

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHESCIENTIFIQUE  
UNIVERSITE DE DJILLALI LIABES – SIDI BEL ABBES



Faculté Des Sciences Exactes  
Département des Matériaux et Développement Durable  
Laboratoire de Modélisation et de Simulation Multi-Echelles

## THESE DE DOCTORAT

Filière: Physique

Spécialité: Physique Energétique et Sciences des Matériaux

*Présentée par :*

**MEDANI Mohammed**

Sujet de thèse:

**Etude Statique et Dynamique des Structures  
en Polymère à Base de Nanotubes de Carbone**

*Soutenu le 16/06/2022 devant le Jury composé de :*

<b>BENZAIR Abdennour</b>	Pr.	Univ. Djillali Liabes SBA	Président
<b>ZIDOUR Mohamed</b>	Pr.	Univ. Ibn Khaldoun de Tiaret	Directeur de Thèse
<b>HEIRECHE Houari</b>	Pr.	Univ. Djillali Liabes SBA	Co-encadreur
<b>BOUMIA Lakhdar</b>		MCA Univ.de Tissemsilt	Examineur

Année Universitaire  
2021/2022

## *Dédicaces*

*Je dédie cet humble travail avec grand amour, Sincérité et fierté :*

*A la mémoire de mon père, rien au monde ne vaut les efforts fournis jour et nuit pour mon éducation et mon bien être, ce travail est le fruit de vos sacrifices que vous avez consentis pour moi.*

*A ma très chère mère, source de tendresse, de noblesse et d'affection, le symbole de la bonté par excellence, l'exemple du dévouement qui n'a pas cessé de m'encourager et de prier pour moi.*

*A ma très chère femme, mon âme sœur et la lumière de mon chemin. Ma vie à tes cotés est remplie de bonheur. Tes sacrifices, ton soutien moral et matériel, ton profond attachement m'ont permis de réussir mes études et que ce travail soit témoignage de ma reconnaissance et de mon amour sincère et fidèle.*

*A et mes petites filles Nourane, Ihcène et Mirale ainsi que mon chouchou Yacine. A mes frères et mes sœurs, à mes beaux-frères et mes belles sœurs, en témoignage de la fraternité, avec mes souhaits de bonheur de santé et de succès.*

*A Mon très cher oncle Mr Medani Mahammed qui m'est le père, les mots ne suffisent guère pour exprimer l'attachement, l'amour et l'affection que je porte pour vous. Mon ange gardien et mon fidèle accompagnant dans les moments les plus délicats de cette vie mystérieuse.*

*Je vous dédie ce travail avec tous mes vœux de bonheur et de santé.*

*A tous les membres de ma famille.*

*A tous mes amis, et spécialement Madjid, Ameer, Naim, khaled, Hamza et Miloudi.*

*A tous mes chers professeurs et à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la concrétisation de ce travail.*

***MEDANI Mohammed***

## Remerciements

*Mes sincères et profonds remerciements vont à mon Directeur de thèse Monsieur **ZIDOUR Mohamed**, pour son aide précieuse, ses conseils et ses orientations qui ont été bénéfique pour la réalisation de cette thèse et pour toutes les heures qu'il a consacrées à diriger ce travail de recherche scientifique, j'aimerais également lui dire à quel point j'ai apprécié sa grande disponibilité et son respect sans faille.*

*Je tiens à remercier sincèrement mon Co-Directeur de thèse et mon Directeur du Laboratoire de Modélisation et de Simulation Multi-Echelles Monsieur le Professeur **HEIRECHE Houari**, pour la confiance et l'attention qu'il m'a accordé, pour toute son aide, ses conseils et sa disponibilité tout au long de ce travail de thèse.*

*Je tiens également, à remercier Monsieur le Professeur **BENZAIR Abdennour** de l'Université Djillali Liabes de SIDI BELABBES de m'avoir fait l'honneur de présider le jury de cette thèse de doctorat.*

*Mes remerciements aussi s'adressent au membre de jury le Professeur **BOUMIA Lakhdar** de l'Université de Tissemsilt en qualité d'examineur de m'avoir fait l'honneur d'examiner ce modeste travail scientifique et d'apporter ses réflexions et ses critiques.*

*J'exprime également toute ma reconnaissance à l'égard de Monsieur le Professeur **TOUNSI Abdelwahed**, pour m'avoir accueilli au sein de son Laboratoire, son suivi et ses conseils avisés qui ont facilité l'aboutissement de ce travail. Je salue en lui ses qualités humaines et scientifiques. Qu'il trouve ici le témoignage de ma profonde gratitude et je lui exprime ma plus sincère reconnaissance.*

*Mes vifs remerciements s'adressent particulièrement au Professeur **LOUNIS Mourad**, pour son aide précieuse qu'il m'a apporté, pour sa patience, ses encouragements et sa compétence scientifique qui m'ont beaucoup appris le long de mon parcours universitaire.*

### *Résumé*

Cette thèse de doctorat traite le comportement statique et dynamique d'une plaque sandwich poreuse en polymère, renforcée par des nanotubes de carbone à gradient fonctionnel (FG-CNT). Le modèle de plaque nanocomposite utilisé est celui basé sur la théorie de la déformation par cisaillement du premier ordre (FSDT). Deux types de plaques sandwich poreuses ont été étudiées, La première est composée de deux feuilles de faces renforcées et une feuille à noyau homogène et la seconde plaque est composée de deux feuilles de faces homogènes et une feuille à noyau renforcé. Les distributions des nanotubes de carbone de type simple paroi à gradient fonctionnel (FG-CNT) et uniforme (UD-CNT) dans les différentes feuilles des plaques en sandwich sont considérées alignées uniaxialement. Les équations utilisées sont issues du principe de Hamilton. La solution de flexion et de vibration pour chaque type de plaque poreuse est déterminée. Les dérivations mathématiques détaillées sont fournies et les solutions sont comparées à celles trouvées dans la littérature. L'effet des différents paramètres des plaques poreuses de type sandwich renforcées, tels que le rapport géométrique, la fraction volumique, les types de renforcement, le nombre de modes et l'épaisseur de la plaque sur le analyse de flexion et de vibration, est étudié et discuté. Sur la question de la porosité, cette étude a montré qu'il y a une grande influence de la porosité sur le comportement statique et sur les vibrations des plaques sandwich poreuses.

Mots-clés : Nanotubes ; FG-CNT ; Flexion ; déformation par cisaillement ; nanocomposite ; porosités ; sandwich.

## *Abstract*

This thesis studies the static and dynamic behavior of Functionally Graded Carbon Nanotubes (FG-CNT)-reinforced porous sandwich (PMPV) polymer plate. The model of nanocomposite plate is investigated within the first order shear deformation theory (FSDT). Two types of porous sandwich plates are supposed (sandwich with face sheets reinforced / homogeneous core and sandwich with homogeneous face sheets / reinforced core). Functionally graded Carbon Nanotubes (FG-CNT) and uniformly Carbon Nanotubes (UD-CNT) distributions of face sheets or core porous plates with uniaxially aligned single-walled carbon nanotubes are considered. The governing equations are derived by using Hamilton's principle. The solution for bending and vibration of such type's porous plates are obtained. The detailed mathematical derivations are provided and the solutions are compared to some cases in the literature. The effect of the several parameters of reinforced sandwich porous plates such as aspect ratios, volume fraction, types of reinforcement, number of modes and thickness of plate on the bending and vibration analyses are studied and discussed. On the question of porosity, this study found that there is a great influence of the porosity on the static and vibration of porous sandwich plate.

