REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOGRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE DJILLALI LIABES SIDI BEL ABBES

UDL

Η

&

L

SBA

M

FACULTE DE TECHNOLOGIE

DEPARTEMENT DE GENIE CIVIL & TRAVAUX PUBLICS

Laboratoire des Matériaux & Hydrologie

THESE DE DOCTORAT EN SCIENCE

Option : Structures & Matériaux

Présentée par

Melle : TAGRARA Samira Hassiba

Intitulé de la thèse

Analyse de la flexion statique, le flambement et la vibration des structures composites renforcées par des nanotubes de carbone

Composition du jury :

BACHIR BOUIADJRA Mohamed	MCA	Président	UDL SBA
BENACHOUR Abdelkader	MCA	Directeur de thèse	UDL SBA
ADDA BEDIA El Abbas	Pr	Examinateur	UDL SBA
ZIDOUR Mohamed	MCA	Examinateur	U DE TIARET
HADJI Lazreg	MCA	Examinateur	U DE TIARET
YEGHNEM Redha	MCA	Examinateur	U DE SAIDA
TOUNSI Abdelouahed	Pr	Invité	UDL SBA

Année universitaire 2016-2017

REMERCIEMENTS

Au terme de ce travail, je souhaite adresser mes sincères remerciements à toutes les personnes qui ont contribué à sa réalisation et qui ont permis par leur soutien et leurs conseils, de le mener à bien.

J'exprime en premier lieu ma gratitude à Monsieur le professeur **ADDA BEDIA El abbes** de m'avoir bien accueilli tout en long de ses années au sein de son laboratoire. J'ai beaucoup apprécié son soutien et ses encouragements. Je le remercie pour m'avoir honoré de sa présence en acceptant de juger ce travail.

Je tiens à remercier Monsieur **BENACHOUR AEK**, mon directeur de thèse pour sa disponibilité, pour ses conseils avisés et pour avoir guidé et soutenu ce travail avec dévotion et enthousiasme.

Je suis très reconnaissante envers Monsieur **TOUNSI** Abdelouahed, pour toutes les aides qu'il m'a apportées, pour sa patience et pour sa grande disponibilité .Son implication durant ces années de doctorat. Les orientations scientifiques qu'il m'a proposées se sont toujours avérées enrichissantes et pertinentes, ainsi pour ses conseils précieux et qui m'ont beaucoup aidé à mener à bien ce travail.

J'exprime ma gratitude à Monsieur **M. BACHIR BOUIADJRA** *pour m'avoir fait l'honneur de présider ce jury de thèse.*

Mes vifs remerciements s'adressent aussi à Messieurs, **M.ZIDOUR**, **L.HADJI** et **R. YEGHNEM** de m'avoir fait l'honneur d'être les examinateurs de cette thèse.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à **BENYOUCEF Houria** ingénieur du laboratoire LM&H et **BELKORISSAT Ismahene** pour leur aide et pour leur soutien moral.

Au-delà des remerciements professionnels je tiens également à adresser mes remerciements les plus sincères à toutes les personnes qui ont été présentes et m'ont soutenu, chacune à leur manière durant cette période qui restera, grâce à elles aussi, un excellent souvenir.

Enfin, un immense merci à mes parents, mes frères, mes sœurs et mes amis qui ont toujours su être là pour m'encourager et me soutenir durant ces longues années. Je remercie particulièrement mon amie, **Khadidja**, pour sa patience et pour tout le réconfort qu'elle a su m'apporter sans relâche.

RÉSUMÉ



RÉSUMÉ

L'incorporation de nanotubes de carbone dans une matrice polymère permet d'obtenir des matériaux nanocomposites avec des propriétés exceptionnelles. C'est dans ce contexte scientifique que ce travail a été basé.

Au terme de ce travail, une synthèse bibliographique sur les nanotubes de carbone et les matériaux nanocomposites est présentée tout en montrant leurs importances. Les différentes théories des poutres sont rappelées .Une théorie est proposée pour l'analyse du comportement en flexion, flambement et vibration des poutres composites renforcées par des nanotubes en carbone. Les poutres considérées sont supposées être posées sur une fondation élastique de type Winkler - Pasternak. La formulation utilisée prend en considération l'effet de cisaillement transversal et elle utilise seulement trois variables sans inclure le facteur de correction qui est exigé dans la théorie de déformation en cisaillement du premier ordre proposé par Timoshenko .Les nanotubes de carbone à paroi simple (SWCNTs) sont renforcées dans la matrice polymère avec différentes dispositions. Les propriétés matérielles des poutres composites renforcées par des annotubes de carbone (CNTRC) sont prédis en utilisant la loi de mélange. En outre, les effets des différents paramètres de la poutre sur les réponses statique, du flambement et dynamique sont présentés et discutés. Pour montrer la précision de la théorie utilisée, les résultats trouvés sont comparés avec ceux obtenus par des autres études existantes dans la littérature.

Mots clés : Poutres CNTRC, flexion, flambement, vibration libre, fondation élastique.

ABSTRACT

The incorporation of carbon nanotubes in a polymer matrix allows obtaining nanocomposite materials with exceptional properties. It is in this scientific context that this work was based.

In this work, we presented a bibliographic study of carbon nanotubes and nanocomposite materials while showing their importance. The Different theories beams are recalled. A theory is proposed for the analysis of bending, buckling and vibration of composite beams reinforced with carbon nanotubes .The considered beams are supposed to be put on an elastic foundation type Winkler - Pasternak. The formulation used takes into account the transverse shear effect and it uses only three variables not including the correction factor that is required in the shear deformation of first order theory proposed by Timoshenko. The singlewalled carbon nanotubes (SWCNTs) are aligned and distributed in polymeric matrix with different patterns of reinforcement.The material properties of composite beams reinforced by carbon nanotubes (CNTRC) are assessed by employing the rule of mixture law. In addition, the effects of various parameters of the beam on static responses, buckling and dynamic are presented and discussed. To demonstrate the accuracy of the theory used, we compared the results with those obtained by other studies existing in the literature.

Keywords: CNTRC beams; Bending, Buckling, Free vibration; Elastic foundation

ملخص

إدماج النانو الأنابيب الكربونية في القالب البوليمري يسمح للحصول على المواد النانو المركبة بخصائص استثنائية . ففي هذا السياق العلمي, تمركز العمل المقدم في هذه الأطروحة .

في هذا العمل قدمنا دراسة مرجعية حول النانو الأنابيب الكربونية و المواد النانو المركبة أين تم شرح أهميتهما. أعطينا تفصيل حول مختلف نظريات الروافد ثم عرضنا النظرية المستخدمة في تحليل الانحناء ، التواء والاهتزاز للروافد المركبة المعززة بالنانو الأنابيب الكربونية . الروافد المدروسة موضوعة على قاعدة مرنة من نوع وينكلر - باسترناك.

النموذج المطروح هو بالإضافة انه يأخذ بعين الاعتبار تأثير القص العرضي , يستعمل ثلاثة مجاهيل فقط ودون استعمال معامل التصحيح الذي يشترط في نظرية تيموشنكو .

النانو الأنابيب الكربونية أحادية الجدار موزعة داخل القالب البوليمري للروافد بأنماط مختلفة من التعزيز الخصائص المادية للووافد تم تقييمها باستخدام قانون الاختلاط.

أثار خصائص الووافد للانحناء للتواء و للاهتزاز سوف تعرض و تناقش بالتفصيل .

لإظهار دقة النظرية المستعملة جتم مقارنة النتائج المحصلة عليها بالأعمال المدروسة سابقا ب

الكلمات المفتاحية :

الروافد النانو المركبة الانحناء التواء الاهتزاز الجر القاعدة المربق

TABLE DES MATIÈRES



Table des matières

Remerciements	i
Résumé	ii
Abstract	iii
ملخص	iv
Liste des figures	v
Liste des tableaux	X
Liste des abréviations	xi
Liste des notations	xii
Introduction générale	Ι

Chapitre I: Généralités sur les nanotubes de carbone

I.1	Introduction	3
I.2	Origine des nanotubes de carbone	3
I.3	Structure des nanotubes de carbone	6
	I.3.1 Nanotubes de carbone monofeuillet, SWNT (Single Walled Nanotube)	6
	I.3.2 Nanotubes de carbone multifeuillet, MWNT (Multi Walled Nanotubes)	7
I.4	Modes de synthèse des nanotubes de carbone	9
	I.4.1 Méthode de l'arc électrique	9
	I.4.2 Méthode d'Ablation Laser	10
	I.4.3 Méthodes catalytiques	11
I.5	Extraction et purification des NTC	13
I.6	Propriétés des nanotubes de carbone	15

	I.6.1 Propriétés mécaniques	15
	I.6.2 Propriétés électriques	17
	I.6.3 Propriétés thermiques	18
	I.6.4 Autres propriétés physiques des nanotubes de carbone	19
	I.6.4.1 Propriétés de surface et aptitude au mouillage	19
	I.6.4.2 Propriétés optiques	20
I.7	Exposition aux nanotubes de carbone	20
	I.7.1 Risque représenté par les nanotubes de carbone	21
	I.7.2 Toxicité potentielle et voies d'exposition aux nanotubes de carbone	21
I.8	Le marché des nanotubes de carbone	22
I.9	Applications des nanotubes de carbone	24
	I.9.1 Applications mécaniques	24
	I.9.2 Applications électroniques	24
	I.9.3 Applications dans le domaine de l'énergie	26
	I.9.4 Autres applications	26
I.10	Conclusion	27
	Chapitre II: Généralités sur les nanocomposites	
II.1	Introduction	28
II.2	Du composite au nanocomposite	28
	II.2.1 Définition d'un nanocomposite	28
II.3	Les différents nanorenforts	29

	II.3.1 Nanoparticules à trois dimensions nanométriques	30
	II.3.2 Nanoparticules à deux dimensions nanométriques : nanofibres	30
	II.3.3 Nanoparticules à une dimension nanométrique : feuillets	30
II.4	Classification des nanocomposites selon la nature de la matrice	31
	II.4.1 Les composites à matrice organique	31
	II.4.1.1 Les matrices thermoplastiques	31
	II.4.1.2 Les matrices thermodurcissables	32
	II.4.2 Les composites à matrice métallique	32
	II.4.3 Les composites à matrice céramique	32
II.5	Classification des nanocomposites à matrice de polymère selon le type du renfort	33
	II.5.1 Nanocomposites à base de nanotubes de carbone	33
	II.5.2 Nanocomposites à base de nanoparticules	33
	II.5.3 Nanocomposites à base d'argile	34
II.6	Procédés d'élaboration des nanocomposites (NTC/polymère)	35
	II.6.1 Polymérisation in situ	35
	II.6.2 Mélange en solution	36
	II.6.3 Mélange à l'état fondu	36
II.7	Propriétés des nanocomposites (NTC/polymère)	37
	II.7.1 Propriétés mécaniques des nanocomposites (NTC/polymère)	37
	II.7.2 Propriétés électriques des nanocomposites (NTC/polymère)	39

	II.7.3 Propriétés thermiques des nanocomposites (NTC/polymère)	41
II.8	Interface matrice-renfort dans les nanocomposites à matrice polymère	43
II.9	Application des nanocomposites dans le domaine de Génie civil	44
II.10	Les limites des nanocomposites	45
II.11	Conclusion	46

Chapitre III : Les théories des poutres

III.1	Introduction	47
III.2	Les différentes théories des poutres	47
	III.2.1 Théorie d'Euler Bernoulli ou bien théorie classique des poutres	47
	III.2.2 Théorie de Timoshenko	49
	III.2.3 Théorie d'ordre élevé	51
III.3	Les fondations élastiques	55
III.3	Conclusion	56

Chapitre IV : Formulation mathématique

IV.1	Introduction	57
IV.2	Les propriétés matérielles des poutres composites renforcées par des nanotubes de carbone	57
IV.3	Cinématique et équations constitutives	60
IV.4	Les équations du mouvement	61
IV.5	Les solutions analytiques pour la poutre CNTRC	65
IV.6	Conclusion	66
	Chapitre V : Les résultats numériques et discussion	

V.1	Introduction	67
-----	--------------	----

V.2	Analyse statique des poutres CNTRC	67
V.3	Analyse du flambement des poutres CNTRC	72
V.4	Analyse des vibrations des poutres CNTRC	75
V.5	Conclusion	77
	Conclusion générale	78
	Références bibliographiques	79

LISTE DES FIGURES



LISTE DES FIGURES

Chapitre I: Généralités sur les nanotubes de carbone

Figure I.1- Structure atomique a- du carbone diamant et b- graphite 4
Figure I.2 - Exemples de fullerènes composés de 60, 70 et 80 atomes de carbone5
Figure I.3 - Représentation d'un nanotube de carbone avec les extrémités fermées 5
Figure I.4 - Représentation de la structure de nanotubes de carbone
Figure I.5 - Différentes configurations des nanotubes de carbone (de haut en bas :
Armchair,Zig-zag et chiral)7
Figure I.6 - Représentation des structures moléculaires d'un nanotube monofeuillet (SWNT)
et d'un nanotube multifeuillet (MWNT) 8
Figure I.7 - Représentation du dispositif de synthèse de nanotubes de carbone par décharge
par arc électrique10
Figure I.8 - Représentation du dispositif de synthèse de nanotubes de carbone par ablation
laser
Figure I.9 - Représentation d'une CVD catalytique activée thermiquement
Figure I.10 - Propriétés électroniques des nanotubes des SWNT en fonction de leur chiralité
Figure I.11 - Prévisions d'évolution du marché des nanotubes de carbone de 2012 à 2016
Figure I.12 - Secteurs d'activité des nanotubes de carbone en 2012
Figure I.13 - Vue schématique en coupe d'un transistor à effet de champ où un nanotube de
carbone est utilisé en tant que canal entre deux électrodes d'or

Chapitre II : Généralités sur les nanocomposites

Figure II.1 - Définition morphologique de nanocomposites	29
Figure I1.2 - Représentation schématique des différents renforts. (a) nanoparticule ;	(b)
nanofibre ; (c) feuillet	31

Figure I1.3 - Schéma des différentes morphologies de nanocomposites rencontrées :

(a) NC avec tactoïdes; (b) NC intercalé; NC exfolié	34
Figure II.4 - Méthodes d'élaborations des nanocomposites polymères : a) mise en œuvre	e dans
le fondu, b) mise en solution et c) polymérisation in situ	37

Chapitre III : Les théories des poutres

7
0
le
1
2
4
4
5

Chapitre IV: Formulation mathématique

Figure	IV. 1- (a) Géométrie de la poutre CNTRC sur une fondation élastique et	
	(b) les différents modèles des dispositions des renforts	. 57

Chapitre V : Les résultats numériques et discussion

Figure V.3 - Déplacements transversaux adimensionnels de la poutre X sur une fondation
élastique avec différents rapports d'épaisseur ($\beta_w = 0.1, \beta_s = 0.02$)
Figure V.4 - Effet du paramètre du module Winkler sur les charges critiques de flambement
des poutres CNTRC $(L/h=10; \beta_s=0; V_{cnt}^*=0.12)$
Figure V.5 - Effet du paramètre du module de cisaillement Pasternak sur les charges critiques
de flambement des poutres CNTRC $(L/h=10; \beta_w = 0.4; V_{cnt}^* = 0.12)$
Figure V.6 - Les charges critiques de flambement adimensionnelles de la poutre X reposant
sur une fondation élastique avec différents rapports d'épaisseur
$(\beta_w = 0.1, \beta_s = 0.02)$
Figure V.7- Effet du paramètre du module Winkler sur les fréquences fondamentales
adimensionnelles des poutres CNTRC ($L/h=10$; $\beta_s=0$; $V_{cnt}^*=0.12$)
Figure V.8 - Effet du paramètre du module de cisaillement Pasternak sur les fréquences
fondamentales adimensionnelles des poutres $\text{CNTRC}(L/h=10; \beta_w = 0.4; V_{cnt}^* = 0.12)$
Figure V.9 - Les fréquences fondamentales adimensionnelles de la poutre X reposant sur la
fondation élastique avec différents rapports d'épaisseur ($\beta_w = 0.1, \beta_s = 0.02$)

LISTE DES TABLEAUX



LISTE DES TABLEAUX

Chapitre II : Généralités sur les nanocomposites

Tableau II.1 - Avantages et inconvénients de l'ajout de nanoparticules aux polymères......29

Chapitre V : Les résultats numériques et discussion

Tableau V.1 - Déplacements et contraintes adimensionnels de la poutre UD avec et sansfondation élastique sous des charges uniformément réparties68**Tableau V.2** - Déplacements et contraintes adimensionnels de la poutre UD avec et sansfondation élastique sous des charges sinusoïdales69**Tableau V.3** - Comparaison des charges critiques adimensionnelles pour des poutres CNTRCavec et sans fondation élastique (L/h = 15, $V_{cnt}^* = 0.12$)73**Tableau V.4** - Comparaison des fréquences fondamentales adimensionnelles pour les poutresCNTRC avec et sans fondation élastique (L/h = 15, $V_{cnt}^* = 0.12$)75

LISTE DES ABRÉVIATIONS



LISTE DES ABRÉVIATIONS

CNTs	Nanotube de carbone
CNTRCs	Poutre de composite renforcée par des nanotubes de carbone
SWCNT	Nanotube de carbone simple paroi
MD	Dynamique moléculaire
CNT	Nanotube de carbone
SWCNTs	Nanotube de carbone simple paroi
MWCNT	Nanotube de carbone double paroi
FG	Fonctionnellement gradué
CNTRC	Poutre de composite renforcée par des nanotubes de carbone
NC	Nanocomposite
PVC	Polychlorure de vinyle
PE	Polyéthylène
PP	Polypropylène
PS	Polystyrène
PA	Polyamide
PC	Polycarbonate
TP	Thermoplastique
MMCs	Composites à matrice métallique
AFM	Microscopie à force atomique
MWNT	Nanotube de carbone à simple paroi
CVD	Chemical Vapor Deposition
AFM	Microscopie à force atomique
STM	Microscopie à effet tunnel

LISTE DES NOTATIONS



LISTE DES NOTATIONS

θ	Angle chiral
\vec{a}_1, \vec{a}_2	Les vecteurs de base du graphène
d_{002}	Distance entre deux plans de graphite
\vec{C}_h	Vecteur chiral
(m, n)	Un couple de nombres entiers qui définit la structure du nanotube
C60	Fullerène C60
С70	Fullerène C70
C80	Fullerène C80
L	Longueur de la poutre
h	Epaisseur de la poutre
E_{11}^{cnt} ; E_{22}^{cnt}	Modules de Young des nanotubes de carbone
G_{12}^{cnt}	Module de cisaillement des nanotubes de carbone
V _{cnt}	Fraction volumique des nanotubes de carbone et de la matrice
V_p	Fraction volumique de la matrice polymère
$\eta_i (i = 1, 2, 3)$	Les paramètres d'efficacité
V ^{cnt}	Coefficient du poisson du nanotube de carbone
V^p	Coefficient du poisson de la matrice polymère
ρ^{cnt}	Masse volumique du nanotube de carbone
$ ho^p$	Masse volumique de la matrice polymère
V_{cnt}^{*}	Fraction volumique du nanotube de carbone

W _{cnt}	Fraction massique du nanotube de carbone
u _o	Déplacement axial
W _b	Composante de la flexion du déplacement transversal long du
	plan médian de la poutre
W _s	Composante du cisaillement du déplacement transversal long du
	plan médian de la poutre
f(z)	Fonction de forme
$\mathcal{E}_x, \mathcal{\gamma}_{xz}$	Composantes de déformation
Qij	Coefficients de rigidité
$ au_{_{XZ}}$	Contrainte tangentielle
δU	La variation virtuelle de l'énergie de déformation
δV	La variation virtuelle de l'énergie potentielle
δΚ	La variation virtuelle de l'énergie cinétique
N , M_b , M_s	Les efforts résultants
q	La charge transversale
N_{x0}	La force de compression axiale
f_{e}	La réaction de la force de fondation
K_w	Constante de rigidité de Winkler
K_s	Constante de rigidité de cisaillement Pasternack
β_w et β_s	Facteurs constants de la fondation élastique
A ₁₁₀	<i>Rigidité d'extension ou la valeur de</i> A_{11} <i>d'une poutre homogène</i>
$\rho(z)$	La masse volumique
$(I_0, I_1, J_1, I_2, J_2, K_2)$	Les moments d'inerties
<i>A</i> ₁₁	Rigidité de membrane

<i>B</i> ₁₁	Rigidité de couplage (membrane-flexion)
<i>D</i> ₁₁	Rigidité de flexion
A_{11}	Rigidité de cisaillement
C_{11}, H_{11}, E_{11}	Les éléments de rigidité d'ordre élevé
\mathcal{Q}_m	L'amplitude de la charge
U_m , W_{bm} et W_{sm}	Des paramètres arbitraires
ω	La fréquence propre
q	La charge transversale
σ_{xx}	Contrainte normale dans la direction x
$\sigma_{_{xz}}$	Contrainte normale dans la direction xz
S_i, m_i	Eléments de la matrice
ð	Dérivée partielle
[]	Matrice
{ }	Vecteur colonne
Q_n	Amplitude de charge
N_{X0}	Force de compression axiale
I_i	Moment d'inertie massique
$\delta u_0, \delta w_b, \delta w_s$	Champ virtuel de déplacement
t	Le temps

INTRODUCTION GÉNÉRALE



INTRODUCTION GÉNÉRALE

Récemment, les nanotubes de carbone (CNTs) deviennent une nouvelle classe des fibres de renforcement dans les matériaux composites à matrice polymère en raison de leurs propriétés mécaniques, électriques et thermiques excellentes (Thostenson et al, 2001; Esawi et Farag, 2007) et ils ont pris un intérêt de recherche considérable dans le domaine de génie des matériaux. En comparaison avec les composites polymères renforcés par des fibres de carbone classiques, les composites renforcés par des nanotubes de carbone (CNTRCs) ont le potentiel d'améliorer la résistance et la rigidité. Les composites polymères renforcés par des CNT alignés ont été étudiés dans un premier temps par Ajayan et al (1994). Au delà, de nombreux chercheurs (Odegard et al, 2003; Thostenson et Chou, 2003; Griebel et Hamaekers, 2004; Fidelus et al, 2005; Hu et al, 2005; Zhu, et al 2007) ont étudié les caractéristiques matérielles des CNTRCs. En utilisant les éléments finis, Ashrafi et Hubert (2006) ont analysé les propriétés élastiques des composites à matrice polymère renforcés par des nanotubes de carbone. Xu et al (2006) ont étudié la réponse thermique des composites à matrice polymère renforcés par des nanotubes de carbone monoparois (SWCNT). Han et Elliott (2007) ont étudié les caractéristiques élastiques des composites polymère/nanotubes de carbone en utilisant la dynamique moléculaire (MD). Wuite et Adali (2005) ont présenté une analyse multi-échelle de la flèche et des contraintes des poutres composites polymères armé par CNT. Vodenitcharova et Zhang (2006) ont présenté un modèle de la mécanique des milieux continus pour la flexion uniforme d'une poutre nanocomposite à section circulaire, comprenant une matrice et un SWCNT. Ray et Batra (2007) ont présenté un nouveau composite piézoélectrique renforcé par CNT pour le contrôle actif des structures intelligentes. Une analyse micromécanique a été développée pour déterminer le module élastique du nanocomposite. En se basant sur la théorie des poutres de Timochenko, Ke et al (2013) ont étudié la réponse de la stabilité dynamique des poutres nanocomposites fonctionnellement gradué renforcés par SWCNTs.

