschke, U. Knoll, M. Abdel-Goad, *European Polymer Journal*, 2005, 41, 1061-1070.
- [Sébastien 2008] P. Sébastien, étude de potentialité des nanotubes de carbone dans le domaine hyperfréquence: Application à l'élaboration de matériaux nano-composites et contribution à la miniaturisation de composants électromécaniques (NEMS), l'Université toulouse III, thèse de doctorat, (2008).
- [Shen 2001] H.S. Shen, *Int. J. Solids Struct.* 43 (2001) 1259.
- [Shi 1999] Z. Shi, Y. Lian, F. Liao, X. Zhou, Z. Gu, Y. Zhang, S. Iijima, Purification of single-wall carbon nanotubes, *Solid State Communications*, (1999), 112, 35-37.
- [Shih 1993] Y. S. Shih, B. T. Blotter, Non-linear vibration analysis of arbitrarily laminated thin rectangular plates on elastic foundations. *Journal of Sound and Vibration* 167(1993), 433-459.
- [Shintani 2003] K. Shintani, T. Narita. Atomistic study of strain dependence of Poisson's ratio of single-walled carbon nanotubes. *Surf Sci* 2003;532-535:862-8.
- [Shelimov 1998] K. B. Shelimov, R. O. Esenaliev, A. R. Rinzler, C. B. Huffman, R. E. Smalley, Purification of single-wall carbon nanotubes by ultrasonically assisted filtration, *Chem. Phys. Lett.*, (1998), 282, 429-434.
- [Shen 2001] Shen, H.S., *International Journal of Solids and Structures* 43, 1259-1281. 2001.
- [Sloan 1998] J. Sloan, J. Hammer, M. Zweifka-Sibley, M.L.H. Green, *Chem. Commun*, 347 (1998).
- [Sluzarenko 2006] N.Sluzarenko, B.Heurtefeu, M.Maugey, C.Zakri, P.Poulin, S.Lecommandoux, Diblock copolymer stabilization of multi-wall carbon nanotubes in organic solvents and their use in composites. *Carbon* 2006, 44 (15), 3207-3212.
- [Smalley 1997] R. E. Smalley, D. T. Colbert, T. Guo, A. G. Rinzler, P. Nikolaev, A. Thess, *International Patent*, 13 March (1997), international publication number WO 97/09272.
- [Smith 1998] B.W. Smith, M. Monthieux, D.E. Luzzi, *Nature*, 396, 323 (1998).

[Sorin 2005] C. Sorin, Cojocaru, D. Kim, D. Pribat, J.Eric. Dourée, Synthesis of multi-walled carbon nanotubes by combining hot-wire and dc plasma enhanced chemical vapour deposition, Proceeding of the third international conference on Hot-Wire (Cat-CVD) Process, V.501, ISS.1-2, pp.227-232, (2005).

[Stevens 2000] 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.

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

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

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

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

[Sui 2008] G. Sui, W. H. Zhong, X. P. Yang, Y. H. Yu and Zhao, Polym. Adv. Technol, vol.19, pp. 1543-1549, 2008.

[Sun 1998] X. Sun, R. Q. Yu, G. Q. Xu, T. S. A. Hor, W. Ji, Broadband optical limiting with multiwalled carbon nanotubes, Appl. Phys. Lett., (1998), 73, 3632-3634.

-T-

[Tans 1997] S.J.Tans, M.H.Devoret H.Dai A.Thess R.E.Smalley L.J.Geerligs C.Dekker Individual Single-wall carbon nanotubes as quantum wires, Nature, 386, 474-477 (1997)

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

[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 1899 ] Thostenson ET, Ren Z, Chou TW. Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review. Compos Sci Technol 2001;61:1899–912.

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

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

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

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

-U-

[Ugarte 1998] D. Ugarte, T. Stöckli, J.M. Bonard, A. Châtelain, W.A. Heer, Appl. Phys. A, 67 101 (1998).

-V-

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

[Vigolo 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).