**Keywords:** Nanotubes; FG-CNTRC; Bending; shear deformation; nanocomposite; porosities; sandwich.

## ملخص

تتناول أطروحة الدكتوراه هذه دراسة السلوك الثابت والديناميكي للوحة سندويش البوليمر المسامية المقواة بأنابيب كربونية نانومترية متدرجة وظيفياً ( $FG-CNT$ ). تمت دراسة نموذج لوحة النانو المركب في إطار نظرية تشوه القص من الدرجة الأولى ( $FSDT$ ). يُفترض نوعان من ألواح الساندويتش المسامية (سندويش بألواح وجه مقواة / قلب متجانس و سندويش بألواح وجه متجانسة / لب مقوى). يتم النظر في توزيعات الأنابيب النانوية الكربونية المتدرجة وظيفياً ( $FG-CNT$ ) والأنابيب النانوية الكربونية المتدرجة بانتظام ( $UD-CNT$ ) لطبقات الواح السندويش المسامية باعتبار أنابيب التقوية النانوية الكربونية أحادية موزعة باستقامة على محور أحادي. المعادلات الأساسية مشتقة باستخدام مبدأ هاملتون. يتم الحصول على الحلول لانحناء واهتزاز الصفائح المسامية من هذا النوع. يتم تقديم اشتقاق رياضية مفصلة ومقارنة الحلول مع بعض الحالات في الأدبيات. تأثير المعاملات المختلفة للألواح المسامية من نوع السندويش المقوى، مثل نسب العرض إلى الارتفاع، وكسر الحجم، وأنواع التعزيز، وعدد الأنماط، وسمك اللوحة على تحليلات الانحناء والاهتزاز، تمت دراستها ومناقشتها. فيما يتعلق بمسألة المسامية، أوضحت هذه الدراسة أن هناك تأثيراً كبيراً لتباينها على السلوك الثابت واهتزازات الألواح سندويش المسامية.

الكلمات المفتاحية: الأنابيب النانوية؛ انحناء؛ تشوه القص؛ مركب نانوي؛ المسامية. ساندويش

*Table des matières*

Dédicaces  
Remerciements  
Abstract  
Résumé  
ملخص  
Table des matières  
Liste des figures  
Liste des tableaux  
Liste des notations  
INTRODUCTION GENERALE ..... 1  
CHAPITRE I : Généralités sur les nanotubes de carbone.....  
    1.1 Introduction..... 5  
    1.2 Description physique du carbone ..... 5  
    1.3 Les formes traditionnelles du carbone ..... 5  
        1.3.1 Le graphite ..... 6  
        1.3.2 Le diamant ..... 7  
        1.3.3 Les carbones "non organisés" ..... 8  
    1.4 Les nouvelles formes du carbone ..... 8  
        1.4.1 Le Fullerènes..... 8  
        1.4.2 Du (C 60) aux nanotubes monocouches ..... 9  
        1.4.3 Les nanotubes multi feuilles (ou multi parois)..... 12  
        1.4.4 Les nanotubes mono feuillet (ou mono paroi) ..... 13  
    1.5 Synthèse des nanotubes..... 14  
        1.5.1 Méthode de l'arc électrique ..... 15  
        1.5.2 Méthode d'ablation laser ..... 16  
        1.5.3 Méthode de dépôt chimique en phase vapeur..... 18  
        1.5.4 Décomposition catalytique (HiPCO) ..... 21  
    1.6 Purification des nanotubes ..... 21  
        1.6.1 Les méthodes chimiques ..... 22  
        1.6.2 Méthodes physique de purification des échantillons de nanotubes ..... 22  
        1.6.3 Ouverture des nanotubes..... 23  
    1.7 Propriétés des nanotubes de carbone ..... 24  
        1.7.1 Propriétés mécaniques ..... 24  
        1.7.2 Propriétés thermiques ..... 25  
        1.7.3 Propriétés optiques ..... 25

# Table des matières

I.7.4 Propriétés de capillarité .....	26
I.7.5 Propriétés électroniques .....	27
I.8 Défauts des nanotubes de carbone .....	28
I.9 Applications des nanotubes de carbone.....	30
I.9.1 Pointes AFM .....	31
I.9.2 Fibres à base de (NTC) .....	32
I.10 Risques et préventions .....	33
I.11 Production mondiale des (NTC's) .....	34
I.12 Conclusion .....	35
CHAPITRE II Les nanocomposites (polymère-nanotubes de carbone)	
II.1 Introduction.....	37
II.2 Généralités sur les polymères .....	37
II.2.1 Définition des polymères.....	38
II.2.2 Différentes classes de polymères .....	39
II.3 Du microcomposite au nanocomposite.....	42
II.4 Les nanocomposites à matrice polymère .....	43
II.4.1 Les renforts dans les nanocomposites.....	44
II.4.2 Effet de taille sur l'interface renfort/matrice .....	47
II.5. Classifications des nanocomposites selon type de matrice .....	49
II.5.1 Composites à matrice organique .....	49
II.5.2 Composites à matrices thermoplastiques .....	49
II.5.3 Composites à matrices thermodurcissables .....	49
II.6. Propriétés, applications, comportement et performances des nano- composites polymères ...	50
II.6.1 Propriétés rhéologiques .....	51
II.6.2 Performancemécanique et physico-chimique .....	51
II.6.3 Performance mécanique, physico-chimique et thermique (transitions de phase) .....	52
II.7 Méthodes de synthèse des composites de polymère/nanotubes de carbone .....	52
II.7.1 Mélange de solution .....	52
II.7.2 Mélange de fonte .....	53
II.7.3 Polymérisation in situ .....	53
II.7.4 Méthodes novatrices.....	54
II.8. Dispersion des renforts .....	55
II.8.1 Interface et /ou interphase renfort/matrice.....	56
II.8.2 Granularité des renforts .....	57