Bakhti et al (2013) ont étudié le comportement non linéaire de la flexion cylindrique des plaques FG nanocomposites renforcées par SWCNTs en utilisant une théorie raffinée efficace et simple. Kaci et al (2012) ont étudié la flexion cylindrique non linéaire des plaques FG nanocomposites simplement appuyées renforcés par SWCNTs.

1

Wattanasakulpong et Ungbhakorn (2013) ont étudié le comportement en flexion, en flambement et en vibration des poutres composites renforcées par des nanotubes de carbone en utilisant plusieurs théories de déformation de cisaillement d'ordre élevé.

Récemment, la stabilité des plaques sandwich FG a été étudiée par Swaminathan et Naveenkumar (2014) en utilisant des modèles de calcul d'ordre élevé. Dans la littérature, nous pouvons trouver aussi quelques études portant sur les poutres reposant sur des bases élastiques telles que présentées par (Yesilce 2010; Yesilce et Catal, 2009).

Dans le présent travail, la flexion, le flambement et la vibration des poutres CNTRC ont été étudié en utilisant une théorie raffinée trigonométrique. Cette théorie est basée sur l'hypothèse que le champ de déplacement est constitué de deux composantes , une de flexion et l'autre de cisaillement, dans lequel les composantes de flexion ne contribuent pas dans les forces de cisaillement et de même, les composantes de cisaillement ne contribuent pas dans les moments de flexion. Les poutres CNTRC étudiées dans ce travail sont supposées être simplement appuyées et reposant sur une fondation élastique de type Winkler - Pastenack. Des solutions analytiques des flèches, des contraintes, des charges de flambement et des fréquences naturelles sont élaborées et discutées en détail. Plusieurs aspects des paramètres de la fondation élastique, des rapports d'épaisseur, des fractions volumiques CNT, du type de distribution du CNT, etc., qui ont un impact considérable sur les solutions analytiques sont également étudiés.

Ce manuscrit se divise en cinq chapitres. Le premier chapitre portera une synthèse bibliographique sur les nanotubes de carbone. Le deuxième chapitre présentera une description générale sur les matériaux nanocomposites. Le troisième chapitre regroupera les différentes théories des poutres tout en donnant les hypothèses de chaque théorie et en montrant les différences entre ces dernières et il décrira aussi d'une façon générale les fondations élastiques.

Le quatrième chapitre sera consacré aux formulations mathématiques, un développement des différents modèles sera présenté et qui permettra d'étudier analytiquement les poutres en nanocomposites renforcées par des nanotubes de carbone et reposant sur une fondation élastique.

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

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

CHAPITRE I GÉNÉRALITÉS SUR LES NANOTUBES DE CARBONE



I.1 Introduction

Les nanotubes de carbone notés (NTC) font l'objet de nombreux travaux de recherches au niveau international depuis leur récente découverte en 1991 par Iijima. Les premières études ont rapidement laissé entrevoir des propriétés mécaniques et électriques exceptionnelles pour cette nouvelle forme du carbone, et des applications pratiques ont été envisagées. A ce niveau, la synthèse en quantités importantes de NTC toujours plus purs constitue un verrou technologique à l'échelle mondiale.

A la question « qu'est exactement un nanotube de carbone (noté NTC) ? », Ebbesen propose la réponse suivante : « un fullerène, une fibre, un microcristal, un tube...peut-être un peu de chacun et plus encore « Les NTC sont en effet à l'intersection de deux domaines, celui bien connu des fibres de carbone et celui, plus récent, des fullerènes.

Si des fibres de carbone creuses étaient déjà étudiées depuis de nombreux années ,c'est en 1991 qu'Iijima rapportait le premier l'observation de tubes de carbone d'un diamètre de l'ordre du nanomètre et les mettait en relation avec les fullerènes récemment découvert .Depuis lors ,de nombreux travaux tant expérimentaux que théoriquement ont permis d'améliorer les méthodes de synthèses des NTC, de déterminer leur structure , de calculer et de mesurer leurs propriétés physiques .

II.2 Origine des nanotubes de carbone

Dans la nature, le carbone peut se trouver sous deux formes allotropiques : Le diamant et le graphite. Le premier présente une configuration très stable où chaque atome de carbone a quatre plus proches voisins (arrangement tétraédrique où les atomes de carbone sont en hybridation sp³) tandis que le second est composé de plans de graphène superposés (arrangement hexagonal des atomes de carbone dans le plan avec une hybridation sp²). Chaque atome de carbone ayant alors trois plus proches voisins. Les structures atomiques de ces deux formes sont représentées sur la Figure I.1. Dans ces deux cas, les liaisons covalentes entre atomes voisins sont bien plus fortes (de l'ordre de 350 kJ.mol⁻¹) (March, 1985) que les interactions (Van der Waals) intervenant entre deux feuillets de graphène voisins (quelques kJ.mol⁻¹ au maximum (Dappe et al, 2006).



Figure I.1- Structure atomique a- du carbone diamant et b- graphite

Les travaux d'Osawa en 1970 prédisaient l'existence d'une nouvelle forme allotropique de carbone, les fullerènes (Osawa, 1970), molécules composées d'un feuillet d'atomes de carbone, liés entre eux sous forme d'anneaux hexagonaux (comme le graphite) mais aussi pentagonaux ou heptagonaux conférant à la feuille des courbes. Ces fullerènes peuvent alors prendre la forme de sphères, d'ellipsoïdes ou encore de tubes.

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

L'étude de cette nouvelle structure va rapidement attiser la curiosité du milieu des matériaux nanostructurés (Figure I.2).



Figure I.2 - Exemples de fullerènes composés de 60, 70 et 80 atomes de carbone (Marcoux, 2002)

C'est en synthétisant ces nouvelles structures par arc électrique que Sumio Iijima, spécialiste en microscopie chez NEC, observe en 1991, des tubes de carbone multifeuillets, présentant un diamètre nanométrique (Iijima ,1991). Il effectuera la même observation sur des nanotubes monofeuillets en 1993 (Iijima et al, 1993) parallèlement et simultanément aux travaux de Bethune et al (1993).

Les nanotubes de carbone sont donc composés d'une ou plusieurs feuilles de graphène enroulées sur elles-mêmes, formant un tube. Un nanotube de carbone parfait voit généralement une demi-sphère de fullerène fermer chaque extrémité du tube (Figure I.3).



Figure I.3 - Représentation d'un nanotube de carbone avec les extrémités fermées (*Marcoux, 2002*)

I.3 Structure des nanotubes de carbone

I.3.1 Nanotubes de carbone monofeuillets, SWNT (Single Walled Nanotube)

Comme leur nom l'indique, ces nanotubes sont composés d'une seule feuille de graphène enroulée sur elle-même. Le diamètre d'un nanotube de carbone monofeuillet est typiquement entre 1 et 2 nm et sa longueur atteint facilement quelques micromètres.

Comme la molécule de fullerène dont il dérive, le nanotube de carbone obéit au théorème de Descartes-Euler. Le tube parfait étant composé d'hexagones (en nombre non limité) et de deux demi-sphères aux extrémités qui correspondent à des demi-fullerènes.

Les nanotubes de carbone monofeuillets sont définis par trois paramètres : leur rayon r, leur longueur L et leur angle chiral Θ . La structure atomique d'un SWNT, aussi appelée son hélicité, dépend de l'orientation des motifs hexagonaux par rapport à l'axe du tube. En déroulant le feuillet de graphène qui compose un nanotube de carbone monofeuillet, un vecteur chiral \vec{C}_h ayant une norme égale à la circonférence du nanotube et perpendiculaire à l'axe du nanotube, est défini. Ce vecteur a pour indice (m, n) dans la base vectorielle (\vec{a}_1, \vec{a}_2) .





Figure I.4 - Représentation de la structure de nanotubes de carbone (*Thostenson et al, 2001*)

Ces indices, explicités Figure I.4, sont appelés indices de Hamada. Ils sont décrits dans les travaux du chercheur du même nom (Hamada et al, 1992) ainsi que dans ceux de Dresselhaus et al (1995).

L'angle formé entre les vecteur \vec{a}_1 et \vec{c}_h est appelé l'angle chiral et noté Θ . Ainsi, on peut différencier les structures « armchair » qui présentent des indices (m, m) et un angle chiral de 30°, les structures « zig-zag » d'indices (m, 0) et d'angle chiral 0° et enfin les structures « chiral » qui représente tous les autres cas (Figure I.5). Les propriétés électroniques des nanotubes dépendent de ces configurations.



Figure I.5 - Différentes configurations des nanotubes de carbone (de haut en bas :Armchair, Zig-zag et chiral)(Dresselhans, 1995)

Le vecteur chiral \vec{C}_h permet de connaitre le diamètre du nanotube grâce à la valeur de la distance entre deux atomes de carbone reliés par une liaison covalente (0,142 nm) (Desch ,1935).

I.3.2 Nanotubes de carbone multifeuillets, MWNT (Multi Walled Nanotubes)

Les MWNT correspondent à un agencement de plusieurs nanotubes disposés de manière concentrique.

Le nanotube central détermine le diamètre interne du MWNT puis les nanotubes successifs s'arrangent les uns sur les autres, le dernier nanotube représentant le diamètre externe. Un MWNT à deux parois sera souvent différencié des autres MWNT par son appellation DWNT (double walled).

Dans un MWNT, les feuillets de graphite interagissent par les interactions de Van der Waals (Kelly, 1981). La distance inter-feuillets est légèrement supérieure à la distance entre deux plans de graphite (d_{002} =0,341nm (Desch, 1935)). Cet espace inter-feuillets croît légèrement à mesure que le diamètre du tube diminue via une combinaison de l'effet de courbure et des interactions de Van der Waals pour atteindre 0,36 nm pour les plus petits diamètres (Endo et al, 1997) (la différence de nombre d'atomes de carbone entre nanotubes concentriques successifs empêche de réaliser l'empilement ABAB du graphite). Le diamètre en question peut varier jusqu'à plusieurs dizaines de nanomètres. La longueur moyenne des tubes est de l'ordre du micromètre et peut cependant atteindre la centaine de micromètres, ce qui leur procure alors un facteur de forme (rapport longueur/diamètre) exceptionnellement grand (de 100 à 100 000). Ces paramètres dépendent fortement des conditions de synthèse des nanotubes.



SWNT



MWNT

Figure I.6 - *Représentation des structures moléculaires d'un nanotube monofeuillet (SWNT) et d'un nanotube multifeuillet (MWNT) (Penu, 2008)*

I.4 Modes de synthèse des nanotubes de carbone

Les NTC peuvent être préparés par différentes méthodes. Si la synthèse par décharge d'un arc électrique entre deux électrodes de graphite (Journet et al, 1998) est historiquement la plus répandue, d'autres procédés tels que l'ablation laser (Guo et al ,1995) ou la décomposition catalique de molécules contenant du carbone sont disponibles. Les NTC peuvent aussi être obtenus par voie électronique à l'aide d'électrodes de graphite en milieu sels fondus (Laurent et al ,1998), par vaporisation – condensation de graphite dopé (Co,Ni) à l'aide de l'énergie solaire (Fieldies et al,1996 – Laplaze et al,1998), par pyrolyse de polymère organique (Cho et al ,1992).

I.4.1 Méthode de l'arc électrique

L'appareillage utilisé pour la synthèse des NTC par décharge d'un arc électrique est semblable à celui mis en œuvre pour la préparation de fullerènes. Iijima (1991), Ebbesen et Ajayan (1992) ont proposé des améliorations en vue de la synthèse à grande échelle de NTC. Si les NTC multi-feuillets peuvent être synthétisés sans l'aide d'un catalyseur métallique (les diamètres sont généralement compris entre 0,7 nm et 5 nm selon le catalyseur utilisé (Iijima et al ,1993 - Seraphin et al, 1994) et leur longueur n'excède pas quelques μ m (Journet et al, 1998).

Les échantillons obtenus ne contiennent pas uniquement des NTC mais aussi les nanoparticules, des fullerènes, et beaucoup de carbone amorphe .La purification par traitement thermique permet d'aboutir à des tubes monofeuillets purs, mais le rendement en masse est très faible et avoisine 1 %.

La quantité et la qualité des NTC obtenus dépend des nombreux paramètres expérimentaux inhérents au procédé mais surtout du mélange catalyseur-graphite utilisé .De nombreux métaux ,purs ou alliés , ont testés par différents auteurs et les résultats obtenus varient de façon significatives (Journet et al,1998).



Figure 1.7 - Représentation du dispositif de synthèse de nanotubes de carbone par décharge par arc électrique (Maxime, 2013).

I.4.2 Méthode d'Ablation Laser

Guo et al(1995) ont proposé une méthode de synthèse de NTC monofeuillet basée sur la vaporisation d'un mélange de carbone et de métal de transition par un faisceau laser. Les NTC sont obtenus avec un rendement compris entre 70% et 90 % et sont de meilleur qualité (pas de dépôts de carbone amorphe) que ceux obtenus par la méthode de l'arc électrique .Leur diamètre est compris entre 1 nm et 1,6 nm (Nikolaev et al, 1997) et ils se regroupent en faisceaux dont la longueur peut atteindre en continu .Parmi les catalyseurs utilisés, Ni conduit au meilleur rendement, suivi de Co .Pt donne peu de NTC alors que Cu et Nb n'en donnent aucun. Les alliages binaires Co-Ni et Co-Pt permettent d'augmenter le rendement en NTC monofeuillets d'un facteur 10 à 100 par comparaison avec les métaux non alliés. Un mécanisme de croissance dit « scooter » (Thess et al,1996) est proposé , dans lequel quelques atomes métalliques (voire un seul) se trouvent chimisorbés à l'extrémité ouverte du tube en formation et stabilisent les liaisons pendantes des atomes de carbone qui s'y trouvent en se déplaçant sur la circonférence du tube .Ce faisant , la vapeur de carbone qui entre en contact avec le métal diffuse dans ce dernier de nouveaux atomes de carbone viennent s'ajouter à l'extrémité ouverte du tube , permettant ainsi son allongement .


Figure I.8 - *Représentation du dispositif de synthèse de nanotubes de carbone par ablation laser (Guo, 1995)*

I.4.3. Méthodes catalytiques

Les méthodes catalytiques visent à décomposer un flux gazeux contenant un hydrocarbure (principalement CH4, C2H2, C2H4, C6H6, généralement en mélange avec H2) ou du CO sur de petites particules d'un métal de transition .La formation de fibres de carbone par décomposition catalytique de gaz carbonés sur des particules métalliques est connue depuis longtemps (Schutzenberger et al, 1890) et les différents mécanismes de croissance proposés sont débattus depuis de nombreuses années.

De nombreux paramètres ,dont la température et la durée du traitement , la composition et le débit du mélange gazeux , la nature et la taille des particules catalytiques , jouent sur la nature des espèces carbonées qui sont produites .Il peut s'agit de carbone amorphe , de particules de carbone reliées ou non aux particules de métal ou de carbone (le cas échéant) , de fibres de carbone de divers types de formes tubulaires parmi lesquels des NTC au sens d'Iijima.

Rodridz (1993) et Laurent et al (1998) ont passé en revue les avancées les plus marquantes dans la synthèse de ces nanostructures , notamment à la lumière des progrès réalisés en microscopie électrique .Il semble que les espèces actives pour la synthèse des filaments de carbone et des NTC sont les métaux ou des alliages métal – carbone , et non les carbures correspondants (le cas échéant).

Le diamètre des tubes est relié à celui des particules catalytiques et il est donc nécessaire que ces dernières soient de taille nanométrique à la température de synthèse des NTC .La taille des particules dépend de la méthode employée pour les produire (Laurent et al, 1998).

Il est intéressant de noter que les NTC obtenus par les méthodes catalytiques sont généralement plus longs (de quelques dizaines de μ m à quelques centaines de μ m) que ceux obtenus par la méthode de décharge d'un arc électrique, mais du même ordre de grandeur que ceux produits par ablation laser (Thess et al, 1996).

Les méthodes passées en revus (Laurent et al, 1995) font généralement appel à des supports catalytiques préparés par imprégnation d'un substrat(graphite, alumine, silice, ou encore fibres de carbone) avec un sel du métal choisi .Un traitement de réduction ultérieur permet d'obtenir les particules métalliques catalytiques, mais leur distribution de taille est généralement si large (entre 2 et plus de 20 nm (Rodriguez et al,1994) selon les méthodes de préparation et les métaux employés) que ces méthodes manquent singulièrement de sélectivité pour la synthèse de NTC (mono et multi-feuillets) et conduisent souvent à la formation de fibres de carbone, creuses ou non.

Oberlin et al (1976) se sont intéressés à la préparation de fibres de carbone par pyrolyse d'un mélange H_2 -C₆ H_6 sur Fe. Ils rapportent que les filaments obtenus possèdent des formes variées et qu'un tube creux dont le diamètre varie entre 2 nm et plus de 50 nm est observé .ils supposent que la partie interne se forme dans un premier temps puis qu'un épaississement pyrolytique intervient ensuite. L'épaisseur de ce dépôt diminue lorsque la teneur en C₆H₆ diminue dans le mélange ou que la durée du traitement diminue .Très peu de particules de cémentite dans le mélange ou que la durée du traitement diminue. Très peu de particules de cémentite ont été observées au sommet du cylindre central de chaque fibre. Ces auteurs proposent un modèle de croissance basé sur la diffusion de surface d'espèces carbonées sur la particule catalytique, supposée dans un état quasi-liquide .L'entite « métal-carbone » ainsi formée peut se dissocier au niveau de l'interface métal-support et former ainsi le commencement d'un feuillet de carbone .Cette étape se reproduit et des feuillets de carbone se développent par croissance latérale jusqu'à ce que la force exercée sur le support soit suffisamment importante pour provoquer le décrochement de la particule catalytique .Celle ci se soulève au-dessus de son support et la croissance continue .Le canal central reste vide car aucune espèce carbonée ne peut atteindre la partie arrière de la particule .

La croissance s'arrête du fait du piégeage progressif du métal entre les feuilles de carbone.

Le modèle pour la morphologie des filaments de carbone proposé par Tibbets (1984) suppose que la décomposition des molécules gazeuses et la dissolution des espèces carbonées ainsi obtenus se déroulent sur une même face de la particule .Celle ci devient sursaturée en carbone et le gradient de potentiel chimique qui en résulte provoque la diffusion du carbone vers l'arrière de la particule ou la précipitation se produit .Du fait de l'anisotropie d'énergie de surface du graphite, l'énergie requise pour la croissance du filament est minimale si les parois cylindriques du filament correspondant à des plans de base du graphite, qui précipitent parallèlement aux plans extérieurs en conservant un canal central creux .



Figure I.9 - Représentation d'une CVD catalytique activée thermiquement (*Maxime, 2013*)

I.5 Extraction et purification des NTC

La synthèse des NTC nécessite généralement l'utilisation d'un catalyseur métallique selon les conditions opératoires, les NTC ne sont pas les seuls produits de réaction et d'autres formes carbonées peuvent être présentes, notamment du carbone amorphe et des fibres de carbone.

Le catalyseur se trouve souvent encapsulé dans des couches de graphéne. Dans le cas de catalyseurs supportés, l'élimination du support doit aussi être envisagée .HF est utilisé pour différents supports tels que l'alumine (Lakshami et al, 1998), la silice (Ivanov et al, 1995) ou encore des zéolites (Colomer et al ,1998).La durée de traitement est le plus souvent supérieure à 48 heures.