[Vivien 1999] L. Vivien, E. Anglaret, D. Riehl, F. Bacou, C. Journet, C. Goze, M. Andrieux, M. Brunet, F. Lafonta, P. Bernier, F. Hache, Single-wall carbon nanotubes for optical limiting, Chem. Phys. Lett., (1999), 307, 317-319 et ibid (1999), 312, 617.

[Vivien 2000] L. Vivien, D. Riehl, E. Anglaret, F. Hache, IEEE J. of Quant. Elect., (2000), 36, 680.

-W-

[Wang 2006] X. Wang, H. Cai, Acta Mater. 54 (2006) 2067.

- [Wang 2009] S. R. Wang, R. Liang, B. Wang, C. Zhang, Carbon 2009, 47 (1), 53-57.
- [Wildöer 1998] J. W. G. Wildöer, L. C. Venema, A. G. Rinzler, R. E. Smalley, C. Dekker, Electronic structure of atomically resolved carbon nanotubes Nature (London), 391, 59-61 (1998).
- [Web 1] <http://www.cnanotech.com>.
- [Web 2] <http://www.nobel.se/announcement-96/chemistry96.html>
- [Wei 2001] B.Q. Wei, R. Vajtai, P.M. Ajayan, Applied Physics Letters, 79, no. 8 (2001) 1172-1174.
- [Wei 2006] C. Y. Wei, Applied Physics Letters 2006, 88 (9).
- [Wu 2006] Y. Wu, X. Zhang, A.Y.T. Leung, W. Zhong, An energy-equivalent model on studying the mechanical properties of single-walled carbon nanotubes, Thin-Walled Structures 44 (2006) 667-676
- X-
- [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.
- [Xu 2001] J. M. Xu, Highly ordered carbon nanotubes arrays and IR detection, Infrared Physics & Technology, (2001), 42, 485-491.
- Y-
- [Yam 1995] T. Yamabe, Synthetic Metals, vol.70, pp.1511-1518, 1995.
- [Yao 2002] Z. Yao, C. Zhu, M. Cheng, et al. Research on mechanical properties of carbon nanotube using molecular dynamics. Vac Electron 2002;5:5-7.
- [Yao 2006] X.H. Yao, Q. Han, J. Eng. Mater. Technol. 128 (2006) 419.
- [Yao 2007] X.H. Yao, Q. Han, Compos. Sci. Technol. 67 (2007) 125.
- [Yongdong 2006] W. Yongdong, Z. Xiaochun, University of Hong Kong, Thin-Walled Structures 44 (2006) 667-676.
- [Yudasaka 1995] M. Yudasaka, R. Kikuchi, T. Matsui, Y. Ohki, S. Yoshimura, Specific conditions for Ni catalyzed carbon nanotube growth by chemical vapor deposition, Applied Physics Letters, 67 (1995) 2477.
- Z-
- [Zhan 2002] Zhan-chun Tu, Zhong-can Ou-Yang, Physical review B, volume 65, 233407, June 2002.
- [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
- [Zhou 1993] D. Zhou, A General solution to vibrations of beams on variable Winkler elastic foundation. Computers & Structures 47 (1993), 83-90.
- [Zhou 1994] O. Zhou, R.M. Fleming, D.W. Murphy, C.H. Chen, R.C. Haddon, A.P. Ramirez et S.H. Glarum, Science, 263 :1744 (1994).
- [Zhou 2000] O. Zhou, B. Gao, C. Bower, L. Cleming, H. Shimoda, Mol. Cryst. and Liq. Cryst, 340 541 (2000).
- [Zidour 2011] M. Zidour, K. Benrahou, A. Semmah, M. Naceri, H. Belhadj, K. Bakhti, A. Tounsi, The thermal effect on vibration of zigzag single walled carbon nanotubes using nonlocal Timoshenko beam theory, Computational Materials Science 51 (2012) 252-260.
- [Zimmerman 2000] J. L. Zimmerman, R. K. Bradley, C. B. Huffman, R. H. Hauge, J. L. Margrave, Gas-phase purification of single-wall carbon nanotubes, Chem. Mater., (2000), 12, 1361-1366.