# Table des matières

II.8.3 Procédés de mise en œuvre /forme .....	58
II.9 Conclusion .....	60
CHAPITRE III : La porosité et ses effets sur les matériaux FG-CNT .....	
III.1 Introduction.....	64
III.2 Définition de la porosité .....	64
III.3 Quantification de la porosité.....	64
III.3.1 Porosimétrie par intrusion d'eau.....	66
III.3.2 Porosimétrie par intrusion de mercure .....	66
III.3.3 Stéréologie .....	67
III.3.4 La microtomographie .....	67
III.3.5 Diffusion de rayonnement.....	67
III.3.6 Les ultrasons.....	68
III.3.7 Pycnomètre .....	69
III.3.8 La dégradation chimique .....	69
III.3.9 Adsorption de gaz.....	70
III.3.10 La thermoporosimétrie.....	70
III.3.11 La microscopie électronique en transmission (MET) .....	71
III.3.12 La tomographie électronique .....	72
III.4 Etude des causes possibles d'apparition de la porosité.....	72
III.4.1 Les causes mécaniques.....	72
III.4.2 Les causes thermodynamiques.....	73
III.5 L'effet de la porosité sur les propriétés mécaniques des matériaux .....	74
III.5.1 La Porosité et le module d'élasticité longitudinale (module de Young/porosité) .....	75
III.5.2 Porosité et le module de cisaillement (le module de cisaillement /porosité).....	76
III.5.3 Porosité et le coefficient de Poisson $\nu$ (le coefficient de Poisson $\nu$ /porosité) .....	77
III.6 Les matériaux sandwichs .....	78
III.6.1 Les éléments constitutants des structures sandwichs.....	79
III.6.1.1 Les faces de la plaque sandwich – les peaux .....	79
III.6.1.2 Cœur de la plaque sandwich - L'âme.....	79
III.6.2 L'interface entre les couches du sandwich (l'adhésif) .....	80
III.6.3 Domaine d'application des matériaux sandwichs .....	80
III.7 Conclusion .....	81
CHAPITRE IV : Les théories de déformation des plaques.....	
IV.1 Introduction .....	83

# Table des matières

IV.2 Définition d'une plaque.....	83
IV.3 Théories de déformation des plaques .....	84
IV.3.1 Théorie classique des plaques minces (CPT) .....	84
IV.3.2 Théorie de déformation en cisaillement du premier ordre (FSDT).....	85
IV.3.3 Théories de déformation en cisaillement d'ordre supérieur (HSDT) .....	86
IV.4 Cas des plaques sandwich poreuse renforcée par les nanotubes de carbone CNT .....	88
IV.4.1 Problème de flambement thermique de plaques sandwich .....	89
IV.4.2 L'Effet de l'étirement de l'épaisseur et de la porosité sur la réponse mécanique des poutres et des plaques .....	91
IV.4.3 L'effet de la faible liaison inter faciale entre les renforcements et la matrice .....	93
IV.5 Conclusion.....	95
CHAPITRE V : Développement mathématique .....	
V.1. Introduction .....	98
V.2. Configuration géométrique et propriétés matérielles de la plaque poreuse sandwich renforcée .....	98
V.3. Formulation Théorique .....	101
V.4. Conclusion.....	106
CHAPITRE VI : Résultats numériques et discussions .....	107
VI.1 Introduction.....	108
VI.2 Résultats numériques et discussions .....	108
VI.2.1 Tests de convergence.....	109
VI.2.2 Comportement statique .....	111
VI.2.2.1 Détermination de la déflexion d'une plaque sandwich non poreuse.....	111
VI.2.2.2 Effet de la porosité sur la déflexion d'une plaque sandwich.....	113
VI.2.2.3 Effet de la géométrie sur la déflexion d'une plaque sandwich.....	115
VI.2.3 Effet de la charge sur la déflexion d'une plaque sandwich.....	117
VI.2.4 Effet de la combinaison d'épaisseurs sur la déflexion d'une plaque sandwich.....	123
VI.3. Conclusion.....	128
CONCLUSION GENERALE .....	130
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....	

# Liste des Figures

## Chapitre I

<b>Figure I. 1:</b> Structure du graphite hexagonal avec une photo de la roche de graphite.....	6
<b>Figure I. 2:</b> Structure cristalline du diamant avec une photo d'une pierre de diamant.....	7
<b>Figure I. 3:</b> Schéma représentatif des différentes structures du Fullerène, (a) Structure du Buckminsterfulleren C60 similaire, (b) un icosaèdre tronqué, c) un ballon de Foot.....	9
<b>Figure I. 4:</b> Image TEM d'un nanotube multicouche observée par microscopie à transmission.....	10
<b>Figure I. 5:</b> Photo de Nanotubes observés pour la première fois avec un microscope électronique....	12
<b>Figure I. 6:</b> Structure de type « nid d'abeille » du graphène et exemples de nanotubes selon les valeurs de n et m .....	13
<b>Figure I. 7:</b> Représentation schématique et photographique des nanotubes, à gauche, schéma d'un cristal de sept nanotubes à gauche : Schéma d'un cristal de 7 nanotubes, à droite: Image MET de faisceaux de nanotubes monocouches (collerette brute produite par arc électrique).....	14
<b>Figure I. 8:</b> Schéma représentatif d'un montage de synthèse de nanotubes sous arc électrique.....	16
<b>Figure I.9:</b> Schéma du dispositif de synthèse par ablation laser utilisé à l'université de Rice . .....	16
<b>Figure I. 10 :</b> Photo de schéma d'un Réacteur de synthèse laser continu (CO <sub>2</sub> ) de l'ONERA.....	17
<b>Figure I. 11:</b> Photo de schéma descriptif d'un réacteur CVD pour la croissance des (NTC).....	19
<b>Figure I.12:</b> Photos des Nanotubes synthétisés par CVD : a : (MWNT) désorientés, b :(SWNT) orientés verticalement par soutien mutuel.....	19
<b>Figure I.13:</b> Schéma du dispositif expérimental utilisé pour la croissance des (SWNT) et des nanotubes biparois par (HFCVD) avec un suivi optique in situ.....	20
<b>Figure I. 14:</b> Schéma descriptif et photo de production de nanotubes, à gauche: Schéma de Production de nanotubes par méthode HiPCo, A droite: Image TEM de nanotubes (HiPCO). .....	21
<b>Figure I. 15:</b> Photos montrant l'intégration d'atomes dans des nanotubes, a : Fe encapsulé dans un MWNT et b : C <sub>82</sub> encapsulé dans un (SWNT).....	26
<b>Figure I. 16:</b> Défauts pentagonaux et heptagonaux se traduisant par : (a) un coude, (b) des jonctions Y, (c) un changement de diamètre .....	28
<b>Figure I. 17 :</b> Image MET des extrémités de deux nanotubes multicouches. On a indiqué quelques-uns des cycles non hexagonaux : (P) indique un pentagone et (H) un heptagone.....	29
<b>Figure I. 18:</b> Introduction d'une paire pentagone-heptagone provoquant une variation de diamètre et de chiralité : a- de (11,0) à (12,0) ; b- de (9,0) à (12,0).....	29
<b>Figure I. 19:</b> Schéma descriptif des défauts pentagonaux et heptagonaux se traduisant par des jonctions.....	30
<b>Figure I. 20:</b> Photo d'un essai de traction sur un nanotube individuel à l'aide d'un AFM. ....	31
<b>Figure I. 21:</b> Photo NTC à l'extrémité d'une pointe.....	32

<b>Figure I. 22:</b> Photo de fibres composites, a : Fibres composites à base de (SWNT), b : (A~C), Fibres et tresses à partir de (MWNT). .....	33
---	----