Les méthodes de purification combinent souvent une étape d'oxydation (à l'air ou en solution) et une étape physique (centrifugation, utilisation d'ultrasons ,filtration). L'élimination du métal par sublimation est aussi employée (Frackoniack et al ,1999).

L'oxydation sous air est la méthode la plus employée, seule ou combinée à d'autres procédés. Ajayan et al (1993) indiquent que la perte de masse associée à l'oxydation sous air des NTC est sensible à partie de 700°C. Les zones concernées par l'oxydation sont celle qui présentent des défauts ou bien une courbure importante (due à la présence de pentagones notamment, dans lesquels la caractère sp³ des atomes de carbone est plus marqué).En conséquence, les extrémités des NTC et les nanoparticules sont les entités les plus touchées par l'oxydation. Ebbesen et al(1992) proposent que l'extrémité des NTC est la plus sensible et va s'oxyder très rapidement .Ensuite ,l'oxydation de la partie purement cylindrique est beaucoup plus lente et s'effectue probablement feuillet par feuillet .En ce qui concerne les nanoparticules ,par contre , la courbure est à peu prés identique en première approximation pour toutes les couches et l'oxydation doit alors se poursuivre à vitesse constante .Il s'ensuit qu'il existe une durée de traitement au-delà de laquelle toutes les nanoparticules doivent être oxydées alors qu'il reste encore des NTC .En fait , jusqu'à 85 % de perte de masse ,les auteurs ne discernent aucun effet de purification et le rendement est inférieur à 1% si l'on souhaite aboutir à des NTC purs ,mais cependant endommagés .

Yao et al (1998) ont observé que les NTC sont déjà en partie ouverts après un traitement sous air de 10 minutes à 470°C.

Bacsa et al(1994) ont signalé l'élimination sélective des nanoparticules par rapport aux NTC (partiellement ouverts) après un traitement thermique sous air de 15 minutes à 650°C. Morishita et al(1997) ont utilisé un mélange contenant 1% en volume de O_2 dans un gaz vecteur inerte et remarquent qu'à 550°C, les nanoparticules se consument plus rapidement que les NTC et la purification est alors possible.

Des méthodes chimiques faisant appel à des oxydants puissants en solution sont aussi employés .La pluparts permettent de remplir les NTC au cours de l'étape d'ouverture. Cook et al(1996) ont utilisé des NTC par HNO₃ concentré à reflux pendant 10 heures puis ont ajouté RhCI₃ en solution aqueuse .Après séchage et réduction sous H₂ à 550°C pendant plusieurs heures, environ 70 % des NTC ont été ouverts et sont remplis de Rh. Hernadi et al(1996) ont traité des NTC par HNO₃ 30 % pendant 4 heures .Après dispersion du produit à l'aide d'ultra-sons dans un mélange 1:1:1 de n-hexane , acétone et isopropanol pendant 10 minutes , la suspension sédimente 20 minutes ; la procédure est répétée 5 fois avant séchage et le rendement final en NTC (contenant cependant encore du carbone amorphe) est inférieur à 1 %.Un traitement ultérieur sous H_2 à 900 °C pendant 4 heures est nécessaire pour éliminer le restant de carbone amorphe , mais 25% de la masse restante disparait encore au cours de cette étape .

Esumi et al(1995) ont traité des NTC par un mélange $HNO_3:H_2SO_4$ (1:3) à reflux à 140°C dans le but de créer des groupements fonctionnels acides en surface des tubes, ce qui facilite leur dispersion ultérieure.

I.6 Propriétés des nanotubes de carbone

Grâce à leur structure atomique unique, les nanotubes de carbone présentent des propriétés remarquables en de nombreux domaines.

I.6.1 Propriétés mécaniques

Il s'agit vraisemblablement du domaine présentant les propriétés les plus impressionnantes des nanotubes de carbone. Des calculs théoriques mais également des mesures expérimentales ont démontré que les nanotubes de carbone étaient des matériaux extrêmement rigides et résistants. Bien que de densité faible (autour de 2 g/cm³), ceux-ci présentent un module d'Young ainsi qu'une résistance à la traction très élevés.

Leur module d'Young, déterminé théoriquement par Lu et al (1997), est voisin de 1 TPa pour les SWNT comme pour les MWNT. Les premières mesures expérimentales réalisées à la fin des années 90 sont en accord avec la théorie en rapportant des valeurs de module allant de 0,4 à 3,7 TPa (moyenne de 1,8 TPa, supérieure au module du diamant de 1,2 TPa). Les mesures sont réalisées par microscopie à force atomique (AFM) (Wong et al, 1997), ainsi qu'en utilisant la fréquence de vibration thermique des nanotubes de carbone dans un microscope électronique à transmission (Treacy et al, 1996)).

Salvetat et al (1999) ont démontré que ce module est indépendant du diamètre des nanotubes pour les MWNT mais que les défauts dans un nanotube affectaient et dégradaient de manière considérable sa valeurs.

Malgré cette grande rigidité, les nanotubes peuvent, sous une certaine contrainte, se déformer de manière réversible en flexion en formant un angle pouvant atteindre jusqu'à 110° pour un SWNT (Iijima et al, 1996, Despres et al, 1995). Les nanotubes présentent donc une grande aptitude à la déformation qui interviendra non seulement dans les propriétés des nanocomposites à l'état solide mais également pour expliquer le comportement de suspensions de NTC dans des pré-polymères (thermodurcissables) et des polymères fondus (thermoplastiques).

Au-delà de leur raideur significative, les nanotubes de carbone présentent également une grande résistance à la traction. Yu et al (2000) ont calculé cette résistance en sollicitant un MWNT entre deux pointes d'un AFM. Il est alors apparu que seul le feuillet extérieur intervient et supporte la sollicitation contrainte de rupture en traction comprise entre 11 et 63 GPa). Les travaux de Lourie et al (1998) rapportent une contrainte de rupture en compression de MWNT comprise entre 110 et 150 GPa (en compression, tous les feuillets supportent la contrainte appliquée). Toujours grâce à un dispositif AFM, Walters et al (1999) ont calculé une contrainte de rupture en traction moyenne de 45 (+/- 7) GPa. Wagner et al (1998) ont utilisé une méthode de calcul indirecte considérant un nanocomposite (NTC dans une matrice polymère) et ont ainsi mesuré une contrainte de rupture en traction moyenne de 55 GPa pour des SWNT.

Les méthodes de calculs théoriques (notamment par modélisation numérique) ont également permis de rapporter des valeurs de contraintes à rupture en traction.

Ainsi Yakobson et al (2001) et Belytshko et al (2002) mentionnent des contraintes à rupture des NTC de 150 GPa et comprises entre 93 et 112 GPa respectivement. Il est nécessaire de préciser que, dans ce type d'approches de modélisation, les structures des nanotubes sont considérées comme parfaites.

I.6.2 Propriétés électriques

Les différentes études réalisées sur les nanotubes de carbone montrent que les tubes armchair sont conducteurs électriques (type métallique). Il en est de même pour les tubes zigzag pour lesquels l'indice n est un multiple de 3. Plus généralement tous les tubes pour lesquels $\frac{m+2n}{3}$ prend une valeur entière sont des conducteurs de type métallique (il s'agit en fait de semi-conducteurs avec un très faible gap). Si cette formule ne donne pas un entier alors le nanotube de carbone est semi-conducteur (Dresselhaus et al, 1996) (Figure I.10).



Figure I.10- Propriétés électroniques des nanotubes des SWNT en fonction de leur chiralité (Indices n et m) (Marcoux, 2002)

Les différentes études théoriques sur la conductivité électrique des nanotubes de carbone (Tans et al, 1997- Mintmire et al, 1992) ont été validées par des approches expérimentales (valeurs pouvant aller de $1,5.10^4$ à $2,10^7$ S.m-1) (Issi et al, 1995, Ebbesen et al,1996). La principale difficulté résidant dans le fait qu'il est très difficile d'effectuer ce type de mesure sur un nanotube unique (de la même façon que pour une caractérisation du comportement mécanique). Dohn et al (2005) ont utilisé une méthode de mesure quatre pointes alors que les équipes de Wilder (1998) et Odom et al, (1998) ont réalisé cette mesure par microscopie à effet tunnel (STM) et par spectroscopie sur des nanocomposites à base de nanotubes de carbone.

Des approches théoriques prédisent une densité de courant électrique de 4.10⁹ A.cm⁻² pour un nanotube de type SWNT métallique, c'est à dire supérieure à celle du cuivre de près de trois ordres de grandeur (Hong et al, 2007). Wei et al (2001) ont vérifié expérimentalement les valeurs des densités de courant dans les nanotubes de carbone ainsi que l'influence du temps et de la température sur ce paramètre. Il apparaît qu'aucun changement majeur n'est relevé à ce niveau après deux semaines à 250°C ce qui en fait d'excellents candidats pour les applications électroniques et notamment pour des propriétés d'émetteurs d'électrons. En effet, leur grand facteur de forme va leur conférer, sous champ électrique, un fort effet de pointe. Ainsi, avec des tensions relativement faibles, de très grands champs électriques sont générés à leur extrémité. Ces champs vont arracher des électrons à la matière pour les émettre vers l'extérieur.

I.6.3 Propriétés thermiques

La conductivité thermique théorique des nanotubes de carbone a été calculée dans le sens longitudinal pour un SWNT armchair par Berber et al (2000) à température ambiante. Une valeur voisine de 6 600 W.m⁻¹.K⁻¹ a été obtenue mais la structure des nanotubes était alors supposée sans défaut. Che et al (2000) ont démontré que les défauts altéraient fortement cette grandeur qui peut alors chuter de plus de 50 % si les calculs les prennent alors en considération.

C'est avec ces valeurs théoriques « corrigées » que les valeurs expérimentales sont les plus cohérentes. Small et al (2003) et Fujii et al (2005) ont respectivement mesuré des conductivités de 3 000 et 2 069 W.m⁻¹.K⁻¹ pour des MWNT de diamètres compris entre 14 et 9,8 nm. Fujii et al ont d'ailleurs tiré la conclusion que cette conductivité augmentait à mesure que le diamètre du tube isolé diminuait.

Cependant, ces valeurs impressionnantes de conductivité thermique (égales voir supérieures à celle du diamant pur entre 2000 et 2500 $W.m^{-1}.K^{-1}$) chutent lorsque celles-ci ne sont pas calculées dans le sens longitudinal des nanotubes de carbone. Che et al (2000) ont effectué la mesure théorique sur un fagot de SWNT de configuration chirale (10,10), dans le sens longitudinale et transversale (pour des valeurs respectives de 950 et 5,6 $W.m^{-1}.K^{-1}$).

Les valeurs obtenues sont donc fortement anisotropes et du même ordre que celles du graphite qui présentent le même type d'anisotropie.

I.6.4 Autres propriétés physiques des nanotubes de carbone

I.6.4.1 Propriétés de surface et aptitude au mouillage

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

L'évaluation de l'énergie de surface de polymères a été réalisée dans différents travaux pour des valeurs allant de 15 et 50 mJ/m² (Owens et al, 1969, Fan et al, 1995).

Barber et al (2004) ont mesuré une énergie de surface de 28 mJ/m² pour des nanotubes de carbone présentant un diamètre de 20 nm. Les valeurs sont issues de l'angle de contact polymère/nanotube avec divers liquides organiques. Dujardin et al (1998) ont procédé de même avec des SWNT de 2,5 nm de diamètre et rapportent une énergie de surface comprise entre 40 et 80 mJ/m² et observent en conséquence un excellent mouillage des nanotubes par différents types de matrice. Nuriel et al (2005) rapportent une énergie de surface de 45,3 mJ/m² à partir des angles de contact formés par le PP et un PEG avec des MWNT. Enfin Pötschke et al (2008) en prenant en compte l'énergie de surface de polymère comme le PE, PC et PA observent également un excellent mouillage des MWNT par ces polymères.

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

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

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

I.6.4.2 Propriétés optiques

Les nanotubes de carbone présentent des propriétés de limitation optique dans une très large gamme de longueurs d'onde (du visible au proche infra-rouge). Des densités optiques égales voire supérieures à celles d'autres bon limiteurs optiques (C_{60} ou noir de carbone) ont été obtenues avec des SWNT en suspension dans des solutions aqueuses (Vivien et al, 1999). Ce type de dispersion s'avère donc être un excellent système de limitation optique à bande large. Il faut noter que ce phénomène peut aussi s'observer dans un film polymère (Sun et al, 1998).

I.7 Exposition aux nanotubes de carbone

Malgré leurs propriétés et leurs caractéristiques très prometteuses, les nanotubes de carbone suscitent, cependant, certaines inquiétudes vis-à-vis de leur biocompatibilité (Smart et al, 2006) et de leur potentielle toxicité pour l'être humain et son environnement. De plus leur dimension nanométrique favorise leur potentielle absorption par différents organismes ou milieux.

Si cette toxicité en question n'est toujours pas avérée, il n'en demeure pas moins que le principe de précaution doit être appliqué et que les fournisseurs de nanotubes de carbone doivent se préparer à de futures normes et autres législations sur ces produits.

I.7.1 Risque représenté par les nanotubes de carbone

Les nanotubes de carbone ont été au cœur de nombreuses études toxicologiques ces dernières années. Le risque représenté par ces nanoparticules est en cours d'évaluation.

La définition « mathématique » du *risque* est la valeur moyenne des conséquences d'évènements affectés de leur probabilité (Bernoulli, 1738).

D'un point de vue industriel, le risque est définit comme l'existence d'une probabilité de voir un danger se concrétiser, dans un ou plusieurs scénarios, associée à des conséquences dommageables sur des biens ou des personnes. En d'autres termes, le risque est la multiplication de l'intensité du danger potentiel par la probabilité que celui-ci intervienne, à savoir l'exposition à celui-ci (Maxime, 2013).

Risque = Danger x Exposition

Le danger est la propriété par laquelle une substance, un objet, une activité, etc., présente un potentiel d'effets néfastes ou nuisibles.

L'exposition est une mesure quantitative de la portée d'un danger donné. C'est la probabilité d'occurrence de ce danger. Pour qu'une personne soit exposée, il faut que le danger soit présent dans une certaine quantité (même très faible).

Si les nanotubes de carbone suscitent l'inquiétude des chercheurs, c'est principalement à cause de leur grand facteur de forme qui conduit entre autre au parallèle avec le comportement des fibres d'amiante. Lorsqu'elles pénètrent le corps humain, les fibres d'amiante peuvent causer l'apparition de pathologies affectant les poumons, la cavité abdominale ou encore l'enveloppe du cœur. Ceci résulte d'une part, de la toxicité directe des fibres longues et d'autre part, de la toxicité indirecte d'oxydants et d'enzymes produits par les macrophages de l'organisme, suite à une phagocytose incomplète de ces mêmes fibres. La cancérogénicité des fibres longues avait été mise en avant des 1977 par Stanton et al (Stanton et al, 1978) avec un effet de plus en plus prononcé à mesure que le diamètre des fibres décroît.

I.7.2 Toxicité potentielle et voies d'exposition aux nanotubes de carbone

Les principales raisons qui poussent les scientifiques à s'interroger sur la toxicité potentielle des nanotubes de carbone proviennent de la taille, de la morphologie et de la nature de ces nanoparticules (Maxime, 2013).

- Ce sont des nanoparticules, elles présentent donc une grande surface spécifique et sont par conséquent plus réactives que les particules de même nature mais de taille supérieure (toxicité potentielle multipliée) (Monteiller et al, 2007).

- Elles présentent une morphologie unidimensionnelle et par conséquent peuvent avoir un comportement similaire à celui des fibres d'amiante dont la toxicité est directement liée à leur morphologie (Donaldson et al, 2006).

- Ce sont des particules formées de feuilles de graphène, elles sont donc supposées être biopersistantes (Han et al, 2008).

Les nanoparticules peuvent pénétrer les organismes vivants via deux voies principales :

- les voies respiratoires (l'inhalation)

- les voies cutanées (l'absorption dermale)

I.8 Le marché des nanotubes de carbone

Plus de 100 entreprises produisaient, en 2012, des nanotubes de carbone. On en attend 100 de plus d'ici 2017. Si l'on considère les capacités de production, le pôle Asie-Pacifique représente le premier pôle (44,2 %) suivi par l'Amérique du nord (29,2 %) et L'Union Européenne (24 %) (Maxime, 2013).

De la même façon, on recense plus de 1000 entreprises, laboratoires ou autres institutions directement impliqués dans la recherche et le développement liés aux nanotubes de carbone. De ce fait, le marché des nanotubes de carbone est oligopolistique avec de gros producteurs qui fournissent de nombreux secteurs d'activité (industries des polymères et des composites ainsi que les marchés de l'électronique et de l'énergie notamment) (Maxime ,2013).

Ces nanoparticules représentent 28 % du marché des nanomatériaux avec un chiffre d'affaire proche des 700 millions de dollars pour l'année 2010 (630 pour les MWNT et 40 pour les SWNT). Un milliard de dollars devrait en théorie être atteint en 2015-2016 (Figure I.11).





Le marché pour l'application des nanotubes est dominé par l'industrie des plastiques et matériaux composites qui en représentent 69 % et qui resteront les principaux secteurs d'application en 2016. Le secteur électrique et électronique est en seconde position avec 10% du marché et pourrait connaître une très forte croissance dans les prochaines années grâce à l'amélioration de la maîtrise des propriétés électriques des nanotubes de carbone. Le secteur de l'énergie devrait lui aussi se développer rapidement avec la possible utilisation des nanotubes dans les batteries, les éoliennes et les cellules photovoltaïques (Figure I.12).



Figure I.12 - Secteurs d'activité des nanotubes de carbone en 2012 (Maxime, 2013)

Le prix des nanotubes devrait chuter de 15 % d'ici quatre à cinq ans car les plus importants sites de production commencent à produire ces nanotubes à l'échelle industrielle et même pour certains à augmenter leur capacité de production (Maxime, 2013).

Les principales applications actuelles et à venir des nanotubes de carbone concernent donc les applications mécaniques en tant que renfort dans les matériaux composites, les applications électroniques (grâce à leur conductivité électrique), le domaine de l'énergie (grâce à leur grande surface spécifiques notamment).

I.9 Applications des nanotubes de carbone

I.9.1 Applications mécaniques

Il s'agit du principal secteur d'application des nanotubes pour lequel ils sont utilisés comme renforts dans des composites hautes performances (hautes résistances et de faible masse).

Ce type de nanocomposites peut intéresser alors les équipements sportifs comme les structures aéronautiques. Les nanotubes s'avèrent, par exemple dans cette dernière application, être un renfort aux fibres conventionnelles comme celles de carbone. Il a par exemple été montré que les nanotubes de carbone amélioreront le comportement à la fracture interplis dans un composite polymère/fibres de carbone (Veedu et al, 2006).

Ces excellentes propriétés mécaniques ne peuvent être obtenues qu'en cas de bonne interface entre les nanotubes et la matrice polymère afin d'assurer un transfert de contrainte. Dans le scénario idéal, où le composite tire parti de tous les avantages des nanotubes, ceux-ci conféreront au nanomatériau de bonnes propriétés mécaniques (module, résistance à la traction, à la compression ou encore dissipation d'énergie).

Néanmoins, les résultats obtenus ne sont que trop rarement aussi impressionnants que les laissent escompter les propriétés intrinsèques des nanotubes. Des efforts sont donc encore à fournir au niveau de la recherche afin d'améliorer les interfaces entre les nanotubes de carbone et le polymère. Ces interactions peuvent être favorisées par une fonctionnalisation des nanotubes qui aura, cependant, pour effet d'altérer dans la majorité des cas les propriétés mécaniques intrinsèques des NTC. De faibles interactions contrôlées thermiquement aux interfaces nanotube/polymère peuvent, cependant, être utilisables pour l'amortissement de vibrations (Suhr et al, 2006) (domaine de l'aérospatial ou de l'automobile par exemple).

I.9.2 Applications électroniques

Dès la fin des années 90, les premiers travaux présentant les nanotubes de carbone comme d'excellents candidats en tant que transistors à effet de champ, ont été publiés (Figure I.13).

Tans *et al* (Tans et al, 1998) ont travaillé avec des SWNT et Martel et al (Martel et al, 1998) avec des SWNT et des MWNT pour IBM. Dans ces travaux, la conductivité électrique de nanotubes de carbone semi-conducteurs augmente de près de cinq ordres de grandeur sous l'effet de la variation d'un champ électrique appliqué.



Figure I.13 - *Vue schématique en coupe d'un transistor à effet de champ où un nanotube de carbone est utilisé en tant que canal entre deux électrodes d'or (Martel et al, 1998)*

Grâce à leur excellente conductivité électrique (transport balistique d'électrons), certains nanotubes de carbone (appelés nanotubes métalliques) peuvent être utilisés en tant qu'interconnexions à l'échelle nanométrique dans des circuits toujours désireux d'être miniaturisés (White et al, 2001). Ils peuvent également servir de composants d'électrodes de batteries (en complément du graphite par exemple (Endo et al, 2001)). On saisit ici la nécessité de pouvoir sélectionner et séparer les nanotubes selon leurs propriétés électroniques (Collins et al, 2001- Chattopadhyay et al, 2003).

En tant que nanocharges dans une matrice polymère, les nanotubes peuvent permettre une décharge électrostatique des nanocomposites à faibles taux de charge (quelques pourcents). Ils peuvent ainsi éviter l'accumulation d'électricité statique en surface de produits isolants. Cette accumulation peut s'avérer dangereuse en présence de combustible, dans le cas de composants électroniques fragiles et sensibles à la surchauffe ou même simplement dans le cas de pièces destinées à être peintes (afin d'obtenir un bon état de surface).

Les polymères nanochargés avec des nanotubes de carbone peuvent également être utilisés comme protection contre les interférences électromagnétiques qui sont susceptibles de perturber les circuits électriques (EMI shielding) (Kim et al, 2004).

Leur bonne conduction thermique peut également s'avérer très utile dans le cas de composants pour l'électronique.

Leur utilisation en tant que dissipateur de la chaleur s'accumulant au sein des microprocesseurs, devrait également se développer dans les prochaines années (Kordas et al, 2007).

I.9.3 Applications dans le domaine de l'énergie

Les nanotubes de carbone sont aussi de très bons candidats pour le stockage d'énergie. Utilisables sous la forme de super-condensateurs capables de stocker et délivrer de l'énergie rapidement (An et al, 2001), ils peuvent également servir au sein des piles à combustible en tant que support du catalyseur platine en raison de leur stabilité chimique, mécanique ainsi que de leur grande surface spécifique (Li et al, 2002).

Ce sont également d'excellents candidats pour la formation d'hétérojonctions en volume pour les cellules photovoltaïques organiques (Landi et al ,2005-Kymakis et al, 2006). Leur grand facteur de forme conduisant à une importante interface avec le polymère conjugué, ainsi que leur rédisposition au transport d'électrons en font d'excellents candidats pour favoriser la séparation de charge dans le film composite s'ils sont bien dispersés au sein de ce polymère.

En optimisant la jonction nanotube/polymère, ces nanocomposites pourraient être capables d'atteindre un taux de conversion de l'énergie solaire en énergie électrique, proche de 20 % dans les prochaines années (pour un coût relativement raisonnable).

Une application cependant, semblant très prometteuse il y a quelques années et aujourd'hui compromise, est celle liée à la faculté des nanotubes à stocker de l'hydrogène (Liu et al, 1999) (dans le cadre de réservoir de pile à combustible). En effet, la température requise afin que le dihydrogène s'adsorbe sur les nanotubes de carbone sous pression atmosphérique est de -196°C et de la même façon à température ambiante de fortes pressions sont requises, nécessitant des dispositifs complexes.

I.9.4 Autres applications

D'autres applications potentielles des nanotubes de carbone concernent les capteurs. En effet, en utilisant leurs propriétés électriques, électrochimiques ou encore optiques, les nanotubes de carbone peuvent s'avérer très efficaces grâce à leur grande surface spécifique. Ils peuvent par exemple servir à détecter certains gaz tels que NH3 ou NO2 qui en modifient la conductivité électrique (trois ordres de grandeur) en s'adsorbant à leur surface (Kong et al, 2000) (grâce à un transistor à effet de champ par exemple). Ces molécules peuvent ensuite être désorbées thermiquement afin de rendre le capteur réutilisable.

De la même façon, les nanotubes de carbone sont aussi d'excellents capteurs électrochimiques lorsqu'ils sont utilisés dans des électrodes (détection d'espèces chimiques qui feront varier l'intensité du courant lorsqu'elles interagiront avec les nanotubes (Wang et al, 2003)).Une application est également basée sur la photoluminescence des SWNT semiconducteurs (recombinaison d'une paire électron/trou dans la bande interdite) après excitation (Lefebvre et al, 2003). Des applications biomédicales d'imagerie sont par exemple envisagées.

Les nanotubes de carbone sont aussi souvent utilisés pour leurs propriétés d'émission de champ. De nombreuses applications en découlent. On peut citer par exemple leur utilisation en tant que composants d'écrans plats (Nakayama et al,2001- Dai et al, 1996).

Des chercheurs de l'Université de Sherbrooke, avec un partenaire externe ont crée un capteur à nanotubes de carbone pourrait avoir plusieurs usages, notamment pour prévenir l'effondrement de structures de génie civil. Dans le domaine de la santé, ce capteur intégré dans un tissu servirait à la prévention des plaies de pression chez les patients hospitalisés ou encore à étudier les points de pression à l'intérieur d'une semelle de chaussure.

I.10 Conclusion

Ce chapitre, nous a permis de constituer une recherche bibliographique sur les nanotubes de carbone et de montrer leur importance .Les nanotubes de carbone représentent l'exemple typique des nanoparticules divisant l'opinion publique entre promesses technologiques et craintes toxicologiques.

Leurs propriétés intrinsèques exceptionnelles en font des nanocharges de choix dans le but de conférer aux nanocomposites, résistance mécanique, conductivité électrique ou encore conductivité thermique exacerbée. Leur diamètre nanométrique et leur grand facteur de forme en font en revanche des objets capables de pénétrer les tissus humains en volume, et y rester confinées.

CHAPITRE II GÉNÉRALITÉS SUR LES NANOCOMPOSITES



II.1 Introduction

Les nanosciences regroupent beaucoup de domaines scientifiques, bon nombre desquels sont consacrés à une nouvelle gamme de matériaux : les nanomatériaux. Contrairement aux matériaux dits « classiques », l'organisation de ces matériaux se fait à des échelles de l'ordre du nanomètre, raison pour laquelle ces matériaux dits nanostructurés .Lorsque la nanostructuration est produite grâce à l'ajout de nanocharges, dont au moins une dimension est de l'ordre nanomètre, on parle alors de nanocomposites qui représentent une voie d'avenir pour l'amélioration des performances des matériaux.

La transition vers la commercialisation s'amorce et a besoin de s'inspirer de modèles et de succès concrets. L'émergence des premières applications des nanocomposites pourrait ainsi tracer la voie pour d'autres domaines des nanosciences.

II.2 Du composite au nanocomposite

II.2.1 Définition d'un nanocomposite

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

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

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

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

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



Figure II.1 - Définition morphologique de nanocomposites :

(1) Composite dans lequel les renforts ont une dimension inférieure ou égale au nanomètre

(2) Matériaux résultant de mélanges multiphasiques, dont la répartition en tailles caractéristiques est voisine de la centaine de nanomètres.

Tableau II.1 - Avantages et inconvénients de l'ajout de nanoparticules aux polymères. (Koo, 2006)

Propriétés améliorées	Inconvénients
Propriátás másopiques (tápositá risiditá)	Augmentation de la viscosité
-roprietes mecaniques (tenacite, figitite)	-Augmentation de la viscosite
-Barrière aux gaz	(processabilité)
-Retardateurs de flammes	-Difficultés de dispersion
-Expansion thermique	- Coloration noire lorsque des particules de
-Conductivité thermique	carbone sont utilisées.
-Résistance chimique	
-Renforcement	

II.3 Les différents nanorenforts

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

II.3.1 Nanoparticules à trois dimensions nanométriques

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

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

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

II.3.2 Nanoparticules à deux dimensions nanométriques : nanofibres

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

II.3.3 Nanoparticules à une dimension nanométrique : feuillets

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



Figure II.2 - Représentation schématique des différents renforts. (a) nanoparticule ; (b) nanofibre ; (c) feuillet (Wautelet ,2003).

II.4 Classification des nanocomposites selon la nature de la matrice

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

II.4.1 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. Elles se subdivisent en deux groupes :

- Les matrices thermoplastiques
- Les matrices thermodurcissables

II.4.1.1 Les matrices thermoplastiques

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

Les plastiques de grande diffusion sont mis en œuvre soit par injection pour obtenir des objets moulés, soit par extrusion pour obtenir des films, des plaques, des tubes, des profilés, etc.

Les plastiques techniques sont généralement mis en œuvre par injection. Parmi les résines thermoplastiques, nous citerons : le polychlorure de vinyle (PVC), le polyéthylène (PE), le polypropylène (PP), le polystyrène (PS), le polyamide (PA), le polycarbonate(PC), etc.

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

II.4.1.2 Les matrices thermodurcissables

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

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

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

II.4.2 Les composites à matrice métallique

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

II.4.3 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 Classification des nanocomposites à matrice de polymère selon le type du renfort

Un dénominateur commun entre les procédés de fabrication des différents types de nanocomposites est lié à la taille des renforts qui ne sont plus micrométriques mais nanométriques : pour obtenir les propriétés requises, il faut une distribution et une dispersion homogène des renforts qui ne doivent pas s'agglomérer. Il faut donc parfois adapter les méthodes existantes ou en inventer de nouvelles qui tiennent compte de cet effet, comme le montrent les exemples ci-dessous de nanocomposites classés par types de renforts.

II.5.1 Nanocomposites à base de nanotubes de carbone

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

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

II.5.2 Nanocomposites à base de nanoparticules

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

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

II.5.3 Nanocomposites à base d'argile

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

(1) Microcomposite : Le matériau présente deux phases distinctes, une organique, le polymère et une phase inorganique, les nanocharges. Dans les nanocomposites, les nanocharges ont tendance à former des agrégats (on parle aussi d'amas ou de tactoïdes), dont la taille dans le cas des silicates de l'ordre du micromètre. Dans le cas de particules à feuillets, si la distance entre les feuillets, appelée distance interfoliaire, reste inchangée au cours de la mise en œuvre, le polymère ne s'insère pas dans cet espace. L'appellation nanocomposite est alors abusive (Figure II-3 a).

(2) Nanocomposite intercalé La distance interfoliaire est ici suffisante pour permettre l'insertion des chaînes de polymère dans l'espace interfoliaire appelé galerie. Cependant, les feuillets ne se séparent pas complètement. Ils restent couplés, c'est-à-dire ordonnés (Figure II-3 b).

(3) Nanocomposite exfolié : ce sont des structures délaminées où les couches de silice sont complètement et uniformément réparties dans la matrice polymère.

La délamination a pour effet de maximiser les interactions polymère/argile augmentant considérablement la surface de contact et créant les propriétés spécifiques de ce type de nanocomposites (Figure II-3 c).



Figure II.3 - Schéma des différentes morphologies de nanocomposites rencontrées : (a) NC avec tactoïdes; (b) NC intercalé; (c)NC exfolié (Koo,2006)

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

Modification des lamelles d'argile pour les rendre compatibles avec les polymères.
Les argiles sont généralement hydrophiles et naturellement incompatibles avec la plupart des polymères.

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

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

II.6 Procédés d'élaboration des nanocomposites (NTC/polymère)

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

II.6.1 Polymérisation in situ

Cette méthode consiste à disperser des nanoparticules dans des solutions adaptées de monomères puis à effectuer une polymérisation classique afin d'obtenir des nanocomposites (Palkovits, 2005). La fabrication de (NC) par un procédé de polymérisation in situ est divisée en plusieurs étapes.Dans un premier temps, les charges sont ajoutées au monomère liquide. Etant donné la faible viscosité de ce dernier, la dispersion des charges peut s'effectuer grâce à l'utilisation d'ultrasons ou encore via agitation mécanique en régimes turbulents. Une fois les charges bien dispersées dans la matrice, on débute la polymérisation.

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

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

II.6.2 Mélange en solution

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

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

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

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

II.6.3 Mélange à l'état fondu

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

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

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

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

Le second paramètre à prendre en compte dans la fabrication de composites est la dispersion des renforts au sein de la matrice.



Figure II.4 - Méthodes d'élaborations des nanocomposites polymères : a) mise en œuvre dans le fondu, b) mise en solution et c) polymérisation in situ (Althues et al ,2007)

II.7 Propriétés des nanocomposites (NTC/polymère)

II.7.1 Propriétés mécaniques des nanocomposites (NTC/polymère)

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

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

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

On peut citer quelques adaptations à l'échelle nanométrique du modèle de Halpin-Tsai (Tai et al, 2008- Sun et al, 2008) ou encore du modèle de Cox (Fornes et al, 2003). Ces modèles prédisent respectivement que le module élastique du nanocomposite final et le transfert de charge entre la nanocharge et la matrice, sont améliorés lorsque le facteur de forme des nanocharges augmente.

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

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

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

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

Différents états de dispersion sont alors générés par la fonctionnalisation chimique ou non des DWNT et MWNT (les nanotubes de carbone sont fonctionnalisés amine et présentent un état de dispersion final bien meilleur que les nanotubes originaux qui sont sous la forme d'agglomérats dans la matrice pour des fractions massiques de 0,1 à 0,5 %. Le module d'Young, la contrainte à la rupture en traction ainsi que la ténacité (KIC) y sont étudiés. Il apparaît alors que ces trois paramètres sont améliorés lorsque l'état de dispersion est plus abouti pour un même type de nanotubes de carbone. L'effet de l'état de dispersion est plus marqué pour la ténacité qui est augmentée de près de 10 % (augmentation très significative pour des matériaux fragiles) dans le cas des nanocomposites à base de DWNT à 0,5 % en masse.

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

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

II.7.2 Propriétés électriques des nanocomposites (NTC/polymère)

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

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

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

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

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

Dans les travaux de Li et al (2007), pour une dispersion définie, lorsque le facteur de forme augmente de deux ordres de grandeur (de 20 à 2000) le seuil de percolation électrique passe de près de 10 % à moins de 10^{-2} %.

L'orientation des particules (particulièrement lorsqu'elles présentent un grand facteur de forme) joue également un rôle prépondérant et impacte la fraction volumique à laquelle la percolation électrique interviendra.

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

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

L'état de dispersion de ces particules est également un facteur ayant une forte influence sur la valeur du seuil de percolation électrique. Dans le cas des nanoparticules tout particulièrement, l'état de dispersion représente un critère prépondérant. Dans les travaux de Song et al (2005), même si les différences de conductivités électriques ne sont pas très prononcées, un bon état de dispersion de MWNT permet d'obtenir une conductivité électrique supérieure à celle obtenue avec une mauvaise qualité dispersion, quelle que soit la fraction volumique de nanotubes. Sandler et al (2003) ont également remarqué que le seuil de percolation électrique d'un nanocomposite à matrice polyépoxyde diminue de près d'un ordre de grandeur entre des MWNT agglomérés et des MWNT bien dispersés (et alignés).

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

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

II.7.3 Propriétés thermiques des nanocomposites (NTC/polymère)

La plupart des polymères présentent une conductivité thermique très faible (entre 0,1 et $0,4 \text{ W.m}^{-1}$.K⁻¹ (Han et al, 2011)). En effet, le principal mécanisme de conduction thermique au sein des polymères est dû au transfert de phonons et l'intensité énergétique de ces derniers est fortement atténuée par un effet de diffraction dû aux impuretés présentes dans les polymères (amorphes et semi-cristallins notamment (Godovsky ,1992)).

Différentes charges présentant une bonne conductivité thermique peuvent alors être ajoutées à ces matériaux organiques afin de conférer au composite final la capacité de conduire la chaleur.

Des charges céramiques (Ishida et al, 1998), métalliques (Mamunya et al, 2002-Boudenne et al, 2005) et carbonées (graphite (Tu et al, 2009), fibres de carbone (Tibbetts et al, 2007), noir de carbone (Wong et al,2001)) ont notamment été utilisées à ces fins. Le problème rencontré avec la plupart de ces charges est que de grandes fractions volumiques sont nécessaires afin d'augmenter la conductivité thermique de façon significative (parfois bien au-delà de 10 % en volume pour atteindre quelques W.m⁻¹.K⁻¹). Ces forts taux de particules ont alors souvent pour effet d'affecter les propriétés mécaniques des composites.

Grâce à leur conductivité thermique intrinsèque exceptionnelle et à leur grand facteur de forme qui leur permet de former un réseau à de faibles fractions volumiques, les nanotubes de carbones apparaissent comme des candidats tout à fait pertinents (Choi et al, 2003- Hong et al, 2008).

Biercuk et al (2002) ont comparé la conductivité thermique d'un réseau polyépoxyde avec celle de ce même polymère chargé avec respectivement 1 % en masse de fibres de carbone puis 1 % en masse de SWNT. Il a été montré que l'ajout de 1 % en masse nanotubes de carbone conduit à une augmentation de 125 % de la conductivité thermique à température ambiante. Des fibres de carbone, en même proportion, n'augmentent celle-ci que de 45 %.

Les valeurs de conductivité thermique peuvent cependant fortement différer les unes des autres dans ces études et certains auteurs rapportent une amélioration de la conductivité thermique bien en dessous des estimations théoriques (Xu, et al, 2006). De tels modèles sont délicats à réaliser dans la mesure où de nombreux paramètres influencent la conductivité thermique.

Les conductions thermiques aux interfaces NTC/polymère et NTC/NTC ont été évaluées. S'il apparaît que l'interface entre les nanotubes et le polymère n'est pas bonne (le transfert de phonons entre ces deux phases n'est pas assuré (Huxtable et al ,2003)), la conduction entre deux nanotubes en contact n'est également pas parfaite.

D'autres études ont confirmé expérimentalement que l'alignement des nanotubes est bénéfique au transfert de chaleur dans le nanocomposite. Le chevauchement des nanotubes est alors accentué et le nombre de contacts NTC/NTC est réduit par rapport à une orientation aléatoire en 3 dimensions (Gonnet et al, 2006).

Malgré la résistance non négligeable intervenant entre deux nanotubes, le transfert de phonons y est tout de même plus efficace qu'au travers du polymère. Par conséquent, il est important que les nanotubes soit suffisamment désagglomérés pour pouvoir former un réseau dans la matrice et conduire la chaleur.

Au même titre que pour la conductivité électrique, un état de dispersion trop poussé n'est cependant pas souhaitable si cela revient à ce que les nanotubes soient isolés les uns des autres.

Les travaux de Song et al (2005) se sont penchés sur l'influence de la dispersion des nanotubes.

En comparant les résultats de conductivité thermique avec 1 % en masse de MWNT dans un réseau polyépoxyde, des améliorations, par rapport au polymère non chargé, de 25 % et de 100 % sont constatées respectivement pour un mauvais et un bon état de dispersion.

Inversement, une dispersion optimale n'est pas souhaitable pour Du et al (2006) qui ont démontré que la formation d'un réseau de nanotubes percolants (1 % en masse) où les phonons circulent au travers du nanocomposite permet alors d'augmenter la conductivité thermique de 220 % par rapport à la matrice polyépoxyde, là où une dispersion trop poussée ne permet une amélioration de cette conductivité que de 20 %.

II.8 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 crée 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 et al , 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 et al ,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 et al, 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.9 Application des nanocomposites dans le domaine de Génie civil

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

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

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

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

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

II.10 Les limites des nanocomposites

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

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

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

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



Figure II.5 - Concept de dispersion et distribution dans les nanocomposites :

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

Le second problème est celui de l'approvisionnement des nanocomposants à l'image de la production en masse de nanotubes de carbone qui, malgré leurs nombreux avantages, ne sont pas encore produits en quantité suffisante. Le prix des nanotubes de carbone monofeuillets (SWNTs) est de 500 dollars par gramme et rend improbable toute application de composites à grande échelle, malgré des propriétés exceptionnelles.
II.11 Conclusion

Les nanocomposites, à l'image des nanotechnologies plus généralement, suscitent de nombreux espoirs du fait de leur potentiel et d'un certain engouement médiatique. Quelques écueils peuvent ralentir le développement de ces derniers:

- Les espoirs déçus d'une technologie présentée comme trop prometteuse.

- L'éclatement d'une éventuelle bulle spéculative similaire à celle d'Internet qui a eu pour conséquence de tarir de nombreuses sources de financement.

- Les préoccupations environnementales liées à la taille des particules nanométriques qui pourraient se révéler dangereuses en pénétrant dans le corps humain (circulation sanguine, poumon) à l'image de l'amiante.

Actuellement, les nanocomposites se cantonnent à des marchés de niches où l'amélioration des propriétés justifie leur utilisation en dépit de leur surcoût. Les premières applications industrielles récentes sont des étapes nécessaires pour le développement et l'épanouissement d'une telle technologie qui a besoin d'un premier succès pour amorcer son passage du laboratoire à la commercialisation.

CHAPITRE III THÉORIES DES POUTRES



III.1 Introduction

Pour résoudre les problèmes des structures ayant comme éléments structuraux des poutres dans le domaine élastique, il est nécessaire de choisir la bonne théorie écrivant correctement le comportement statique et dynamique de la structure ainsi que la méthode de résolution à appliquer. La théorie des poutres est un modèle utilisé dans le domaine de la résistance des matériaux. On utilise trois modèles :

- la théorie d'Euler-Bernoulli, qui néglige l'influence du cisaillement ;
- la théorie de Timoshenko qui prend en compte l'effet du cisaillement en exigeant un facteur de correction ;
- la théorie d'ordre élevé qui prend en compte l'effet du cisaillement.

III.2 Les différentes théories des poutres

III.2.1 Théorie d'Euler Bernoulli ou bien théorie classique des poutres

Dans cette théorie, les modèles sont basés sur une distribution linéaire des déplacements suivant l'épaisseur de la poutre. L'hypothèse dans cette théorie:

- Après déformation, les déformations dues au cisaillement transversal sont négligées (pas de cisaillement sur la hauteur de la poutre),

- La section reste perpendiculaire à la ligne moyenne de la poutre et la section plane reste plane.

- La fonction qui décrit la répartition de déplacement suivant l'épaisseur de la poutre $\Phi(z)$ égale à zéro



Figure III.1- Cinématique d'Euler Bernoulli (Dufort, 2000)

La fonction qui décrit la répartition de déplacement suivant l'épaisseur de la poutre est :

$$\Phi(z) = \frac{\partial w}{\partial x} = 0 \tag{III.1}$$

Pour le cas des poutres élancées et d'après la théorie classique des poutres, le déplacement d'un point M est donné par les deux composantes suivantes:

$$U(M) = \begin{cases} u(x,z) = u^{0}(x) - z w_{,x}^{0}(x) \\ w(x,z) = w^{0}(x) \end{cases}$$
(III.2)

u(x, z): C'est le déplacement suivant X et w(x, z) est le déplacement dans la direction de Z ou bien la flèche.