### Chapitre II

<b>Figure II. 1:</b> Classification des architectures macromoléculaires des différents polymères.....	39
<b>Figure II. 2:</b> Représentation schématiques des principaux groupes de polymères, Les thermoplastiques, les thermodurcissables et les élastomères .....	40
<b>Figure II. 3:</b> Schéma représentant l'évolution de la formation d'un polymère .....	41
<b>Figure II. 4:</b> Schéma descriptif de classification des nanocomposites polymères selon le type des nanocharges de renfort. ....	44
<b>Figure II. 5:</b> Divers types de matériaux à l'échelle nanométrique .....	45
<b>Figure II. 6:</b> Représentation d'une molécule de fullerène C60 .....	45
<b>Figure II. 7:</b> Image de nanotubes de carbone obtenue par microscopie électronique en transmission	46
<b>Figure II. 8:</b> Comparaison du renforcement à température ambiante d'une matrice nylon 6 par une montmorillonite modifiée organiquement et par des fibres de verre . ....	47
<b>Figure II. 9:</b> Représentation schématique des différentes étapes du traitement de polymère/CNTs : (a) mélange de solution; (b) mélange de fonte; (c) polymérisation in situ. ....	54
<b>Figure II. 10:</b> Variation de la conductivité thermique en fonction du pourcentage massique pour des composites dispersés (courbe noire) et agglomérés (courbe rouge) à 30°C .....	55
<b>Figure II. 11:</b> Schématisation de la différence entre interphase et interface. ....	56
<b>Figure II. 12:</b> Schéma de la mise en œuvre par extrusion bi-vis .....	58
<b>Figure II. 13:</b> Schéma de la mise en forme par injection .....	59
<b>Figure II. 14:</b> Schéma de la mise en œuvre par calandrage .....	59

### Chapitre III

<b>Figure III.1:</b> (a) Micrographie MEB des porosités étudiées, (b) Schématisation des différents types de pores (c) et (d) Nomenclatures relatives à la taille des pores. ....	65
<b>Figure III.2:</b> Principe de la méthode de contrôle non destructif par ultrasons de la qualité d'une pièce stratifiée. Le graphe présenté correspond à des séries successives de C-Scan, avec F, D et B les réponses respectives données par la réflexion de l'onde sur la surf.....	68
<b>Figure III.3:</b> Schéma de la tomographie électronique .....	72
<b>Figure III.4:</b> Formation des macros et micros porosités en fonction de la vitesse de déplacement du fluide lors de l'imprégnation d'un renfort : (a) force de capillarité prédominante, (b) force de viscosité prédominante. ....	73
<b>Figure III. 5:</b> Représentation schématique de l'influence de la porosité sur les propriétés mécaniques de matériau poreux. Les deux courbes pointillées décrivent l'évolution des propriétés de deux microstructures. ....	74

<b>Figure III. 6:</b> Schématisation d'une structure sandwich.....	78
<b>Figure III.7 :</b> Exemples de topologies d'une variété de réseaux cellulaires configurés comme noyaux de structures de panneaux sandwich .....	78
<b>Figure III.8 :</b> Eléments constitutifs d'un panneau sandwich : (a) à âme pleine, (b) à âme creuse. ....	79

### Chapitre IV

<b>Figure IV. 1 .</b> Géométrie d'une plaque de forme géométrique arbitraire .....	83
<b>Figure IV. 2:</b> Illustration de la plaque de Love Kirchhoff .....	85
<b>Figure IV. 3:</b> Shéma de déformation d'une plaque mince. ....	85
<b>Figure IV. 4:</b> Cinématique de Timoshenko .....	86
<b>Figure IV. 5:</b> Illustration de la plaque d'ordre élevé.....	86

### Chapitre V

<b>Figure V.1:</b> Géométries des plaques poreuses sandwich renforcées par âme. ....	99
<b>Figure V.2:</b> Géométries des plaques de face supérieure et inférieure des plaques poreuses sandwich renforcées.....	99

### Chapitre VI

<b>Figure VI.1:</b> Organigramme décrivant les différentes étapes des calculs numériques.....	109
<b>Figure VI.2:</b> Etude de convergence pour les contraintes adimensionnelle de la plaque (1-2-1) sandwich carrée poreuse renforcée sous charge uniforme ( $a/h = 10$ ) avec $M=N=50$ .....	111
<b>Figure VI.3 :</b> Effet de la porosité sur la déflexion adimensionnelle de plaque carrée poreuse sandwich renforcée par Âme (UD-NTC) pour différents fractions volumiques .....	113
<b>Figure VI.4 :</b> Effet de la porosité sur la déflexion adimensionnelle de plaque carrée poreuse sandwich renforcée par face (UD-NTC) pour différents fractions volumiques .....	114
<b>Figure. VI.5 :</b> Effet du rapport $a/h$ sur la déflexion adimensionnelle de plaque carrée poreuse sandwich renforcée 1-2-1 par Ame et 1-2-1 par face sous charge uniforme et la porosité ( $P$ ).....	116
<b>Figure VI.6 :</b> Effet de la porosité sur le déplacement adimensionnel axial pour les charges uniforme et sinusoïdale avec $a/h = 10$ d'une plaque sandwich renforcée en CNT dans l'âme.....	119
<b>Figure VI.7 :</b> Effet de la porosité sur le déplacement adimensionnel axial pour les charges uniforme et sinusoïdale avec $a/h = 10$ d'une plaque sandwich renforcée en CNT dans les faces .....	119
<b>Figure VI.8 :</b> Comparaison de l'effet de la porosité sur le déplacement adimensionnel axial pour les charges uniforme et sinusoïdale avec $a/h = 10$ entre les plaques sandwich renforcée en CNT dans l'âme et les faces.....	120
<b>Figure VI. 9 :</b> Premières fréquences adimensionnelle de la plaque carrée poreuse sandwich renforcée sous charge uniforme ( $V_{crit}^* = 0.17$ ).....	122

## Liste des Figures

---

- Figure VI.10** : L'effet de la combinaison des épaisseurs sur la déflexion en fonction de la porosité pour  $a/h=10$  (Renforcement de l'âme.....124
- Figure VI.11**: L'effet de la combinaison d'épaisseur sur la déflexion en fonction de la porosité Avec  $a/h=10$  (Renforcement des deux faces supérieure et inférieure.....125
- Figure VI.12**: L'effet de la combinaison d'épaisseur sur la fréquence en fonction de la porosité Avec  $a/h=10$  (Renforcement de l'âme en CNT) .....126
- Figure VI.13** : La fréquence adimensionnelle en fonction de la porosité pour trois combinaisons d'épaisseurs, pour  $a/h = 10$  .....127

## Liste des tableaux

### Chapitre I

**Tableau I.1:** Résultats de la synthèse de nanotubes de carbone réalisé par CVD ..... 20

### Chapitre II

**Tableau II.1 :** Structures chimiques de quelques polymères ..... 38

**Tableau II.2 :** Avantages et inconvénients de l'ajout de nanoparticules aux polymères ..... 43

**Tableau II.3 :** Caractéristiques des renforts microniques et nanométriques.. ..... 47

### Chapitre VI

**Tableau VI.1:** Etude de convergence pour les déformations et les contraintes (1-2-1) de plaque sandwich carrée poreuse renforcée sous charge uniforme ( $V_{cnt}^* = 0.17$ ,  $a/h=10$ )..... 110

**Tableau VI.2:** Comparaisons des déformations adimensionnelles de plaque poreuse sandwich carrée renforcée sous charge uniforme..... 112