La rotation autour de l'axe Y, provoquée par la flexion est tel que:

$$w^{0}_{,x}(x) = \frac{\partial w^{0}}{\partial x} = \frac{\partial w}{\partial x} = 0$$
(III.3)

 $u^{0}(x)$ et $w^{0}(x)$ sont les composantes de déplacement au milieu de la section et sur la ligne moyenne de la poutre, respectivement le long des axes X et Z.

Lorsque cette théorie est utilisée pour l'analyse des fréquences naturelles des poutres, les flèches sont sous-estimées. Ceci est la conséquence de négliger la déformation transversale.

III.2.2 Théorie de Timoshenko

La théorie de Timoshenko est plus riche et plus générale que la théorie élémentaire des poutres au prix d'une fonction supplémentaire. Cette solution permet d'affiner les solutions analytiques issues de la théorie classique. Toutefois ces solutions sont entachées d'erreurs au voisinage des appuis et de la zone indentation où nous pouvons avoir des concentrations de contrainte et des champs de déplacement non homogènes.

Elle s'applique sur des poutres courtes, elle est basée sur le principe; qu'après déformation, la section plane reste plane mais elle perd sa perpendicularité par rapport à la ligne moyenne de la poutre (figure III.2). Ceci est dû au cisaillement transversal, découvert par Timoshenko, sur l'épaisseur de la poutre. Cette théorie est analogue à la théorie de "Reissner-Mindlin" dans le cas des plaques épaisses. (Timoshenko et al, 1972). Dans le cas où nous avons un élancement faible, l'effet du cisaillement devient plus important sur la déformée. Dans ce cas, la fonction $\Phi(z)$ est égale à Z. Il existe un cisaillement uniforme et les déformations dues au cisaillement transversal ne sont pas négligées. C'est la théorie de premier ordre (FSDBT).

Le déplacement d'après Timoshenko s'écrit comme suit :

$$U(M) = \begin{cases} u(x,z) = u^{0}(x) - zw_{x}^{0}(x) + z\gamma_{xz}^{0}(x) \\ w(x,z) = w^{0}(x) \end{cases}$$
(III.4)

 γ_{xz}^{0} : est la distorsion ou la déformation angulaire mesurée sur la ligne moyenne de la poutre. Tel que :

$$\gamma_{xz}^{0}(x) = w_{x}^{0}(x) - \varphi^{0}(x)$$
(III.5)

 $\varphi^{0}(\mathbf{x})$: Etant la rotation totale de la section mesurée sur la ligne moyenne de la poutre.

(111 7)



Figure III.2 - Cinématique de Timoshenko (Timoshenko et al, 1972)

Par définition, la distorsion est donnée par la relation suivante:

$$\gamma_{xz}(x) = \frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x} = -w^0_{,x}(x) + \gamma_{xz}^{0}(x) + w^0_{,x}(x)$$
(III.6)

$$\gamma_{xz}(x) = \gamma_{xz}^{0}(x) \tag{III./}$$

Sachant que la contrainte de cisaillement est égale:

$$\tau_{xz} = G_{xz} \gamma_{xz} = G_{xz} \gamma_{xz}^{0}$$
(III.8)

 G_{xz} : est le module de cisaillement transversal qui est supposé constant.

Avec cette théorie, les contraintes tangentielles de cisaillement sont constantes et uniformes sur toute l'épaisseur de la poutre; cela veut dire qu'elles existent même sur les bords supérieurs et inférieurs de la poutre et pourtant il n'ya aucun chargement qui induit le cisaillement. Cette contradiction mène à introduire des coefficients de correction pour mieux considérer le cisaillement transversal. Ces coefficients correcteurs notés "k" dépendent de la forme géométrique de la poutre considérée (par exemple, pour une poutre de section rectangulaire k=5/6).



Figure III.3 - Variation de la fonction de gauchissement f(z) = z et f'(z) en fonction de l'épaisseur.

Les non nullité des contraintes tangentielles sur les bords extrêmes de la poutre et l'introduction des coefficients de correction de cisaillement ont menés d'autres chercheurs à essayer de trouver une autre théorie pouvant ne pas tenir compte de ces facteurs; c'est "la théorie d'ordre élevé".

III.2.3 Théorie d'ordre élevé

Dans cette théorie la distribution des champs de déplacement est non linéaire selon l'épaisseur de la poutre. Elle est plus précise que la théorie du premier ordre puisqu'elle introduit une fonction qui tient compte du phénomène de "gauchissement». Ce phénomène apparaît lorsque la section transversale de la poutre perd sa planéité (figure III.4). La fonction $\Phi(z)$ représente le gauchissement et sa dérivée $\Phi'(z)$ le cisaillement.



Figure III.4 - Cinématique de la Théorie d'Ordre Elevé.

Dans ce cas, le champ de déplacement devient:

$$U(M) = \begin{cases} u(x,z) = u^{0}(x) - zw_{,x}^{0}(x) + \Phi(z)\gamma_{,xz}^{0}(x) \\ w(x,z) = w^{0}(x) \end{cases}$$
(III.9)

$$\gamma_{xz} = \frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x} = -w^{0}_{,x}(x) + \Phi'(z)\gamma_{xz}^{0}(x) + w^{0}_{,x}(x)$$
(III.10)

$$\gamma_{xz} = \Phi'(z)\gamma_{xz}^0(x) \tag{III.11}$$

Pour que les contraintes tangentielles soient nulles sur les bords extrêmes de la poutre, on doit avoir:

$$\Phi'(z)|z = \pm \frac{h}{2} \tag{III.12}$$

C'est la condition qui nous permet d'avoir une répartition parabolique des contraintes de cisaillement sur l'épaisseur de la poutre d'une part et de choisir correctement des fonctions cubiques qui répondent à la condition (III.11).

Selon l'expression de la fonction de gauchissement $\Phi(z)$, quelques modèles sont présentés dans la littérature des nano-poutres :

1-)Le modèle Euler-Bernoulli (la théorie des poutres classiques) (CLBT):

$$\Phi(z) = 0 \tag{III.13}$$

2-) Le modèle de Timoshenko ou bien la théorie du premier ordre (FSDBT):

$$\Phi(z) = z \tag{III.14}$$

3-) Le modèle d'ordre élevé, avec l'approche de (Levinson, 1980), (Murthy, 1981) et (Reddy, 1984):

$$\Phi(z) = z \left(1 - \frac{4z^2}{3h^2} \right) \tag{III.15}$$

4-)Le modèle exponentiel proposé par (Afaq et al, 2003) :

$$\Phi(z) = z e^{-2\left(\frac{z}{\hbar}\right)^2}$$
(III.16)

5-)Le modèle d'Aydogdu (Aydogdu, 2005):

$$\Phi(z) = z \alpha \frac{-z \left(\frac{z}{h}\right)^2}{\ln \alpha}$$
(III.17)

Avec, h: étant l'épaisseur de la poutre.

Le choix de la fonction exponentielle permet un développement en puissance pair et impair de la variable z alors que la fonction "sinus" de Touratier ne permet qu'un développement en puissance impair.



Figure III.5 - Variation de la fonction de gauchissement f(z) des différents modèles en fonction de l'épaisseur



Figure III.6 - Variation de la fonction de gauchissement f'(z) des différentes modelés en fonction de l'épaisseur.

La figure III.6 ci-dessus, illustre la variation de la fonction de gauchissement f (z) des différents modèles en fonction de l'épaisseur de la poutre.

Cette fonction est symétrique par rapport au plan moyen de la poutre. On remarque que les deux approches d'Ambartsumyan et de Kaczkowski sont un peu loin des autres fonctions de forme ; elles ont servies comme éléments de base pour développer les autres fonctions qui sont plus proches de l'analyse 3D. Dans la figure III.6, on remarque aussi la divergence des deux approches d'Ambartsumyan et de Kaczkowski par rapport aux autres approches.

III.3 Les fondations élastiques

Pour calculer les contraintes s'exerçant sous une fondation reposante sur un milieu élastique, Winkler (1867) a supposé que la réaction du sol à chaque point sous la fondation est proportionnelle à la déflection de la fondation à ce point. La déformation verticale caractéristique de la fondation est donc définie par l'utilisation de ressorts identiques, indépendants, étroitement espacés, discrets et linéairement élastiques. La constante de proportionnalité de ces ressorts est connue comme étant le coefficient de réaction du sol. L'inconvénient de ce modèle est qu'il ne prend pas en compte l'interaction entre les ressorts.

Ceci a été amélioré plus tard par Pasternak (1954) qui a tenu compte des interactions entre les ressorts séparés dans le modèle de Winkler en présentant un nouveau paramètre dépendant. Dès lors, le modèle de Pasternak a été largement employé pour décrire le comportement mécanique des interactions (structures-bases).



Figure III.7- Fondation reposant sur un sol modélisé par des ressorts et un élément d'interaction (Jahangir, 2011)

III.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons donné un aperçu sur les différentes théories des poutres à savoir la théorie classique des poutres (Euler-Bernoulli), la théorie de déformation en cisaillement du premier ordre (Timoshenko) et la théorie de déformation de cisaillement d'ordre élevé. On a observé à travers ce chapitre la complexité ou les défaillances dans l'utilisation de chaque théorie .On a aussi donné une définition générale des fondations élastiques.

CHAPITRE IV FORMULATION MATHÉMATIQUE



IV.1 Introduction

Dans ce chapitre, on a présenté les propriétés matérielles des poutres étudiées et qui sont faites d'une matrice polymère renforcées par des nanotubes de carbone .Ces nanofibres sont disposés à travers l'épaisseur de la poutre selon quatre formes différentes .On a utilisé une fonction raffinée trigonométrique pour analyser la flexion, le flambement et la vibration des poutres CNTRC. Les équations du mouvement sont obtenues à partir du principe d'Hamilton.

IV.2 Les propriétés matérielles des poutres composites renforcées par des nanotubes de carbone

Les poutres CNTRC étudiées dans ce présent travail sont faites à partir d'un mélange de matrice polymère isotrope et des SWCNTs. La figure (IV.1a) montre une poutre CNTRC ayant une longueur (L) et une épaisseur (h), reposant sur une fondation élastique de type Winkler –Pasternak. Quatre modèles différents de la distribution des renforts à travers l'épaisseur sont pris en considération dans cette étude comme indiqué dans la Figure (IV.1b).



Figure IV. 1- (a) Géométrie de la poutre CNTRC sur une fondation élastique (b) les différents modèles des dispositions des renforts

Les propriétés matérielles de la poutre CNTRC peuvent être calculées en utilisant la loi du mélange qui donne les modules effectifs de Young et de cisaillement des poutres CNTRC (Bakhti et al, 2013; Kaci et al, 2012; Wattanasakulpong et Ungbhakorn, 2013).

$$E_{11} = \eta_1 V_{cnt} E_{11}^{cnt} + V_p E_p$$
 (IV.1a)

$$\frac{\eta_2}{E_{22}} = \frac{V_{cnt}}{E_{22}^{cnt}} + \frac{V_p}{E_p}$$
(IV.1b)

$$\frac{\eta_3}{G_{12}} = \frac{V_{cnt}}{G_{12}^{cnt}} + \frac{V_p}{G_p}$$
(IV.1C)

Avec :

 E_{11}^{cnt} ; E_{22}^{cnt} et G_{12}^{cnt} : sont respectivement les modules de Young et le module de cisaillement des nanotubes de carbone et E^{p} ; G^{p} correspond aux propriétés matérielles de la matrice polymérique.

 V_{cnt} ; V_p : sont les fractions volumiques des nanotubes de carbone et de la matrice et qui sont donnés par la relation suivante :

$$V_{cnt} + V_p = 1 \tag{IV.2a}$$

Pour introduire les propriétés matérielles des nanotubes dépendant de l'échelle, on introduit les paramètres d'efficacité du CNT, η_i (i = 1, 2, 3) sont considérés, et qui peuvent être déterminé en faisant correspondre le module d'élasticité de la CNTRCs à partir des résultats de simulation de la dynamique moléculaire MD avec les résultats numériques obtenus à partir de la loi de mélange (Han et Elliott, 2007).

En utilisant la même loi, le coefficient de Poisson (v) et la densité de masse (ρ) des poutres CNTRC sont définis par:

$$v = V_{cnt}v^{cnt} + V_pv^p, \quad \rho = V_{cnt}\rho^{cnt} + V_p\rho^p \tag{IV.2b}$$

Ou : v^{cnt} , v^{p} et ρ^{cnt} , ρ^{p} : sont respectivement les coefficients de poisson et les masses volumiques du CNT et de la matrice polymère .

Pour les différentes formes de la distribution des nanotubes de carbone à l'intérieur des sections transversales de la matrice polymère comme il est représenté dans la Figure 1b, les fonctions mathématiques employées pour montrer les distributions de constituants matériels sont exprimés ci-dessous:

• Poutre UD :

$$V_{cnt} = V_{cnt}^* \tag{IV.3a}$$

• Poutre O :

$$V_{cnt} = 2\left(1 - 2\frac{|z|}{h}\right)V_{cnt}^*$$
(IV.3b)

• Poutre X :

$$V_{cnt} = 4 \frac{|z|}{h} V_{cnt}^*$$
(IV.3c)

• Poutre V :

$$V_{cnt} = 4 \frac{|z|}{h} V_{cnt}^*$$
(IV.3d)

Ou V_{cnt}^* : est la fraction volumique considérée du CNTs, elle est déterminée à partir de la relation suivante :

$$V_{cnt}^{*} = \frac{W_{cnt}}{W_{cnt} + (\rho^{cnt} / \rho^{m})(1 - W_{cnt})}$$
(IV.4)

Avec :

 W_{cnt} : est la fraction massique des nanotubes de carbone.

A partir des équations (3), on peut constater que les poutres du type O, X et V sont des poutres fonctionnellement graduées ou leurs propriétés matérielles varient d'une façon continue à travers leurs épaisseurs, alors que la poutre UD possède une distribution uniforme des renforts CNT.

Dans ce travail, les paramètres d'efficacité (η_i) du CNT associés aux fractions de volumiques (V_{cnt}^*) sont données comme suit :

 $\eta_1 = 1.2833$ et $\eta_2 = \eta_3 = 1.0566$ pour $V_{cnt}^* = 0.12$; $\eta_1 = 1.3414$ et $\eta_2 = \eta_3 = 1.7101$ pour $V_{cnt}^* = 0.17$; $\eta_1 = 1.3238$ et $\eta_2 = \eta_3 = 1.7380$ pour $V_{cnt}^* = 0.28$ (Yas et Samadi, 2012).

IV.3 Cinématique et équations constitutives

Le champ de déplacement de cette présente théorie est exprimé en se basant sur la théorie des poutres de Ould Larbi et al (2013) :

$$u(x,z,t) = u_0(x,t) - z \frac{\partial w_b}{\partial x} - f(z) \frac{\partial w_s}{\partial x}$$
(IV.5.a)

$$w(x, z, t) = w_b(x, t) + w_s(x, t)$$
 (IV.5.b)

Où u_0 : est le déplacement axial, w_b et w_s : sont respectivement les composantes de la flexion et du cisaillement du déplacement transversal le long du plan médian de la poutre. Dans ce travail, la fonction de forme f(z) est une fonction trigonométrique (Bouderba et al, 2013):

$$f(z) = z - \frac{h}{\pi} \sin\left(\frac{\pi}{h}z\right)$$
(IV.6)

Le champ de déformation associé au champ de déplacement est :

$$\varepsilon_x = \varepsilon_x^0 + z \, k_x^b + f(z) \, k_x^s \tag{IV.7a}$$

$$\gamma_{xz} = g(z) \gamma_{xz}^{s} \tag{IV.7b}$$

Où :

$$\varepsilon_x^0 = \frac{\partial u_0}{\partial x}, \quad k_x^b = -\frac{\partial^2 w_b}{\partial x^2}, \quad k_x^s = -\frac{\partial^2 w_s}{\partial x^2}, \quad \gamma_{xz}^s = \frac{\partial w_s}{\partial x}$$
 (IV.7c)

$$g(z) = 1 - f'(z) \quad \text{et} \quad f'(z) = \frac{df(z)}{dz}$$
(IV.7d)

En supposant que le comportement de la poutre CNTRC est linéaire élastique, les relations constitutives s'écrivent comme suit:

$$\sigma_x = Q_{11}(z) \varepsilon_x$$
 et $\tau_{xz} = Q_{55}(z) \gamma_{xz}$ (IV.8a)

Avec :

$$Q_{11}(z) = \frac{E_{11}(z)}{1 - v^2}$$
 et $Q_{55}(z) = G_{12}(z)$ (IV.8b)

IV.4 Les équations du mouvement

Les équations du mouvement sont établies à partir du principe d' Hamilton (Talha et Singh, 2010; Li et al, 2010; Shahrjerdi et al, 2011; Jha et al, 2012; Jha et al, 2013):

$$\int_{t_1}^{t_2} \left(\delta U + \delta V - \delta K\right) dt = 0$$
(IV.9)

Avec :

 δU : La variation virtuelle de l'énergie de déformation;

 δV : La variation virtuelle de l'énergie potentielle ;

 δK : La variation virtuelle de l'énergie cinétique.

La variation virtuelle de l'énergie de déformation de la poutre s'écrit :

$$\delta U = \int_{0}^{L} \int_{-h/2}^{h/2} (\sigma_x \delta \varepsilon_x + \tau_{xz} \delta \gamma_{xz}) dz dx$$

$$= \int_{0}^{L} \left(N \frac{d\delta u_0}{dx} - M_b \frac{d^2 \delta w_b}{dx^2} - M_s \frac{d^2 \delta w_s}{dx^2} + Q \frac{d\delta w_s}{dx} \right) dx$$
(IV.10)

où : N, M_b , M_s et Q sont les efforts résultants définis comme suit :

$$(N, M_b, M_s) = \int_{-h/2}^{h/2} (1, z, f) \,\sigma_x dz \quad \text{et} \quad Q = \int_{-h/2}^{h/2} g \,\tau_{xz} dz \tag{IV.11}$$

La variation virtuelle de l'énergie potentielle de la charge transversale q, la force de compression axiale N_{x0} et la densité de la réaction de la force de fondation f_e peuvent être écrit comme suit (Akavci, 2014; Zidi et al, 2014;. Yaghoobi et Fereidoon, 2014;. Yaghoobi et al, 2014) :

$$\delta V = -\int_{0}^{L} \left[(q+f_e) \left(\delta w_b + \delta w_s \right) + N_{x0} \frac{d(w_b + w_s)}{dx} \frac{d(\delta w_b + \delta w_s)}{dx} \right] dx$$
(IV.12)

Avec : $f_e = K_w w - K_s \frac{\partial^2 w}{\partial x^2}$ (IV.13)

où : K_w et K_s sont les constantes de la rigidité de Winkler et du cisaillement qui sont données par :

 $K_w = \beta_w A_{110} / L^2$ et $K_s = \beta_s A_{110}$ avec β_w et β_s sont des facteurs constants de la rigidité des ressorts ; A_{110} : est la rigidité de l'extension ou la valeur de A_{11} de la poutre homogène constituée uniquement du polymère d'une matrice de matériau pure.

La variation virtuelle de l'énergie cinétique est exprimée comme suite:

$$\delta K = \int_{0}^{L} \int_{-h/2}^{h/2} \rho(z) \left[\dot{u} \delta \, \dot{u} + \dot{w} \delta \, \dot{w} \right] dz dx$$

$$= \int_{0}^{L} \left\{ I_0 \left[\dot{u}_0 \delta \dot{u}_0 + \left(\dot{w}_b + \dot{w}_s \right) \left(\delta \, \dot{w}_b + \delta \, \dot{w}_s \right) \right] - I_1 \left(\dot{u}_0 \, \frac{d\delta \, \dot{w}_b}{dx} + \frac{d \, \dot{w}_b}{dx} \delta \, \dot{u}_0 \right)$$

$$+ I_2 \left(\frac{d \dot{w}_b}{dx} \, \frac{d\delta \, \dot{w}_b}{dx} \right) - J_1 \left(\dot{u}_0 \, \frac{d\delta \, \dot{w}_s}{dx} + \frac{d \, \dot{w}_s}{dx} \delta \, \dot{u}_0 \right) + K_2 \left(\frac{d \dot{w}_s}{dx} \, \frac{d\delta \, \dot{w}_s}{dx} \right)$$

$$+ J_2 \left(\frac{d \dot{w}_b}{dx} \, \frac{d\delta \, \dot{w}_s}{dx} + \frac{d \dot{w}_s}{dx} \, \frac{d\delta \, \dot{w}_b}{dx} \right) \right\} dx$$
(IV.14)

avec : $\rho(z)$ est la masse volumique et $(I_0, I_1, J_1, I_2, J_2, K_2)$ sont les moments d'inerties, données comme suit :

$$(I_0, I_1, J_1, I_2, J_2, K_2) = \int_{-h/2}^{h/2} (1, z, f, z^2, z f, f^2) \rho(z) dz$$
(IV.15)

En substituant les expressions de δU , δV et δK des équations (IV.10), (IV.12) et (IV.14) et en les remplaçant dans l'équation (IV.9) et après intégration par partie par rapport aux deux variables la surface et le temps , on obtient les équations du mouvement de la poutre CNTRC en fonction des efforts suivantes :

$$\delta u_0: \quad \frac{dN}{dx} = I_0 \ddot{u}_0 - I_1 \frac{d\ddot{w}_b}{dx} - J_1 \frac{d\ddot{w}_s}{dx}$$
(IV.16a)

$$\delta w_b : \frac{d^2 M_b}{dx^2} + q - f_e + N_{x0} \frac{d^2 (w_b + w_s)}{dx^2} = I_0 (\ddot{w}_b + \ddot{w}_s) + I_1 \frac{d\ddot{u}_0}{dx} - I_2 \frac{d^2 \ddot{w}_b}{dx^2} - J_2 \frac{d^2 \ddot{w}_s}{dx^2}$$
(IV.16b)

$$\delta w_s: \frac{d^2 M_s}{dx^2} + \frac{dQ}{dx} + q - f_e + N_{x0} \frac{d^2 (w_b + w_s)}{dx^2} = I_0 (\ddot{w}_b + \ddot{w}_s) + J_1 \frac{d\ddot{u}_0}{dx} - J_2 \frac{d^2 \ddot{w}_b}{dx^2} - K_2 \frac{d^2 \ddot{w}_s}{dx^2} \quad (\text{IV.16c})$$

En substituant l'équation (IV.7) dans l'équation (IV.8) et en remplaçant les résultats suivants dans l'équation (IV.11), les équations du mouvement en fonction des déplacements s'écrivent :

$$N = A_{11} \frac{du_0}{dx} - B_{11} \frac{d^2 w_b}{dx^2} - B_{11}^s \frac{d^2 w_s}{dx^2}$$
(IV.17a)

$$M_{b} = B_{11} \frac{du_{0}}{dx} - D_{11} \frac{d^{2}w_{b}}{dx^{2}} - D_{11}^{s} \frac{d^{2}w_{s}}{dx^{2}}$$
(IV.17b)

$$M_{s} = B_{11}^{s} \frac{du_{0}}{dx} - D_{11}^{s} \frac{d^{2}w_{b}}{dx^{2}} - H_{11}^{s} \frac{d^{2}w_{s}}{dx^{2}}$$
(IV.17c)

$$Q = A_{55}^s \frac{dw_s}{dx}$$
(IV.17d)

où A_{11} , B_{11} , etc., sont les coefficients de la rigidité de la poutre, définis comme suit :

$$\left(A_{11}, B_{11}, D_{11}, B_{11}^{s}, D_{11}^{s}, H_{11}^{s}\right) = \int_{-h/2}^{h/2} Q_{11}\left(1, z, z^{2}, f(z), z f(z), f^{2}(z)\right) dz$$
(IV.18a)

et

$$A_{55}^{s} = \int_{-h/2}^{h/2} Q_{55} [g(z)]^{2} dz,$$
 (IV.18b)

Les équations (IV.16) peuvent être exprimées en termes de déplacement (u_0, w_b, w_s) en utilisant les deux équations (IV.16) et (IV.17), comme suit:

$$A_{11}\frac{\partial^2 u_0}{\partial x^2} - B_{11}\frac{\partial^3 w_b}{\partial x^3} - B_{11}^s\frac{\partial^3 w_s}{\partial x^3} = I_0\ddot{u}_0 - I_1\frac{d\ddot{w}_b}{dx} - J_1\frac{d\ddot{w}_s}{dx}$$
(IV.19a)

$$B_{11}\frac{\partial^{3}u_{0}}{\partial x^{3}} - D_{11}\frac{\partial^{4}w_{b}}{\partial x^{4}} - D_{11}^{s}\frac{\partial^{4}w_{s}}{\partial x^{4}} + q - f_{e} + N_{x0}\frac{d^{2}(w_{b} + w_{s})}{dx^{2}} = I_{0}(\ddot{w}_{b} + \ddot{w}_{s}) + I_{1}\frac{d\ddot{u}_{0}}{dx} - I_{2}\frac{d^{2}\ddot{w}_{b}}{dx^{2}} - J_{2}\frac{d^{2}\ddot{w}_{s}}{dx^{2}}$$
(IV.19b)

$$B_{11}^{s} \frac{\partial^{3} u_{0}}{\partial x^{3}} - D_{11}^{s} \frac{\partial^{4} w_{b}}{\partial x^{4}} - H_{11}^{s} \frac{\partial^{4} w_{s}}{\partial x^{4}} + A_{55}^{s} \frac{\partial^{2} w_{s}}{\partial x^{2}} + q - f_{e} + N_{x0} \frac{d^{2} (w_{b} + w_{s})}{dx^{2}} = I_{0} (\ddot{w}_{b} + \ddot{w}_{s}) + J_{1} \frac{d\ddot{u}_{0}}{dx} - J_{2} \frac{d^{2} \ddot{w}_{b}}{dx^{2}} - K_{2} \frac{d^{2} \ddot{w}_{s}}{dx^{2}}$$
(IV.19C)

IV.5 Les solutions analytiques pour la poutre CNTRC

La méthode de Navier est utilisée pour obtenir les solutions analytiques pour une poutre CNTRC simplement appuyée. La solution est supposée être sous la forme suivante :

où : U_m , W_{bm} et W_{sm} sont des paramètres arbitraires à déterminer, ω est la fréquence propre associé à *m* niéme mode propre et $\lambda = m\pi/L$. La charge transversale q est exprimée sous forme de la série de Fourier :

$$q(x) = \sum_{m=1}^{\infty} Q_m \sin(\lambda x)$$
(IV.21)

où : Q_m : est l'amplitude de la charge calculée à partir de la formule suivante :

$$Q_m = \frac{2}{L} \int_0^L q(x) \sin(\lambda x) dx$$
(IV.22)

Les coefficients Q_m sont donnés ci-dessous pour quelques types des charges. Dans le cas d'une charge distribuée sinusoïdalement :

$$m = 1 \text{ et } Q_1 = q_0 \tag{IV.23a}$$

Pour le cas de la charge répartie uniformément :

$$Q_m = \frac{4q_0}{m\pi}, \quad (m = 1, 3, 5....)$$
 (IV.23b)

En substituant les expressions de u_0 , w_b , w_s et q des équations (IV.20) et (IV.21) dans les équations du mouvement (IV.19), les solutions analytiques peuvent être obtenus à partir des équations suivantes :

$$\begin{pmatrix} \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{13} \\ S_{12} & S_{22} & S_{23} \\ S_{13} & S_{23} & S_{33} \end{bmatrix} - \omega^2 \begin{bmatrix} m_{11} & m_{12} & m_{13} \\ m_{12} & m_{22} & m_{23} \\ m_{13} & m_{23} & m_{33} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} U_m \\ W_{bm} \\ W_{sm} \end{pmatrix} = \begin{cases} 0 \\ Q_m \\ Q_m \end{pmatrix}$$
(IV.24)

Avec :

$$S_{11} = A_{11}\lambda^{2}, \ S_{12} = -B_{11}\lambda^{3}, \ S_{13} = -B_{11}^{s}\lambda^{3}, \ S_{22} = D_{11}\lambda^{4} + K_{W} + K_{S}\lambda^{2} + N_{X0}\lambda^{2},$$

$$S_{23} = D_{11}^{s}\lambda^{4} + K_{W} + K_{S}\lambda^{2} + N_{X0}\lambda^{2}, \ S_{33} = H_{11}^{s}\lambda^{4} + A_{55}^{s}\lambda^{2} + K_{W} + K_{S}\lambda^{2} + N_{X0}\lambda^{2}$$

$$m_{11} = I_{0}, \ m_{12} = -I_{1}\lambda, \ m_{13} = -J_{1}\lambda, \ m_{22} = I_{0} + I_{2}\lambda^{2}, \ m_{23} = I_{0} + J_{2}\lambda^{2},$$

$$m_{33} = I_{0} + K_{2}\lambda^{2}$$
(IV.25b)

IV.6 Conclusion

Dans ce chapitre, les solutions analytiques du comportement statique, flambement et de vibration des poutres nanocomposites renforcées par des nanotubes de carbone sont obtenues en utilisant une théorie raffinée trigonométrique et qui n'exige pas de facteur de correction de cisaillement .Les poutres étudiées sont reposées sur une fondation élastique de type Winkler – Pasternak. Les nanotubes de carbone mono paroi (SWCNTs) sont alignés et répartis dans une matrice polymère avec différents types de renforcement. Les propriétés matérielles des poutres sont évaluées en utilisant la loi de mélange.

CHAPITRE V RÉSULTATS ET DISCUSSIONS



V.1 Introduction

Dans ce chapitre, les résultats numériques du comportement en flexion, en flambement et en vibration des poutres CNTRC sont présentés et discutés. Les caractéristiques matérielles effectives des poutres CNTRC à la température ambiante employé tout au long de ce travail sont donnés comme suit : Poly méthacrylate de méthyle (PMMA) est utilisé comme matrice et ses propriétés matérielles sont les suivantes: $v^p = 0.3$; $\rho^p = 1190 \text{ kg/m}^3$ et $E^p = 2.5 \text{ GPa}$. Pour le matériau de renforcement SWCNTs armchair (10, 10) est choisi avec les propriétés suivantes (Yas et Samadi, 2012): $v^{cnt} = 0.19$; $\rho^{cnt} = 1400 \text{ kg/m}^3$; $E_{11}^{cnt} = 600 \text{ GPa}$; $E_{22}^{cnt} = 10 \text{ GPa}$ et $G_{12}^{cnt} = 17.2 \text{ GPa}$.

Les formules adimensionnelles suivantes sont utilisées:

- Pour l'analyse de la flexion : $\overline{w} = 100 \frac{E_p h^3}{q_0 L^4} w$, $\overline{\sigma}_x = \frac{h}{q_0 L} \sigma_x \left(\frac{L}{2}, \frac{h}{2}\right)$, $\overline{\tau}_{xz} = \frac{h}{q_0 L} \tau_{xz}(0,0)$
- Pour l'analyse du flambement : $\overline{N} = \frac{N_{x0}}{A_{110}}$
- Pour l'analyse de la vibration : $\overline{\omega} = \omega L \sqrt{\frac{I_{00}}{A_{110}}}$

où A_{110} et I_{00} sont A_{11} et I_0 respectivement d'une poutre constituée totalement d'une matrice polymère.

V.2 Analyse statique des poutres CNTRC

Les résultats obtenus par la présente théorie pour l'analyse de la flexion de la poutre UD avec et sans fondation élastique sont présentés dans les tableaux V.1 et V.2 .On constate que les résultats trouvés sont proches de ceux obtenus par Wattanasakulpong et Ungbhakorn (2013) en utilisant la théorie de déformation en cisaillement du troisième ordre. On peut remarquer que les poutres reposant sur les fondations élastiques ont les déplacements et les contraintes inférieures par rapport à ceux des poutres sans fondations élastiques. On observe aussi que l'augmentation de la fraction volumique Vcnt rend les poutres CNTRC plus rigides.

On constate à travers les résultats que la charge uniforme conduit à des flèches importantes contrairement à la charge sinusoïdale.

V [*] _{cnt}	L/h	Theories	$\beta_w = 0, \ \beta_s = 0$			$\beta_w = 0.1, \beta_s = 0.02$			
			w	$\overline{\sigma}_{x}$	$\overline{\tau}_{xz}$	w	$\overline{\sigma}_{x}$	$\overline{\tau}_{xz}$	
	10	Ref ^(a)	0.704	8.399	0.701	0.594	7.053	0.602	
		Present	0.703	8.458	0.718	0.593	7.103	0.617	
	15	Ref ^(a)	0.524	11.849	0.716	0.400	9.556	0.568	
0.12		Present	0.524	11.888	0.736	0.400	9.019	0.584	
	20	Ref ^(a)	0.461	15.448	0.725	0.311	10.316	0.520	
		Present	0.460	15.479	0.746	0.311	10.336	0.536	
	10	Ref ^(a)	0.449	8.268	0.704	0.403	7.374	0.638	
		Present	0.448	8.319	0.722	0.401	7.419	0.654	
	15	Ref ^(a)	0.344	11.762	0.719	0.286	9.737	0.614	
0.17		Present	0.344	11.796	0.739	0.286	9.764	0.631	
	20	Ref ^(a)	0.307	15.384	0.726	0.232	11.568	0.575	
		Present	0.307	15.410	0.748	0.232	11.587	0.592	
	10	Ref ^(a)	0.325	8.562	0.697	0.299	7.869	0.647	
		Present	0.324	8.631	0.713	0.299	7.933	0.662	
	15	Ref ^(a)	0.235	11.959	0.714	0.206	10.469	0.638	
0.28		Present	0.234	12.004	0.733	0.206	10.511	0.655	
	20	Ref ^(a)	0.203	15.530	0.723	0.167	12.751	0.613	
		Present	0.203	15.566	0.743	0.167	12.781	0.631	

Tableau V.1 - Déplacements et contraintes adimensionnels de la poutre UD avec et sansfondation élastique sous des charges uniformément réparties

Tableau V.2 - Déplacements et contraintes adimensionnels de la poutre UD avec et sansfondation élastique sous des charges sinusoïdales

V_{cnt}^{*}	L/h	Theories	$\beta_{w}=0, \ \beta_{s}=0$			$\beta_w = 0.1, \beta_s = 0.02$		
			w	$\overline{\sigma}_{x}$	$\overline{\tau}_{xz}$	w	$\overline{\sigma}_{x}$	$\overline{\tau}_{xz}$
	10	Ref ^(a)	0.562	6.970	0.472	0.475	5.890	0.399
		Present	0.560	7.025	0.486	0.474	5.937	0.411
	15	Ref ^(a)	0.416	9.716	0.475	0.319	7.439	0.364
0.12		Present	0.416	9.754	0.490	0.318	7.469	0.375
	20	Ref ^(a)	0.365	12.608	0.476	0.247	8.535	0.322
		Present	0.365	12.636	0.491	0.247	8.555	0.322
	10	Ref ^(a)	0.358	6.842	0.473	0.321	6.126	0.424
		Present	0.357	6.889	0.487	0.320	6.169	0.436
	15	Ref ^(a)	0.273	9.630	0.476	0.227	8.021	0.396
0.17		Present	0.273	9.662	0.490	0.227	8.048	0.408
	20	Ref ^(a)	0.243	12.543	0.476	0.184	9.520	0.362
		Present	0.243	12.567	0.491	0.184	9.539	0.373
	10	Ref ^(a)	0.260	7.130	0.472	0.259	7.194	0.485
		Present	0.259	7.194	0.485	0.239	6.632	0.447
	15	Ref ^(a)	0.187	9.824	0.475	0.164	8.639	0.418
0.28		Present	0.186	9.868	0.489	0.164	8.679	0.430
	20	Ref ^(a)	0.161	12.689	0.476	0.133	10.485	0.393
		Present	0.161	12.722	0.491	0.133	10.514	0.406

Les figures V.1 et V.2 présentent respectivement l'effet des paramètres à la fois du module Winkler et le module de cisaillement Pasternak sur la flèche des poutres avec différentes dispositions des nanotubes de carbone et qui sont soumises à une charge uniformément répartie. On observe que l'augmentation de ces deux paramètres diminue le déplacement transversal. Cette tendance de baisse de flèche est attribuée à la raideur de la fondation élastique. En effet, il se trouve que dans l'équation. (IV.24) les paramètres de la fondation apparaissent dans la matrice de rigidité [S] d'où l'augmentation de la rigidité totale de la poutre CNTRC. On constate aussi que la poutre la plus rigide est la poutre X avec une petite flèche suivie respectivement par les poutres UD, V et O.



Figure V.1- Effet du Paramètre du module de Winkler sur les déplacements Transversaux adimensionnels des poutres CNTRC sous des charges uniformément réparties

$$(L/h=10; \beta_s=0; V_{cnt}^*=0.12)$$



Figure V.2- Effet du paramètre du module de cisaillement Pasternak sur les déplacements transversaux adimensionnels des poutres CNTRC sous des charges uniformément réparties

(L/h = 10 ; $\beta_{\rm w}$ = 0.4 ; $V_{\rm cnt}^{*}$ = 0.12).

L'influence des fractions volumiques des nanotubes de carbone sur la flèche de la poutre la plus rigide (la poutre X) est mise en évidence dans la figure V.3 en utilisant la théorie des poutres raffinée trigonométrique. L'augmentation des fractions volumiques des CNT conduit à la réduction des flèches. Cette réduction dramatique des flèches est observée pour L/h = 10 à L/h = 30.



Figure V.3 - Déplacements transversaux adimensionnels de la poutre X sur une fondation élastique avec différents rapports d'épaisseur ($\beta_w = 0.1$, $\beta_s = 0.02$ *).*

V.3 Analyse du flambement des poutres CNTRC

Dans cette section, les résultats numériques du flambement des poutres CNTRC sont discutés. On constate que les résultats trouvés à partir de la présente théorie raffinée trigonométrique sont en bon accord avec ceux trouvés en utilisant la théorie des poutres de la déformation en cisaillement du troisième ordre et la théorie de Timoshenko étudiés respectivement par Wattanasakulpong et Ungbhakorn (2013) et Yas et Samadi (2012), comme c'est montré dans le tableau V.3. En raison de la présence du couplage membrane - flexion dans la poutre V à cause de son asymétrie, ce couplage engendre des flèches et des moments de flexion lorsque la poutre est sous une charge de compression. Par conséquent, la poutre V n'aura pas de bifurcation de type de flambement (Liew et al., 2003). Selon l'étude de la flexion, la poutre X est la plus rigide et qui prend la plus grande charge du flambement, suivie par la poutre UD et la poutre O.

Source	j:	$\beta_w = 0, \ \beta_s =$	0	$\beta_{w} = 0.1, \ \beta_{s} = 0.02$				
	UD	0	Х	UD	0	Х		
FSDT ^(a)	0.1032	0.0604	0.1367	0.1333	0.0905	0.1668		
TSDT ^(a)	0.0985	0.0575	0.1291	0.1287	0.0876	0.1590		
Ref ^(b)	0.0986	0.0588	0.1288	0.1287	0.0889	0.1590		
Present	0.0985	0.0575	0.1291	0.1286	0.0876	0.1592		

Tableau V.3 - Comparaison des charges critiques adimensionnelles pour des poutres CNTRCavec et sans fondation élastique (L/h = 15, $V_{cnt}^* = 0.12$).

Les figures V.4 et V.5 montrent respectivement l'influence des deux paramètres le module Winkler et le module de cisaillement Pasternak sur la charge critique pour les différentes types des poutres CNTRC. On observe que les charges critiques augmentent d'une façon linéaire avec l'augmentation des facteurs constants de la rigidité et du cisaillement de la fondation.



Figure V.4 - Effet du paramètre du module Winkler sur les charges critiques de flambement des poutres CNTRC (L/h=10; $\beta_s=0$; $V_{cnt}^*=0.12$).



Figure V.5 - *Effet du paramètre du module de cisaillement Pasternak sur les charges critiques de flambement des poutres CNTRC* (L/h=10; $\beta_w = 0.4$; $V_{cnt}^* = 0.12$).

L'effet des fractions volumiques des nanotubes de carbone sur la charge critique de flambement de la poutre la plus rigide (la poutre X) est représenté dans la figure V.6 en utilisant la théorie des poutres raffinée trigonométrique. La diminution des fractions volumiques des CNT conduit à la réduction des charges de flambement. Ce décroissement considérable de la charge critique est observé à partir de L/h = 10 à L/h = 30.



Figure V.6 - Les charges critiques de flambement adimensionnelles de la poutre X reposant sur une fondation élastique avec différents rapports d'épaisseur ($\beta_w = 0.1$, $\beta_s = 0.02$).

V.4 Analyse des vibrations des poutres CNTRC

Afin de montrer la validité de la présente théorie dans le cas de l'analyse des vibrations, les fréquences calculées des poutres CNTRC sont numériquement comparées à celles trouvées dans la littérature et qui sont présentés dans le tableau V.4. On peut observer que les résultats obtenus à partir de la formulation proposée sont en excellent accord avec ceux obtenus par d'autres chercheurs, en particulier avec la théorie de déformation de cisaillement du troisième ordre utilisée par Wattanasakulpong et Ungbhakorn (2013). Il est également constaté que la poutre O a la plus faible fréquence, tandis que la poutre X a la plus élevée.

Tableau V.4 - Comparaison des fréquences fondamentales adimensionnelles pour les poutresCNTRC avec et sans fondation élastique (L/h = 15, $V_{cnt}^* = 0.12$).

Course		0 0	0 0		0 0 1 0 0 00			
Source		$\beta_w = 0,$	$\beta_s = 0$		$\beta_w = 0.1, \ \beta_s = 0.02$			
	UD	0	X	V	UD	0	X	V
FSDT ^(a)	0.9976	0.7628	1.1485	0.8592	1.1339	0.9339	1.2688	1.0142
TSDT ^(a)	0.9749	0.7446	1.1163	0.8443	1.1140	0.9192	1.2397	1.0016
$\mathbf{D} = \mathbf{f}(\mathbf{b})$	0.0752	0.7507	1 1 1 5 0	0.0452	1 1 1 4 4	0.0259	1 0296	1 0002
Kei 🖤	0.9755	0.7527	1.1150	0.9453	1.1144	0.9258	1.2380	1.0883
Present	0.9749	0.7446	1.1163	0.8442	1.1140	0.9192	1.2397	1.0015

Les figures V.7 et V.8 montrent respectivement la variation de la fréquence fondamentale des différents types des poutres avec les deux paramètres le module Winkler et le module de cisaillement Pasternak. On peut noter que les fréquences de la poutre X sont supérieures à celles des poutres avec d'autres distributions de CNT. On constate aussi que les fréquences augmentent presque linéairement avec l'augmentation des paramètres de la fondation élastique.