**Tableau VI.3:** L'effet de la porosité sur la déflexion adimensionnelle de la plaque carrée poreuse renforcée sous une charge uniforme..... 113

**Tableau VI.4:** L'effet du rapport géométrique  $a/h$  sur les déflexions adimensionnelle ( $\bar{W}$ ) de la plaque sandwich carrée poreuse renforcée (1-2-1) sous charge uniforme ..... 115

**Tableau VI.5:** Présentation des déplacements adimensionnelle de plaque sandwich carrée poreuse renforcée 1-2-1 sous charge uniforme et sinusoidale avec  $V_{cnt}^* = 0.17$ ) ..... 118

**Tableau VI.6:** Comparaisons des déformations de fréquences adimensionnelles ( $\bar{\omega}$ ) de plaque sandwich carrée poreuse renforcée sous charge uniforme ( $V_{cnt}^* = 0.17$ ,  $a/h=10$ )..... 121

**Tableau VI.7 :** L'effet de la combinaison d'épaisseurs de la plaque sandwich sur la déflexion et les contraintes adimensionnelle sous charge uniforme pour différents épaisseur ( $V_{cnt}^* = 0.17$ )..... 123

## *Liste des abréviations*

<i>AFM</i>	<i>Microscopie à force atomique</i>
<i>C-C</i>	<i>La liaison carbone-carbone.</i>
<i>CVD</i>	<i>Chemical Vapor Deposition.</i>
<i>C60</i>	<i>Fullerène C60.</i>
<i>C70</i>	<i>Fullerène C70.</i>
<i>C80</i>	<i>Fullerène C80.</i>
<i>DQM</i>	<i>la méthode différentielle quadratique.</i>
<i>DWCNT</i>	<i>Double Walled carbone Nano Tube</i>
<i>HiPCO</i>	<i>High Pressure dismutation of CO.</i>
<i>HFCVD</i>	<i>Hot Filament chemical Vapor Deposition</i>
<i>HP</i>	<i>Haute performance.</i>
<i>MD</i>	<i>La dynamique moléculaire.</i>
<i>MWCNT</i>	<i>Multi Wall Carbone NanoTube.</i>
<i>Nd-YAG</i>	<i>Un laser employé dans la méthode de l'ablation laser.</i>
<i>NTC</i>	<i>Carbone NanoTube.</i>
<i>OLEDs</i>	<i>D'éclairage à diodes électroluminescentes organiques.</i>
<i>PMMA</i>	<i>Le polyméthacrylate de méthyle.</i>
<i>STM</i>	<i>Microscopie à effet tunnel.</i>
<i>SWCNT</i>	<i>SingleWall Carbone NanoTube.</i>
<i>TEM</i>	<i>Microscopie électronique de transmission.</i>
<i>TP</i>	<i>Thermoplastique</i>
<i>FG:</i>	<i>Fonctionnellement gradué.</i>



## Liste des notations

$A_{11}$	<i>Rigidité de membrane.</i>
$\vec{a}_1, \vec{a}_2$	<i>Les vecteurs de base du graphène.</i>
$C60$	<i>Fullerène C60.</i>
$C70$	<i>Fullerène C70.</i>
$C80$	<i>Fullerène C80.</i>
$\vec{c}_h$	<i>Le vecteur chiral.</i>
$D_{11}$	<i>Rigidité de flexion.</i>
$E_{11}$	<i>Module de Young équivalente l'axe longitudinal.</i>
$E_{22}$	<i>Module de Young équivalente l'axe transversal.</i>
$E_{11}^{cnt}$	<i>Module de Young de nanotube de carbone suivant l'axe horizontale.</i>
$E_{22}^{cnt}$	<i>Module de Young de nanotube de carbone suivant l'axe verticale.</i>
$G_{12}$	<i>Module de cisaillement équivalent.</i>
$G_{12}^{cnt}$	<i>Module de cisaillement de nanotube de carbone</i>
$h$	<i>Epaisseur de la plaque.</i>
$l_0$	<i>La longueur de la liaison c-c.</i>
$(n, m)$	<i>Un couple de nombres entiers qui définit la structure du nanotube</i>
$N, M_b, M_s$	<i>Les efforts résultants.</i>
$\sigma$	<i>La contrainte axiale.</i>
$x$	<i>L'axe des coordonnées axiales.</i>
$y$	<i>Coordonnée mesurée positive à mi-distance dans la direction transversale</i>
$\beta$	<i>Le coefficient correcteur de cisaillement.</i>
$\varphi$	<i>L'angle de torsion entre le plan b-b et plan a-b d'un hexagone.</i>
$\gamma_x$	<i>La déformation tangentielle.</i>
$\nu$	<i>Le coefficient de poisson.</i>
$\theta$	<i>L'angle chiral.</i>
$\rho$	<i>La masse volumique.</i>

## Liste des notations

$\sigma_{ij}$ et $\varepsilon_{ij}$	<i>Les tenseurs des contraintes et déformations.</i>
$\tau$	<i>Contrainte tangentielle.</i>
$t$	<i>Le temps</i>
$\delta U$	<i>La variation virtuelle de l'énergie de déformation.</i>
$U_0(x)$	<i>Déplacement axiale de la fibre moyenne.</i>
$U_m, W_{bm}$ et $W_{sm}$	<i>Des paramètres arbitraires.</i>
$V_{cnt}$	<i>Fraction volumique de nanotube de carbone.</i>
$\delta V$	<i>La variation virtuelle de l'énergie potentielle.</i>
$V_p$	<i>Fraction volumique de la matrice polymère.</i>
$V_{cnt}^*$	<i>Fraction volumique</i>
$W_1$	<i>L'amplitude de déflexions des tubes intérieurs.</i>
$W_2$	<i>L'amplitude de déflexions des tubes externes.</i>
$W$	<i>L'amplitude de déflexion du nanotube.</i>
$W_0(x)$	<i>Déplacement transversale de la fibre moyenne.</i>
$w_b$	<i>Composante de la flexion du déplacement transversal long du plan médian de la poutre.</i>
$W_{cnt}$	<i>Fraction massique du nanotube de carbone.</i>
$w_s$	<i>Composante du cisaillement du déplacement transversal long du plan médiane de la poutre.</i>
$Q_{ij}$	<i>Coefficients de rigidité.</i>
$sp^1, sp^2, sp^3$	<i>Trois formes allotropiques.</i>
$S_i$	<i>Elément de la matrice.</i>
$\varepsilon_x, \gamma_{xz}$	<i>Composantes de déformation.</i>
$\nu^{cnt}$	<i>Coefficient de poisson de nanotube de carbone.</i>
$\nu^p$	<i>Angle chiral.</i>
$\Theta$	<i>La masse volumique de nanotube de carbone.</i>
$\rho^{cnt}$	<i>La masse volumique de la matrice polymère.</i>
$\rho^p$	<i>La masse volumique de la matrice polymère.</i>
$\sigma_x$	<i>Contrainte normale.</i>
$\eta_i (i = 1, 2, 3)$	<i>Les paramètres d'efficacité.</i>

# **INTRODUCTION GENERALE**

### INTRODUCTION GENERALE

Un nanotube de carbone dit NTC peut être défini comme un cylindre composé de plans de graphite enroulés avec des diamètres à l'échelle nanométrique. Bien que leur composition chimique soit similaire à celle du graphite, les NTC sont hautement isotropes et c'est cette topologie qui distingue les nanotubes des autres structures de carbone et leur confère leurs propriétés uniques. De plus, ce sont des matériaux de carbone unidimensionnels qui ont un rapport d'aspect supérieur à 100. Il existe essentiellement deux types principaux de NTC : les nanotubes de carbone à paroi simple (SWCNT) et les nanotubes de carbone à parois multiples (MWCNT).

Une nouvelle classe de composites appelée matériaux à classification fonctionnelle graduée (FGM) a une grande importance pratique, en raison de leurs vastes applications dans de nombreux domaines industriels et d'ingénierie [Avcar et Alwan 2017]. Le matériau renforcé de nanotubes de carbone à classification fonctionnelle (FG-CNT) est obtenu en faisant varier la distribution des nanotubes de carbone (CNT) de renforcement microstructural dans la matrice. Le matériau (FG-CNTRC) conduit à une nouvelle structure qui peut résister à de fortes sollicitations mécaniques [Hadj Mohammad et al.2018]. Les (NTC) sont un excellent candidat pour le renforcement des nano-composites polymères en raison de leur module d'élasticité élevé, de leurs propriétés mécaniques, électriques, thermiques, de leur résistance à la traction et de leur faible densité [Iijima 1991].

Cependant, les procédés de fabrication des nanocomposites renforcés (FG-CNT) sont complexes et peuvent conduire à l'apparition de porosités qui affectent les propriétés mécaniques de la structure. La présence de petites cavités dans la structure nommées pores contiennent des matières gazeuses, ce défaut est dû à une mauvaise extraction de l'air en raison de divers paramètres tels que la viscosité de la matrice, la pression du vide ou l'humidité lors du stockage du matériau. La flexion non linéaire de micro / nano-poutres poreuses à gradation fonctionnelle renforcées de plaquettes de graphène basée sur la théorie du gradient de déformation non local [Sahmani, et al.2018].

Les limites de présence de porosité dans les structures composites sont fixées en fonction des applications, un taux de porosités supérieur à 1 % n'est pas tolérable dans les structures aérospatiales [Liu et al. 2006]; contrairement à d'autres applications où un niveau de 5 % ou plus peut être toléré [Ghiorse 1993]. Dans notre analyse, pour des pores entièrement isolés de

forme presque sphérique ou elliptique, le taux de porosités ne dépasse pas 4 %. Le principal avantage de l'idée de sandwich composite est que l'élément structurel résultant présente une rigidité à la flexion et un rapport résistance/poids élevés. Leur faible poids propre est considéré comme un avantage remarquable par rapport aux structures traditionnelles. Les sandwichs composites constitués de deux peaux et d'un noyau épais sont une autre alternative pour améliorer les propriétés de ce type de matériaux, qui peuvent être utilisés pour des applications structurelles de type plaque ou dalle. Cette dernière, a motivé notre choix pour amorcer des travaux de recherche scientifiques dans cette direction et tenter d'améliorer d'avantages leurs propriétés déjà très intéressantes.

L'ensemble des travaux et résultats effectués sur les plaques sandwich poreuses renforcées par des nanotubes de carbones est réuni dans ce mémoire de thèse de doctorat comportant six chapitres décrivant l'enchaînement chronologique et scientifique entrepris pour atteindre les objectifs fixés à terme et aboutir à des résultats concluants. Le premier chapitre est consacré à la description des différents types de nanotubes de carbone en détaillant leurs propriétés ainsi que les méthodes de synthèse tel que la méthode d'ablation laser, l'arc électrique, dépôt chimique en phase vapeur et la méthode dite (HiPCo), où sont exposés les avantages et les inconvénients de chacune d'entre elles ainsi que les défauts des nanotubes de carbone, leurs applications et leurs risques. Le second chapitre présente les différents types de matrices et leur classification ainsi que leurs propriétés tout en se focalisant sur les nanocomposites à matrice polymère et à renforts en NTC, également sur la dispersion des renforts dans la matrice polymère et leur production mondiale pour enchaîner sur le troisième chapitre qui introduit le paramètre porosité et les causes possible de leur apparition. En mettant l'accent sur la quantification de la porosité par la micro-tomographie, les ultrasons, la dégradation chimique et l'analyse d'image.

Le quatrième chapitre dresse les différentes théories des plaques qui permettent l'obtention d'une solution approchée donnant un aperçu sur les efforts et les déplacements, suivi des récents résultats et travaux de recherche scientifique de la littérature sur les poutres et les plaques. Particulièrement les travaux relatifs aux plaques poreuses sandwichs renforcées par des nanotubes de carbone, les travaux concernant les problèmes d'interconnexion lors de la synthèse des nanocomposites renforcées par des nanotubes de carbone réalisés durant les deux dernières décennies. Cette partie donne également, un aperçu sur ce qui a été réalisé dans l'étude de comportement statique et dynamique des plaques composites, la réponse à la flexion,... L'objectif étant de montrer l'étendue du domaine de recherche dans le contexte des

plaques poreuse composites renforcée par les nanotubes de carbone soumis à une charge uniforme ou sinusoïdale.

Une fois que la phase de recherche bibliographique sur les plaques composites poreuses renforcées par les nanotubes de carbone est bien établi, le cinquième chapitre détaille la formulation théorique de l'étude statique et dynamique de la plaque poreuse (FG-NCT) renforcée par deux type de renforcement, renforcement des deux faces et renforcement du noyau entre les deux couches faciales. Les équations gouvernantes sont dérivées en utilisant le principe de Hamilton. La méthode de Navier est utilisée pour formuler des solutions du problème de flexion. Les résultats numériques obtenus sur l'analyse de flexion et de vibration sur des plaques poreuse FG-CNT sont présentés et commentés dans un sixième chapitre. L'analyse des résultats repose sur la théorie de la déformation par cisaillement du premier ordre (FSDT) tout en mettant l'accent sur l'effet des différents paramètres caractérisant les plaquessandwich considérées tels que le rapport géométrique, la fraction volumique, les types de renfort...

# **CHAPITRE I**

## **Généralités sur les nanotubes de carbone**

## I.1 Introduction

Les nanotubes de carbone (notés NTC) font l'objet de très nombreux travaux de recherche au niveau international depuis leur découverte en 1991 par Iijima. Les premières études ont rapidement laissé entrevoir des propriétés physiques exceptionnelles pour cette nouvelle forme de carbone. Ce premier chapitre aborde tout d'abord de manière non-exhaustive l'état des connaissances des différentes formes traditionnelles du carbone tel que le graphite, le diamant et les Carbones "mal organisés" ainsi que Les nouvelles formes du carbone comme le fullerène, les nanotubes multi feuillets et monofeuillets. Ensuite nous nous focalisons sur les procédés de synthèse les plus répandus tel que la méthode d'ablation laser, l'arc électrique, dépôt chimique en phase vapeur et la méthode dite (*HiPCo*), en nous attachant à exposer les avantages et les inconvénients de chacun d'entre eux. Après avoir présenter leurs propriétés mécaniques, thermiques, optiques et électroniques, nous donnerons les défauts des nanotubes de carbone. Enfin, nous s'intéressons à leurs applications et leurs risques.