Figure V.7- Effet du paramètre du module Winkler sur les fréquences fondamentales adimensionnelles des poutres CNTRC (L/h=10; $\beta_s=0$; $V_{cnt}^*=0.12$).



Figure V.8 - *Effet du paramètre du module de cisaillement Pasternak sur les fréquences* fondamentales adimensionnelles des poutres CNTRC (L/h=10; $\beta_w = 0.4$; $V_{cnt}^* = 0.12$).

Les effets des fractions volumiques CNT et les rapports d'épaisseur sur la fréquence de la poutre X sont présentés dans la figure V.9. L'augmentation des fractions volumiques de la CNT engendre une croissance des fréquences. Comme dans le cas de l'analyse du flambement, l'augmentation des rapports d'épaisseur entraîne une diminution des fréquences en particulier pour L/h = 10 à L/h = 30.



Figure. V.9 - Les fréquences fondamentales adimensionnelles de la poutre X reposant sur la fondation élastique avec différents rapports d'épaisseur ($\beta_w = 0.1$, $\beta_s = 0.02$).

V.5 Conclusion

Dans ce chapitre, on a montré l'exactitude de la théorie raffinée trigonométrique utilisée avec seulement trois inconnus en comparant les résultats obtenus avec ceux trouvés dans la littérature.

On peut conclure d'après l'étude faite sur les poutres nanocomposites renforcées par des nanotubes de carbones que la disposition des nanotubes de carbone dans la matrice polymère influe sur la rigidité de la poutre , on a trouvé que la poutres X est la plus rigide par rapport aux autres types des poutres CNTRC avec des flèches moins importantes et des charges critiques plus élevées. Les poutres contenant des fractions volumiques les plus élevées ont des faibles flèches mais ont des fréquences et des charges critiques les plus importantes. On a aussi constaté que l'augmentation des paramètres de la fondation élastique conduit à la réduction des flèches et à la croissance des fréquences.

CONCLUSION GÉNÉRALE


CONCLUSION GÉNÉRALE

L'utilisation des matériaux composites à base de nanotubes de carbone (NTCs) apparaît comme une voie prometteuse dans le domaine des nouveaux matériaux composites grâce à leurs propriétés structurales et électroniques très particulières.

Dans ce travail, une théorie raffinée trigonométrique est utilisée pour l'analyse de la flexion, le flambement et la vibration libre des poutres nanocomposites reposant sur des fondations élastiques de type Winkler - Pasternak. Les poutres sont renforcées par des nanotubes de carbone dans une matrice polymérique selon quatre formes différentes .La précision de cette théorie est vérifiée numériquement par comparaison avec les résultats disponibles dans la littérature.

Au regard des résultats trouvés par la formulation proposée, on peut dire que la disposition des nanotubes de carbone dans la matrice polymère influe sur les flèches, les charges critiques et les fréquences, on a trouvé que la distribution des renforts en forme X rend les poutres CNTRC plus rigides tandis que la distribution en forme O les rend plus souples.

L'augmentation des paramètres de la fondation élastique nous a donné une réduction des flèches et une augmentation des charges critiques et des fréquences. Cependant, il a été montré que l'influence du paramètre de Pasternak est plus signifiante par rapport à celle de Winkler.

Les poutres contenant des fractions volumiques des nanotubes de carbone plus élevées ont des flèches faibles par contre les charges critiques et les fréquences sont plus importantes ce qui rend ces poutres plus rigides.

Concernant l'effet du rapport géométrique, on a constaté que les flèches augmentent, les charges critiquent et les fréquences des poutres en nanocomposites diminuent avec l'augmentation des rapports géométriques.

Enfin, il faut souligner l'intérêt des nanotubes de carbone qui suscitent beaucoup d'attention scientifique, en raison de leurs propriétés remarquables qui en font des nanocharges de choix aux nanocomposites.

En perspective, il est intéressant d'étudier des poutres et des plaques avec d'autres types d'appuis tout en changeant le chargement et la fonction de cisaillement.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES



Références Bibliographiques

- [1] Ajayan, P.M., Ebbesen T. W., Ichihashi T., Iijima S., Tanigaki K., Hiura H. (1994), *"Nature(London)"*, **362**, 522-525.
- [2] Ajayan, P.M., Stephan, O. Colliex, C., Trauth, D. (1994), "Aligned carbon nanotube arrays formed by cutting a polymer resin–nanotube composite", Science, 256, 1212–1214.
- [3] Ajayan.P.M, L. S. Schadler, C. Giannaris, A. Rubio. (2000), "Single-walled carbon nanotubepolymer composites: Strength and weakness". Adv. Mater, 12 (10), 750-753.
- [4] An K. H., et al. (2001), "Electrochemical Properties of High-Power Supercapacitors Using Single-Walled Carbon Nanotube Electrodes", Advanced Functional Materials, 11, (5), 387-392.
- [5] Afaq. K.S. (2003), "Développement d'un Nouveau Modèle pour les Structures Composites Multicouches et Sandwichs avec Prise en compte du Cisaillement Transverse et des Effets de Bord".
- [6] Afaq.K.S, Karama.M, Mistou. S.(2003), "Un nouveau modèle raffine pour les structures multicouches". In Comptes-rendus des 13 ^{éme} Journées nationales sur les Composites, pages: 289-292. Strasbourg.
- [7] Aydogdu.M, (2005), "Vibration analysis of cross-ply laminated beams with general boundary conditions by Ritz method", International Journal of Mechanical Sciences 47, pages: 1740 Å 1755.
- [8] Ashrafi, B., Hubert, P. (2006), "Modeling the elastic properties of carbon nanotube array/polymer composites", Compos. Sci. Technol., 66, 387–396.
- [9] Althues.H, R. Palkovits, A. Rumplecker, P. Simon, W. Sigle, M. Bredol, U. Kynast, and Kaskel.S.(2006), "Synthesis and characterization of transparent luminescent ZnS: Mn/PMMAnanocomposites. Chemistry of materials", 18(4):1068–1072.
- [10] Ajayan.A.M, J. M.Tour. (2007), "Materials science Nanotube composites. Nature", 447(7148), 1066-1068.
- [11] Althues .H, J. Henle, et S. Kaskel, (2007), *"Functional inorganic nanofillers for transparent polymers"*. Chemical Society Reviews, **36**(9):1454–1465.
- [12] Aubry.C, (2009), "Développement et mise en oeuvre de structures textiles multifonctionnelles contenant des nanotubes de carbone Application aux capteurs chimiques pour la détection de solvants", l'université des sciences et technologiques de Lille.
- [13] Aguilar J. O., et al. (2010), "Influence of carbon nanotube clustering on the electrical conductivity of polymer composite films", Express Polymer Letters, 4, (5), 292-299.

- [14] Akavci, S.S. (2014), "An efficient shear deformation theory for free vibration of functionally graded thick rectangular plates on elastic foundation", Compos Struct, 108, 667–676.
- [15] Balberg I., et al. (1984), "Percolation thresholds in the three-dimensional sticks system", physical review letters, 52, (17), 1465-1468.
- [16] Bethune D. S., et al. (1993), "Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with singleatomic-layer walls", Nature, 363, (6430), 605-607.
- [17] Bacsa W. S. et al. (1994), "Phys.Rev.B", 50, 15473-15476.
- [18] Berber S., et al. (2000), "Unusually high thermal conductivity of carbon nanotubes", Phys Rev Lett, 84, (20), 4613-6.
- [19] Biercuk M. J., et al. (2002), "Carbon nanotube composites for thermal management", Applied Physics Letters, 80, (15), 3.
- [20] Belytschko T., et al. (2002), "Atomistic simulations of nanotube fracture", Physical Review B, 65, (23).
- [21] Bai J. B., et al. (2003), "Effect of the length and the aggregate size of MWNTs on the improvement efficiency of the mechanical and electrical properties of nanocomposites-experimental investigation", Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 34, (8), 6.
- [22] Barber A. H., et al.(2004), "Static and dynamic wetting measurements of single carbon nanotubes", Phys Rev Lett, 92, (18), 7.
- [23] Boudenne A., et al. (2005), "*Electrical and thermal behavior of polypropylene filled with copper particles*", Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 36, (11), 1545-1554.
- [24] Boo W. J., et al. (2007), "Effect of nanoplatelet aspect ratio on mechanical properties of epoxy nanocomposites", Polymer, 48, (4), 1075-1082.
- [25] Bakhti, K., Kaci, A., Bousahla, A.A., Houari, M.S.A., Tounsi, A., Adda Bedia, E.A. (2013), "Large deformation analysis for functionally graded carbon nanotube-reinforced composite plates using an efficient and simple refined theory", Steel and Composite Structures, 14(4), 335-347.
- [26] Bouderba, B., Houari, M.S.A., Tounsi, A. (2013), "Thermomechanical bending response of FGM thick plates resting on Winkler–Pasternak elastic foundations", Steel and Composite Structures, 14(1), 85 104.
- [27] Cox H. L. (1952), "*The elasticity and strength of paper and other fibrous materials*", British Journal of Applied Physics, **3**, (1), 72-79.
- [28] Cho W. S., Hamada E., Konodo E., Takayanagani K., (1996), "Appl. Phys. Lett.", 69,278,279.
- [29] Cook J. et al. (1996), "Jeol news", 32E, 1, 2-5.
- [30] Colomer et al (1999), "Chem. Soc., Faraday Trans. ",,94,3753-3758.
- [31] Che J., et al. (2000), "*Thermal conductivity of carbon nanotubes*", Nanotechnology, (2), 92.

- [32] Choi S. U. S., et al. (2001), "Anomalous thermal conductivity enhancement in nanotube".
- [33] Collins P. G., et al. (2001), Engineering carbon nanotubes and nanotube circuits using electrical breakdown", Science, 292, (5517), 706-9.
- [34] Chattopadhyay D., et al. (2003), "A route for bulk separation of semiconducting from metallic single-wall carbon nanotubes", Journal of the American Chemical Society, 125, (11), 3370-3375.suspensions", Applied Physics Letters, 79, (14), 2252-2254.
- [35] Chae H. G., et al. (2005), "A comparison of reinforcement efficiency of various types of carbon nanotubes in polyacrylonitrile fiber", Polymer, 46, (24), 11.
- [36] Celzard A., et al.(1996), "Critical concentration in percolating systems containing a high-aspect-ratio filler", Physical Review B, 53, (10), 6.
- [37] Desch C. H.(1935), *The Chemistry of Solids* ": 180 p.
- [38] De Bondt S., et al. (1992), "Electrical conductivity of composites: a percolation approach", Journal of Materials Science, 27, (7), 1983-1988.
- [39] Despres J. F., et al. (1995), "Flexibility of graphene layers in carbon nanotubes", Carbon, 33, (1).
- [40] Dresselhaus M. S., et al.(1995), "*Physics of carbon nanotubes*", 33, (7), 883-891.
- [41] Dresselhans.M.S,G.Dresslhans,R.S,R.Saito, "Carbon, 33, (1995), 883-891.
- [42] Dai H., et al. (1996), "Probing electrical transport in nanomaterials : Conductivity of individual carbon nanotubes", Science, 272, (5261).
- [43] Dresselhaus M. S., et al. (1996), "Science of fullerenes and carbon nanotubes": 965 p.
- [44] Dai H., et al. (1996), "Probing electrical transport in nanomaterials : Conductivity of individual carbon nanotubes", Science, 272, (5261).
- [45] Dujardin E., et al. (1998), "Wetting of Single Shell Carbon Nanotubes", Advanced Materials, 10, (17), 1472-1475.
- [46] **Dufort.** L,(2000), *"Etude de cisaillement transverse dans des poutres stratifiés et sandwich: Aspect théorique et expérimentaux "*. Thèse de doctorat de l'université Blaise Pascal-Clermont II.
- [47] Du F., et al.(2004), "Nanotube networks in polymer nanocomposites: Rheology and electrical conductivity", Macromolecules, 37, (24), 8.
- [48] Du F., et al. (2005), "Effect of nanotube alignment on percolation conductivity in carbon nanotube/polymer composites", Physical Review B, 72, (12), 121404.
- [49] Dohn S., et al. (2005), "Direct Measurement of Resistance of Multiwalled Carbon Nanotubes Using Micro Four-Point Probes", Sensor Letters, 3, (4), 300-303.
- [50] Dappe .Y. J. (2006), et al., "Weak chemical interaction and van der waals forces between grapheme layers: A combined density functional and intermolecular perturbation theory approach", 74, (20).
- [51] Donaldson K., et al. (2006), "Carbon nanotubes : A review of their properties in relation to pulmonary toxicology and workplace safety", Toxicological Sciences, 92, (1), 18.

- [52] Dufort.L,Grediac.M, Surrel.Y.(2007), "Experimental Evidence of the Cross Section Warping in Short Composite Beams under three Point Bending". Composite structures, 2000 (in press).
- [53] Ebbesen T. W., Ajayan P. M. (1992), "*Nature(London)*".358,220-222.
- [54] Esumi et al. (1995), "Carbon", 34, 279-281.
- [55] Ebbesen T. W., et al. (1996), "*Electrical conductivity of individual carbon nanotubes*", Nature, **382**, (6586), 54-56.
- [56] Endo M., et al. (1997), "Stacking nature of graphene layers in carbon nanotubes and nanofibres", Journal of Physics and Chemistry of Solids, 58, (11), 1707-1712.
- [57] Endo M., et al. (2001), "Vapor-grown carbon fibers (VGCFs): Basic properties and their battery applications", Carbon, 39, (9), 1287-1297.
- [58] Esawi, A.M.K., Farag, M.M. (2007), "Carbon nanotube reinforced composites: Potential and current challenges", Mater.Design, 28, 2394–2401.
- [60] Fan C. F., et al. (1995), "Wetting of crystalline polymer surfaces: a molecular dynamics simulation", The Journal of Chemical Physics, 103, (20), 9.
- [61] Fields C. L., Pitts R. J., Mischler .D, Bingham C., Lewandowski A, Schulz D. L., Bekkedahl T. A., Jones K. M., Heben M. J., (1996) "Proc.Inc.Symp.on Solar Thermal Concentrating Technologies", 66-11.
- [62] Fu S.Y., et al. (1996), "Effects of fiber length and fiber orientation distributions on the tensile strength of short-fiber-reinforced polymers", Composites Science and Technology, 56, (10), 1179-1190.
- [63] Frackoviak E.et al. (1999), "Carbon ",37,61-69.
- [64] Fornes T. D., et al. (2003), "Modeling properties of nylon 6/clay nanocomposites using composite theories", Polymer, 44, (17), 4993-5013.
- [65] Fidelus, J.D., Wiesel, E., Gojny, F.H., Schulte, K., Wagner, H.D. (2005), "Thermomechanical properties of randomly oriented carbon/epoxy nanocomposites", Compos. Part A, 36, 1555–1561.
- [66] Fujii M., et al. (2005), "Measuring the thermal conductivity of a single carbon nanotube", Physical Review Letters, 95, (6).
- [67] Fornes T. D., et al. (2006), "Morphology and properties of melt-spun polycarbonate fibers containing single- and multi-wall carbon nanotubes", Polymer, 47, (5), 11.
- [68] Guo T., et al.(1995), "Catalytic growth of Single-Walled Nanotubes by laser vaporization", Chemical Physics Letters, 243, (1-2), 6.
- [69] Godovsky Y. K. (1992), "Thermophysical properties of polymers"
- [70] Griebel, M., Hamaekers, J. (2004), "Molecular dynamics simulations of the elastic moduli of polymer-carbon nanotube composites", Comput. Method. Appl. Mech. Eng., 193, 1773–1788.

Grujicic M., et al. (2004), "A computational analysis of the percolation threshold and
[71] the electrical conductivity of carbon nanotubes filled polymeric materials", Journal of Materials Science, 39, (14), 4441-4449.

- [72] Gao J., et al., (2005), "*Continuous spinning of a single-walled carbon nanotube-nylon composite fiber*", Journal of the American Chemical Society, **127**, (11), 8.
- [73] Gojny F. H., et al. (2005), "Influence of different carbon nanotubes on the mechanical properties of epoxy matrix composites : A comparative study", Composites Science and Technology, 65, (15-16), 14.
- [74] Gao.J, M. E.Itkis, A.Yu, E.Bekyarova, B.Zhao, R. C.Haddon. (2005), "Continuous Spinning of a Single-Walled Carbon Nanotube â Nylon Composite Fiber". Journal of the American Chemical Society, **127** (11), 3847-3854.
- [75] Gonnet P., et al. (2006), "Thermal conductivity of magnetically aligned carbon nanotube buckypapers and nanocomposites", Current Applied Physics, 6, (1), 119-122.
- [76] Gojny F. H., et al. (2006), "Evaluation and identification of electrical and thermal conduction mechanisms in carbon nanotube/epoxy composites", Polymer, 47, (6), 10.
- [77] Guo P., et al. (2007), "Fabrication and mechanical properties of well-dispersed multiwalled carbon nanotubes/epoxy composites", Composites Science and Technology, 67, (15-16), 7.
- [78] Girun N., et al. (2007), "Multi-Wall Carbon Nanotubes/Styrene Butadiene Rubber (SBR) Nanocomposite, Fullerenes", Nanotubes and Carbon Nanostructures, 15, (3), 207-214.
- [79] Halpin J. C., et al. (1976), "*The Halpin-Tsai equations: A review*", Polymer Engineering & Science, 16, (5), 344-352.
- [80] Hamada N., et al. (1992), "New one-dimensional conductors: graphitic microtubules", Physical Review Letters, 68, (10).
- [81] Hernadi K. et al. (1996), "Synthetic Metals", 77,31-34.
- [82] Hine P. J., et al.(2002), "Numerical simulation of the effects of volume fraction, aspect ratio and fibre length distribution on the elastic and thermoelastic properties of short fibre composites", Composites Science and Technology, , 62, (10.11), 1445-1453.
- [83] Huxtable S. T., et al. (2003), "Interfacial heat flow in carbon nanotube suspensions", Nature Materials, 2, (11), 731-734.
- [84] Hong S., et al. (2007), "*Nanotube Electronics: A flexible approach to mobility*", Nature Nanotechnology, **2**, (4), 207-208.
- [85] Hu, N., Fukunaga, H., Lu, C., Kameyama, M., Yan, B. (2005), "Prediction of elastic properties of carbon nanotube reinforced composites", P. Roy. Soc. A, 461, 1685–1710.
- [86] Han, Y., Elliot. J, (2007), "Molecular dynamics simulations of the elastic properties of polymer/carbon nanotube composites", Comp. Mater. Sci., **39**, 315–323.
- [87] Han J. H., et al. (2008), "Monitoring multiwalled carbon nanotube exposure in carbon nanotube research facility", Inhalation Toxicology, 20, (8), 741-9.
- [88] Hong W.T., et al. (2008), "Investigations on the thermal conductivity of composites reinforced with carbon nanotubes", Diamond and Related Materials, 17, (7.10), 1577-1581.
- [89] Han Z., et al. (2011), "Thermal conductivity of carbon nanotubes and their polymer nanocomposites": A review, Progress in Polymer Science, 36, (7), 914-944.
- [90] Jahangir E. (2011), "Phénomènes d'interaction sol-structure vis-à-vis de l'aléa retrait gonflement pour l'évaluation de la vulnérabilité des ouvrages"

- [91] Iijima S. (1991), "*Helical microtubules of graphitic carbon*", Nature, 354, (6348), 56-58.
- [92] Iijima S., et al. (1993), "Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter", Nature, 363, (6430), 603-605.
- [93] Issi J. P., et al. (1995), "Electronic properties of carbon nanotubes: Experimental results", Carbon, 33, (7), 941-948.
- [94] Iijima S., et al. (1996), "Structural flexibility of carbon nanotubes", The Journal of Chemical Physics, 104, (5), 2089-2092.
- [95] Ishida H., et al.(1998), "Very high thermal conductivity obtained by boron nitride-filled polybenzoxazine", Thermochimica Acta, **320**, (1.2), 177-186.
- [96] Journet .C,Bernier .P. ,(1998), "Appl.Phys.A",67,1-9.
- [97] Jia Z., et al. (1999), "Study on poly (methyl methacrylate)/carbon nanotube composites", Materials Science and Engineering A, 271, (1-2).
- [98] Jha, D.K., Kant, T., Singh, R.K. (2012), "Higher order shear and normal deformation theory for natural frequency of functionally graded rectangular plates", Nucl. Eng. Des. 250, 8–13.
- [99] Jha, D.K., Kant, T., Singh, R.K. (2013), "A critical review of recent research on functionally graded plates", Compos. Struct, 96, 833 849.
- [100] Kelly B. T. (1981), "*Physics of graphite*", Applied Science Publishers, London, 114, (1).
- [101] Kroto H. W., et al. (1985), "C60: Buckminsterfullerene", Nature, 318, (6042), 162-163.
- [102] Kasumov A. Y., et al. (1996), "*Electrical resistance of a single carbon nanotube*", EPL (Europhysics Letters), 34, (6), 429.
- [103] Kong J., et al. (2000), "Nanotube molecular wires as chemical sensors", Science, 2000, 287, (5453), 622-5.
- [104] Kearns J. C., et al. (2002), "Polypropylene fibers reinforced with carbon nanotubes", Journal of Applied Polymer Science, 86, (8).
- [105] Kim H. M., et al. (2004), "Electrical conductivity and electromagnetic interference shielding of multiwalled carbon nanotube composites containing Fe catalyst", Applied Physics Letters, 84, (4), 3.
- [106] Kymakis E., et al. (2006), "Electrical properties of single-wall carbon nanotubepolymer composite films", Journal of Applied Physics, 99, (8), 7.
- [107] Koo.J.H.(2006), "Polymer nanocomposites : Processing, characterization, and applications", Editeur : MC Graw Hill.
- [108] Kanagaraj S., et al. (2007), "Mechanical properties of high density polyethylene/carbon nanotube composites", Composites Science and Technology, 67, (15-16), 7.
- [109] Kordas K., et al. (2007), "*Chip cooling with integrated arbon anotube microfin architectures*", Applied Physics Letters, **90**, (12), 3.
- [110] Khan .U, K. Ryan, W. J. Blau and J. N. Coleman. (2007), "Composites Science and Technology", vol.67, Issues 15-16, pp. 3158-3167.