## I.2 Description physique ducarbone

Dans la nature, le carbone est présent sous différentes formes, à l'état combiné comme dans les roches calcaires, le gaz carbonique ( $\text{CO}_2$ ) de l'air, le pétrole, la houille ou à l'état élémentaire comme dans le graphite et le diamant. Il est aussi un constituant fondamental de la matière vivante puisque le squelette des molécules qui la constituent, comme par exemple les protéines, est formé d'atomes de carbone. A l'état fondamental, le carbone adopte une configuration électronique  $1s^2 2s^2 2p^2$  ( $Z=6$ ), la couche de valence du carbone compte quatre électrons non appariés. Le carbone peut former des liaisons covalentes simples, doubles ou triples avec un grand nombre d'atome (H, O, S, N, les halogènes, les métaux, etc.).

Plusieurs formes allotropiques du carbone existent à l'état naturel. Le diamant et le graphite et les carbones mal organisés sont connus depuis fort longtemps. D'autres formes ont été découvertes en laboratoire plus récemment tels les fullerènes en 1985 ou les nanotubes en 1991.

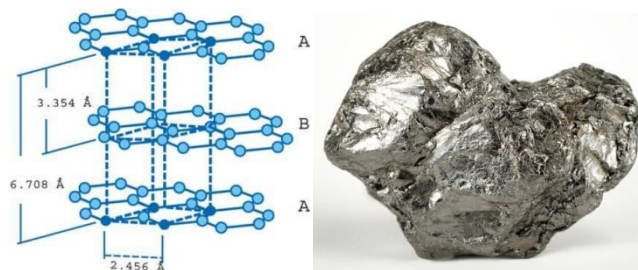
## I.3 Les formes traditionnelles du carbone

Il existe plusieurs formes de carbone dites traditionnelles avec des structures cristallines connues comme le graphite et le diamant. Ces derniers sont présents dans la nature sous forme de roches.



### I.3.1 Le graphite

Le graphite est un solide noir de structure hexagonale comme représenté sur la (fig. I.1). Les plans, dits plans graphènes, sont empilés suivant un mode ABAB, avec une distance entre plans de 3,35 Å. Ces plans n'interagissent entre eux que par des forces van der Waals attractives. Comme ces forces sont relativement faibles, les plans graphènes peuvent glisser les uns sur les autres. A l'intérieur d'un plan la longueur de la liaison CC est de 1,415 Å.



*Figure I.1: Structure du graphite hexagonal avec une photo de la roche de graphite*

Le graphite peut être disponible naturellement ou synthétisé. Le graphite synthétique est fabriqué à partir de précurseurs organiques. Le précurseur est d'abord soumis à un processus de carbonisation, consistant en un chauffage progressif sous atmosphère inerte jusqu'à atteindre des températures de près de 1300°C. A ce stade, il subsiste du carbone amorphe et du graphite poly cristallin. Un traitement thermique à 2500°C permet ensuite une graphitisation de ce carbone pour donner le graphite. Le graphite est un bon conducteur. Tous les carbones sont hybridés  $sp^2$ , autorisant ainsi une délocalisation des électrons  $\pi$  et la conduction électrique au sein d'un plan. Bien qu'il n'y ait pas de gap dans sa structure de bandes (la bande de conduction recouvre la bande de valence de 36 meV), le graphite ne conduit pas aussi bien que les métaux à cause de sa faible densité de porteurs de charges. Il s'agit donc d'un conducteur non-métallique, parfois appelé aussi semi-métal. Le graphite peut également exister en symétrie rhomboédrique (empilement ABCABC). Cette forme de graphite est instable par rapport au graphite hexagonal, qu'elle peut donner après traitement thermique à 1300°C. Elle n'est jamais seule mais coexiste avec la forme hexagonale, que ce soit dans le graphite naturel ou synthétique.[Marcoux 2002].

### I.3.2 Le diamant

Le diamant est la forme la plus compacte du carbone. De manière naturelle, il ne se forme qu'à haute température et haute pression ( $> 1000$  °C et plusieurs giga pascals) et n'est, en théorie, stable qu'à haute pression. Cependant, c'est une forme métastable du carbone, ce qui lui permet donc d'exister aux conditions ambiantes. Le diamant possède une structure cubique à faces centrées avec la moitié des sites tétraédriques occupés (fig. I.2). Chaque atome est lié à quatre autres atomes de carbone par des liaisons hybridées  $sp^3$  formant ainsi des tétraèdres réguliers. Ainsi, contrairement au cas du graphite, tous les électrons de valence sont impliqués dans les liaisons covalentes. C'est cette structure rigide qui fait du diamant le minéral naturel le plus dur qu'il soit. [Garrido 2010]

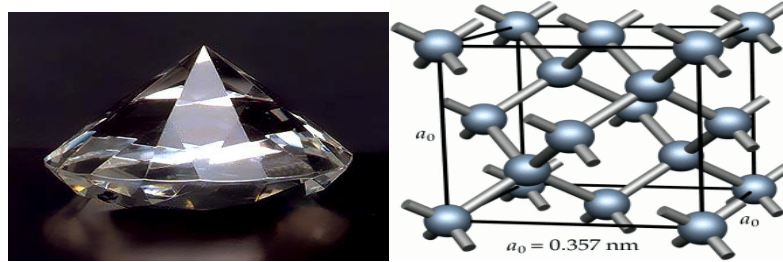


Figure I.2: Structure cristalline du diamant avec une photo d'une pierre de diamant

Bien que plus rare, le diamant semble être connu depuis plus longtemps que le graphite. Les premières découvertes et utilisations du diamant remontent à 6000 ans avant notre ère. Les premiers habitants de la région actuelle du sud de l'Inde semblent être les premiers à l'avoir découvert dans les rivières. [J. Willard 1940], [K.Publishing, 2004]. Il a tout de suite été admiré pour sa transparence et a été utilisé vraisemblablement dans les cérémonies religieuses. Le diamant possède une structure de carbones  $sp^3$  formant un réseau cubique à faces centrées modifié dit de type blende. Elle correspond à une organisation des atomes de carbone en phase cubique à face centrée où 4 sites tétraédriques sont occupés (fig. I.2). Cette structure se retrouve également pour d'autres éléments de la même colonne que celle du carbone dans le tableau périodique : le silicium et le germanium. On parle généralement de structure diamant. Pour le diamant, la plus petite distance carbone-carbone vaut  $1.544 \text{ \AA}$ .

Le diamant est naturellement produit à des conditions de températures et de pressions élevées sous l'écorce terrestre. Les diamants peuvent aussi être synthétisés par l'homme en reproduisant des conditions de synthèse similaires ou par déposition en phase vapeur<sup>6</sup>. Cette méthode de synthèse a été transposée dans les années 1950 à l'industrie pour des applications

techniques en tant qu'abrasif puis plus récemment dans les années 1990 pour la joaillerie<sup>7</sup>. Le diamant est un isolant électronique. Il possède une grande bande interdite de 5.4 eV. Cette caractéristique peut être utilisée en électronique de forte puissance. Sa conductivité thermique est une des plus élevée pour un matériau d'origine naturelle et atteint 2500 W/ (m.K).