- [111] Kaci, A., Tounsi, A., Bakhti, K., Adda Bedia, E.A. (2012), "Nonlinear cylindrical bending of functionally graded carbon nanotube-reinforced composite plates", Steel and Composite Structures, 12(6), 491- 504.
- [112] Ke, L.L., Yang, J., Kitipornchai, S. (2013), "Dynamic stability of functionally graded carbon nanotube-reinforced composite beams", Mechanics of Advanced Materials and Structures, 20, 28–37.
- [113] Kordas K., et al. (2007), " *Chip cooling with integrated carbon nanotube microfin architectures*", Applied Physics Letters, **90**, (12), 3.
- [114] Levinson. M.(1980), "An accurate simple theory of the statics and dynamics of elastic plates". Mechanics Research Communication, Volume 7, pages: 343-350.
- [115] Lu J. P. (1997), "Elastic Properties of Carbon Nanotubes and Nanoropes", Physical Review Letters, **79**, (7), 1297-1300.
- [116] Laplace D., Bernier P., Maser W. M., Flamand G., Guillard T., Loiseau A., (1998) "Carbon ", 36,685-688.
- [117] Lourie O., et al. (1998), "Buckling and Collapse of Embedded Carbon Nanotubes", Physical Review Letters, 81, (8), 1638-1641.
- [118] Laurent .Ch, Flahaut.E, Peigney.A, Rousset.A, (1998) "New J. Chem. ", 1229-1237.
- [119] Lakshami B. B. et al, (1998), "Nature(London) ",393,346-349.
- [120] Liu C., et al. (1999), "Hydrogen storage in single-walled carbon nanotubes at room temperature", Science, 286, (5442), 1127-9.
- [121] Liew, K.M., Yang, J., Kitipornchai, S. (2003), "Postbuckling of piezoelectric FGM plates subject to thermo-electro-mechanical loading", Int. J. Solid Strut., 40, 3869–3892.
- [122] Li W., et al. (2002), "Carbon nanotubes as support for cathode catalyst of a direct methanol fuel cell, Carbon", 40, (5), 791-794.
- [123] Lefebvre J., et al. (2003), "Bright band gap photoluminescence from unprocessed singlewalled carbon nanotubes", Physical Review Letters, 90, (21).
- [124] Landi B. J., et al.(2005), "CdSe quantum dot-single wall carbon nanotube complexes for polymeric solar cells", Solar Energy Materials and Solar Cells, 87, (1.4), 733-746.
- [125] Ljungberg N., et al. (2005), "New nanocomposite materials reinforced with cellulose whiskers in atactic polypropylene: effect of surface and dispersion characteristics", Biomacromolecules, 6, (5), 2732-9.
- [126] Li J., et al.(2007), "Correlations between Percolation Threshold, Dispersion State, and Aspect Ratio of Carbon Nanotubes", Advanced Functional Materials, , 17, (16), 3207-3215.
- [127] Li J., et al. (2007), "Percolation threshold of conducting polymer composites containing 3D randomly distributed graphite nanoplatelets", Composites Science and Technology, 67, (10), 2114-2120.
- [128] Lee .S. H , M. W. Kim, S. H. Kim and J. R. Youn, (2008), "European Polymer Journal", vol. 44, pp.1620–1630.
- [129] Li, X.F., Wang, B.L., Han, J.C. (2010), "A higher-order theory for static and dynamic analyses of functionally graded beams", Arch Appl Mech, 80(10), 1197–1212.

- [130] Lu W., et al. (2010), "A three-dimensional model of electrical percolation thresholds in carbon nanotube-based composites", Applied Physics Letters, 96, (22).
- [131] March .J. (1985), "Advanced Organic Chemistry : Reactions, Mechanisms, and Structure: Wiley", 1346 p.
- [132] Murthy. M.V.V. (1981), "An Improved Transverse Shear Deformation Theory for Laminated Anisotropic Plate". Rapport technique, NASA.
- [133] Munson MCGEE S. H. (1991), "Estimation of the critical concentration in an anisotropic percolation network", Physical Review B, 43, (4), 3331-3336.
- [134] Mintmire J. W., et al. (1992), "Are fullerene tubules metallic?, Physical Review Letters, 68, (5), 631-634.
- [135] Miwa M., et al. (1994), "Effects of fibre length on tensile strength of carbon/glass fibre hybrid composites", Journal of Materials Science, 29, (4), 973-977.
- [136] Mchale G., et al.(1997), "*Wetting of a High-Energy Fiber Surface*", Journal of Colloid and Interface Science, 186, (2), 453-461.
- [137] Morishita K. ,Takarada T., "Carbon" 35,977-981.
- [138] Martel R., et al.(1998), "Single- and multi-wall carbon nanotube field-effect transistors", Applied Physics Letters, 73, (17), 2447-2449.
- [139] Maiti P., et al. (2002), "New Polylactide/Layered Silicate Nanocomposites: Role of Organoclays", Chemistry of Materials, 14, (11), 4654-4661.
- [140] Marcoux P. (2002), "Réactivité et manipulation de nanotubes de carbone monocouches : fonctionnalisation de surface par greffage covalent et mise en œuvre comme agent structurant", Chimie du Solide et Inorganique Moléculaire, Ecole doctorale d'Angers, 253 p.
- [141] Mamunya Y. P., et al. (2002), "Electrical and thermal conductivity of polymers filled with metal powders", European Polymer Journal, 38, (9), 1887-1897.
- [142] Meincke O., et al. (2004), "Mechanical properties and electrical conductivity of carbon-nanotube filled polyamide-6 and its blends with acrylonitrile/butadiene/styrene", Polymer, 45, (3),10.
- [143] Martin C. A., et al. (2004), "Formation of percolating networks in multi-wall carbonnanotube-epoxy composites", Composites Science and Technology, (15), 8.
- [145] Miaudet P., et al. (2007), "Thermo-electrical properties of PVA.nanotube composite fibers", Polymer, 48, (14), 4068-4074.
- [146] Monteiller C., et al.(2007), "The pro-inflammatory effects of low-toxicity low-solubility particles, nanoparticles and fine particles, on epithelial cells in vitro: the role of surface area", Occupational Environmental Medicine, 64, (9), 609-15.
- [147] Maxime P.,(2013), "Influence de l'état de dispersion de nanotubes de carbone sur leur relargage et aérosolisation lors de la sollicitation tribologique de nanocomposites MWNT/Polymère".
- [148] Nielsen L. E., et al. (1981), "Mechanical Properties of Polymers Composites". Dekker M., p.
- [149] Nikolaev P., Thess A., Rinzler A. G., Colbert D. T., Smalley R. E. (1997), "Chem."Phys.Lett. ".266,422-426.

- [150] Neimark A. V. (1999), "Thermodynamic equilibrium and stability of liquid films and droplets on fibers", Journal of Adhesion Science and Technology, 13, (10), 1137-1154.
- [151] Nakayama Y., et al. (2001), "Field-emission device with carbon nanotubes for a flat panel display", Synthetic Metals, 117, (1.3), 207-210.
- [152] Nuriel S., et al. (2005), "Direct measurement of multiwall nanotube surface tension", Chemical Physics Letters, 404, (4-6), 4.
- [153] Oberlin A., Endo M., Koyama T.(1976), "J. Crystal Growth ",32,335-349.
- [154] Owens D. K., et al. (1969), "*Estimation of the surface free energy of polymers*", Journal of Applied Polymer Science, **13**, (8), 1741-1747.
- [155] Osawa E. (1970), "Superaromaticity, Kagatu", 25, (9), 854-863.
- [156] Odom T. W., et al. (1998), "Atomic structure and electronic properties of single-walled carbon nanotubes", Nature, 391, (6662), 62-64.
- [157] Orefice R. L., et al. (2001), "Effect of particle morphology on the mechanical and thermo-mechanical behavior of polymer composites", Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences, 23, 1-8.
- [158] Odegard, G.M., Gates, T.S., Wise, K.E., Park, C., Siochi, E.J. (2003), "Constitutive 87 odeling of nanotube-reinforced polymer composites", Compos. Sci. Technol., 63, 1671–1687.
- [159] Ounaies Z., et al. (2003), "Electrical properties of single wall carbon nanotube reinforced polyimide composites", Composites Science and Technology, 63, (11), 1637-1646.
- [160] Ogasawara T., et al. (2004), "Characterization of multi-walled carbon nanotube/phenylethynyl terminated polyimide composites", Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 35, (1), 8.
- [161] Ould Larbi, L, Kaci, A., Houari, M.S.A., Tounsi, A. (2013), "An efficient shear deformation beam theory based on neutral surface position for bending and free vibration of functionally graded beams", Mechanics Based Design of Structures and Machines, 41, 421–433.
- [162] Pasternak PL. (1954), "On a new method of analysis of an elastic foundation by means of two foundation constants". Cosudarstrennoe Izdatelstvo Literaturi
- [163] Paiva M. C., et al. (2004), "Mechanical and morphological characterization of polymer-carbon nanocomposites from functionalized carbon nanotubes", Carbon, 42, (14), 6.
- [164] Palkovits.R, H. Althues, A. Rumplecker, B. Tesche, A. Dreier, U. Holle, G. Fink, CH Cheng, DF Shantz, and S. Kaskel. (2005), "Polymerization of W/O microemulsions for the preparation of transparent SiO2/PMMA nanocomposites". Langmuir, 21(13):6048– 6053.
- [165] Pegel S., et al. (2008), "Dispersion, agglomeration, and network formation of multiwalled carbon nanotubes in polycarbonate melts", Polymer, 49, (4), 11.
- [166] Potschke P., et al. (2008), "A Novel Strategy to Incorporate Carbon Nanotubes into *Thermoplastic Matrices*", Macromolecular Rapid Communications, **29**, (3), 244-251.

- [167] Prashantha K., et al. (2008), "Multi-walled carbon nanotube filled polypropylene nanocomposites based on masterbach route: Improvement of dispersion and mechanical properties through PP-g-MA addition", Express Polymer Letters, , 2, (10), 735-745.
- [168] Penu .C. (2008), "Nanocomposites à matrice polyamide 6 ou polystyrène et à renforts de nanotubes du carbon ".
- [169] Ruschau G. R., et al. (1992), "Resistivities of conductive composites", Applied Physics Letters, 72, (3).
- [170] Rodriguez N. M. (1993), "J.Mater. Res.", 8, 12, 3233,3250.
- [171] Rodriguez N. M., Kim M. S., Baker R. T. K. (1994), "J.Phys. Chem.", 98, 13108, 13111.
- [172] Ray, M.C., Batra, R.C. (2007), "A single-walled carbon nanotube reinforced 1-3 piezoelectric composite for active control of smart structures", Smart Mater. Struct., 16, 1936–1947.
- [173] Schutzenberger P., Schutzenberger L.,C.R (1890), "C. R. Séances Acad. Sci. ",(Paris),111,774.
- [174] Stanton M. F., et al. (1978), "The carcinogenicity of fibrous mineral".
- [175] Seraphin S., Zhou D.(1994), "Appl. Phys. Lett. ",64,2087-2089
- [176] Schueler R., et al. (1997), "Agglomeration and electrical percolation behavior of carbon black dispersed in epoxy resin", Journal of Applied Polymer Science, 63, (13), 1741-1746.
- [177] Sun X., et al. (1998), "Broadband optical limiting with multiwalled carbon nanotubes", Applied Physics Letters, 73, (25), 3632-3634.
- [178] Salvetat J. P., et al. (1999), "Elastic Modulus of Ordered and Disordered Multiwalled Carbon Nanotubes", Advanced Materials, 11, (2), 161-165.
- [179] Safadi B., et al.(2002), "Multiwalled carbon nanotube polymer composites: Synthesis and characterization of thin films", Journal of Applied Polymer Science, 84, (14).
- [180] Sandler J. K. W., et al. (2003), "Ultra-low electrical percolation threshold in carbonnanotube-epoxy composites", Polymer, 44, (19), 7.
- [181] Small J. P., et al. (2003), "Mesoscopic thermal and thermoelectric measurements of individual carbon nanotubes", Solid State Communications, (2), 6.
- [182] Siochi E. J., et al. (2004), "Melt processing of SWCNT-polyimide nanocomposite fibers", Composites Part B Engineering, 35, (5), 8.
- [183] Song Y. S., et al. (2005), "Influence of dispersion states of carbon nanotubes on physical properties of epoxy nanocomposites", Carbon, 43, (7), 8.
- [184] Suhr J., et al. (2006), "*Temperature-activated interfacial friction damping in carbon nanotube polymer composites*", Nano Letters, 6, (2), 219-23.
- [185] Smart S. K., et al. (2006), *"The biocompatibility of carbon nanotubes"*, Carbon, 44, (6), 1034-1047.
- [186] Sun L., et al. (2008), "Mechanical properties of surface-functionalized SWCNT/epoxy composites", Carbon, 46, 328-328.

- [187] Shahrjerdi, A., Mustapha, F., Bayat, M., Majid, D.L.A. (2011), "Free vibration analysis of solar functionally graded plates with temperature-dependent material properties using second order shear deformation theory", Journal of Mechanical Science and Technology, 25 (9), 2195 2209.
- [188] Swaminathan, K., Naveenkumar, D.T. (2014), "Higher order refined computational models for the stability analysis of FGM plates: Analytical solutions", European Journal of Mechanics A/Solids, 47, 349 361.
- [189] S.P.Timoshenko et J.M.Gere,(1972), "Mechanicsof Materials". New York: D.VanNostrand Company.
- [190] Tibbetts G. G. (1984), "J. Cristal Growth ",66,632-638.
- [191] Treacy M. M. J., et al. (1996), "Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes", Nature, **381**, (6584).
- [192] Thess A. et al. (1996), *"Science"*,273,483-487.
- [193] Tans S. J., et al. (1997), "Individual single-wall carbon nanotubes as quantum wires", Nature, 386, (6624), 474-477.
- [194] Tans S. J., et al. (1998), "Room-temperature transistor based on a single carbon nanotube", Nature, 393, (6680), 49-52.
- [195] Thostenson, E.T., Ren, Z.F., Chou, T.W. (2001), "Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: A review", Compos. Sci. Technol., 61, 1899–1912.
- [196] Thostenson, E.T., Chou, T.W. (2003), "On the elastic properties of carbon nanotubebased composites: Modelling and characterization", J. Phys. A–Appl. Phys., 36, 573– 582.
- [197] Teo K. B. K., et al. (2005), "Microwave devices: Carbon nanotubes as cold cathodes", Nature, 437, (7061), 968-968.
- [198] Tibbetts G. G., et al.(2007), "*A review of the fabrication and properties of vaporgrown carbon nanofiber/polymer composites*", Composites Science and Technology, 67, (7.8), 1709-1718.
- [199] Tai N.H., et al. (2008), "Experimental study and theoretical analysis on the mechanical properties of SWNTs/phenolic composites", Composites Part B: Engineering, 39, (6), 926-932.
- [200] Tu H., et al. (2009), "*Thermal conductive PS/graphite composites*", Polymers for Advanced Technologies, 20, (1), 21-27.
- [201] Talha, M., Singh, B.N. (2010), "Static response and free vibration analysis of FGM plates using higher order shear deformation theory", Appl. Math. Model., 34(12), 3991–4011.
- [202] Vivien L., et al. (1999), "Single-wall carbon nanotubes for optical limiting", Chemical Physics Letters,, 307, (5.6), 317-319.
- [203] Vigolo B., et al.,(2005), "An experimental approach to the percolation of sticky nanotubes", , 309, (5736), 4.
- [204] Veedu V. P., et al. (2006), "Multifunctional composites using reinforced laminae with carbon-nanotube forests", Nature Materials, 5, (6), 457-62.

- [205] Vodenitcharova, T., Zhang, L.C. (2006), "Bending and local buckling of a nanocomposite beam reinforced by a single-walled carbon nanotube", Int. J. Solids Struct. 43, 3006–3024.
- [206] Winkler E. (1867), " Die Lehre Von Elasticitaet Und Festigkeit". 1st Edition, H. Dominicus, Prague.
- [207] Wong E. W., et al. (1997), "Nanobeam mechanics : Elasticity, strength, and toughness of nanorods and nanotubes", Science, 277, (5334).
- [208] Wagner H. D., et al. (1998), "Stress-induced fragmentation of multiwall carbon nanotubes in a polymer matrix", Applied Physics Letters, 72, (2), 188-190.
- [209] Wilder J. W. G., et al.(1998), "*Electronic structure of atomically resolved carbon nanotubes*", Nature, 391, (6662), 59-62.
- [210] Walters D. A., et al. (1999), "Elastic Strain Of Freely Suspended Single-Wall Carbon Nanotube Ropes", Applied Physics Letters, 74, (25), 3.
- [211] Wong Y. W., et al. (2001), "Electrical and thermal properties of composite of liquid crystalline polymer filled with carbon black", Journal of Applied Polymer Science, 82, (6), 1549-1555.
- [212] Wei B. Q., et al.(2001), "*Reliability and current carrying capacity of carbon nanotubes*", Applied Physics Letters, **79**, (8), 1172-1174.
- [213] Werder T.(2001), " Molecular Dynamics Simulation of Contact Angles of Water Droplets in Carbon Nanotubes", Nano Letters, 1, (12), 697-702.
- [214] White C. T., et al. (2001), "Quantum electronics: Nanotubes go ballistic", Nature, 411.
- [215] Wautelet .M et coll.(2003), "Les nanotechnologies", Edition Dunod, Paris.
- [216] Wang J., et al. (2003), "Carbon nanotube/Teflon composite electrochemical sensors and biosensors", Analytical Chemistry, 75, (9), 5.
- [217] Wuite, J., Adali, S. (2005), "Deflection and stress behaviour of nanocomposite reinforced beams using a multiscale analysis", Compos. Struct. 71, 388–396.
- [218] Wei.C.Y. (2006), "Applied Physics Letters", 88 (9).
- [219] Xu, Y.S., Ray, G., Abdel-Magid, B. (2006), "Thermal behavior of single walled carbon nanotube polymer-matrix composites", Compos. Part A, 37, 114–121.
- [220] Xu M., et al. (2006), "Synthesis and properties of novel polyurethane-urea/multiwalled carbon nanotube composites", Macromolecules, **39**, (10), 6.
- [221] Yao N. et al. (1998), "J.Mater.Res.", 13,2432-2437.
- [222] Yu M. F., et al. (2000), "Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load", Science, 287, (5453).
- [223] Yakobson B., et al. (2001), "Mechanical Properties of Carbon Nanotubes", Topics Applied Physics, 80, 287-327.
- [224] Yesilce, Y, Catal, S. (2009), "Free vibration of axially loaded Reddy–Bickford beam on elastic soil using the differential transform method", Struct Eng Mech, 31(4), 453–476.
- [225] Yesilce, Y. (2010), "Effect of axial force on the free vibration of Reddy–Bickford multispan beam carrying multiple spring-mass systems", J Vib Control, 16(1), 11–32.

- [226] Yas, M.H., Samadi, N. (2012), "Free vibrations and buckling analysis of carbon nanotube-reinforced composite Timoshenko beams on elastic foundation", International Journal of Pressure Vessels and Piping, 98, 119 – 128.
- [227] Yaghoobi, H., Fereidoon, A. (2014), "Mechanical and thermal buckling analysis of functionally graded plates resting on elastic foundations: An assessment of a simple refined nth-order shear deformation theory", Composites: Part B, 62, 54–64.
- [228] Yaghoobi, H., Valipour, M.S., Fereidoon, A., Khoshnevisrad, P. (2014), "Analytical study on post-buckling and nonlinear free vibration analysis of FG beams resting on nonlinear elastic foundation under thermo-mechanical loading using VIM" Steel and Composite Structures, 17(5), 753–776.
- [229] Zhong H., et al. (2006), "Interfacial thermal resistance between carbon nanotubes: Molecular dynamics simulations and analytical thermal modeling", Physical Review B, 74, (12), 31.
- [230] Zhu, R., Pan, E., Roy, A.K. (2007), "Molecular dynamics study of the stress-strain behavior of carbon-nanotube reinforced Epon 862 composites", Mater. Sci. Eng. A., 447, 51–57.
- [231] Zhou Y. X., et al. (2007), "Improvement in electrical, thermal and mechanical properties of epoxy by filling carbon nanotube", Express Polymer Letters, 2, (1), 40-48.
- [232] Zhu Y.-F., et al. (2009), "Alignment of multiwalled carbon nanotubes in bulk epoxy composites via electric field", Journal of Applied Physics, 105, (5), 054319.
- [233] Zidi, M., Tounsi, A., Houari, M.S.A., Adda Bedia, E.A., Anwar Bég, O. (2014), "Bending analysis of FGM plates under hygro-thermo-mechanical loading using a four variable refined plate theory", Aerospace Science and Technology, **34**, 24–34.