Il est thermodynamiquement instable et se transforme progressivement en graphite, mais sur une échelle de temps géologique. A 500 °C, le diamant est dégradé sous air tandis qu'il se transforme en graphite à 1700 °C sous vide ou dans une atmosphère inerte.

### **I.3.3 Les carbones "non organisés"**

Il s'agit d'un réseau désordonné d'atomes de carbone, présentant des états d'hybridation ( $sp^2$  et  $sp^3$ ). A l'état naturel, le carbone amorphe est rare. Il faut aller le chercher dans les particules présentes dans les couches extérieures de l'atmosphère des étoiles froides, appelées poussières d'étoiles. Plus proche de nous, le carbone amorphe est synthétisé sous forme de couches minces, obtenues généralement par dépôt plasma. Il sert de revêtement apportant une tenue mécanique supplémentaire à des pièces industrielles. De plus, son caractère hydrophobe lui permet d'être utilisé en tant que couche de protection.

Le noir de carbone, utilisé notamment dans l'encre de chine, est une autre forme de carbone mal organisé. IL est constitué de nanoparticules sphériques carbonées. Ces particules sont constituées de cristallites, de deux à trois plans réticulaires d'épaisseur, d'une structure similaire à celle du graphite. Les cristallites sont liées entre eux par des atomes de carbone non engagés dans les plans cristallins, et formant une phase amorphe. Notons que le carbone amorphe est souvent majoritaire. [Marcoux 2002].

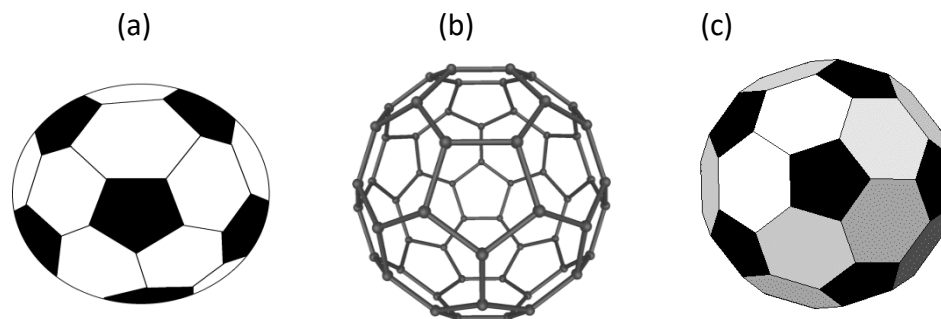
## **I.4 Les nouvelles formes du carbone**

Actuellement, de nouvelles formes de carbonnes existent et on peut en citer quelques un d'entre eux comme le fullerène, le (C 60) aux nanotubes monocouches, les nanotubes multi feuilles (ou multi parois) et les nanotubes mono feuillet (ou mono paroi).

### **I.4.1 Le Fullerènes**

En 1985, H. Kroto, R.F. Curl et R.E. Smalley ont découvert une structure stable de 60 atomes de carbone [Kroto et al. 1985]. Pour expliquer cette stabilité tout en respectant la valence du carbone, ils proposent un modèle de structure comparable à celle d'un ballon de football où les sommets sont remplacés par des atomes de carbone, soit un polygone composé de 32

faces : 12 pentagones et 20 hexagones [Kroto 1985], (*fig. I.3*). De cette structure similaire à celle du dôme géodésique de l'architecte Buckminster Fuller, ils baptisèrent ce nouvel allotrope du carbone Buckminster fulleren ou plus simplement fullerènes. Cette découverte leur valut le prix Nobel de chimie en 1996.



*Figure I.3: Schéma représentatif des différentes structures du Fullerène  
(a) Structure du Buckminster fulleren C60 similaire, (b) un icosaèdre tronqué,  
(c) un ballon de Foot [G.Elsa, 2012]*

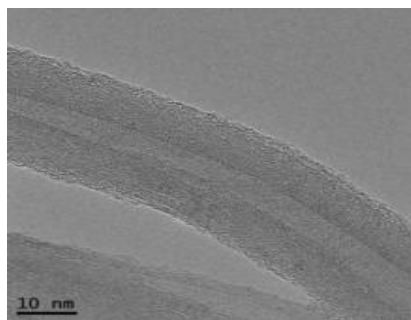
Avec les fullerènes et leur diamètre estimé à 7 Å, on entre dans le domaine des nanomatériaux. Immédiatement Kroto, Curl et Smalley imaginent des dérivés du C60 combinés avec d'autres éléments (C60Fe, C60F60) ou la possibilité de mettre un atome à l'intérieur donnant ainsi naissance à de nouvelles molécules pouvant avoir des propriétés inhabituelles [Kroto 1985]. Le fullerène C60 est la forme la plus étudiée de cette famille mais il en existe une grande variété (C70, C72, C76, C84, ...) offrant ainsi de nouvelles bases pour développer de nouvelles branches de la chimie organique ou inorganique. [G.Elsa. 2012].

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

R.E.Smalley et al [Y.Liu et al. 1986] ont découvert une nouvelle forme de carbone, la molécule de fullerène C60 constituée de 60 atomes de carbone répartis sur les sommets d'un polyèdre régulier constitué de facettes hexagonales et pentagonales, ce qui leur valut le prix Nobel de chimie en 1996. L'histoire des nanotubes de carbone est réellement amorcée par la découverte du fullerène C60. En 1990 fut mise au point une méthode de synthèse de (C60) en grosses quantités : il s'agissait d'une méthode d'arc électrique entre deux électrodes de carbone sous atmosphère inerte (100 torr). Le (C60) et le (C70) produits étaient isolés du carbone amorphe. [Krätschmer 1990].

Les nanotubes de carbone furent découverts en 1991 par le japonais Sumio Iijima, dans des suies issues d'une synthèse de fullerènes par arc électrique. [Iijima 1993(1)]. Des nanotubes

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



*Figure I 4: Image TEM d'un nanotube multicouche observée par microscopie à transmission*

En 1993, les équipes d'Iijima [Chih-Chao Yen 1996] et de Bethune [Chih-Chao Yen 1999] publient successivement la découverte de l'existence des nanotubes de carbones mono-parois SWCNTs. Depuis, un intense effort de recherche a été entreprise pour améliorer notre connaissance des NTCs. L'histoire des nanotubes ne s'arrête pas ici, voici quelques dates intéressantes pour bien suivre le développement des nanotubes de carbone:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

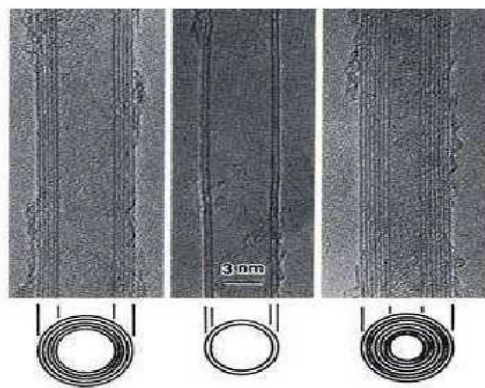
2001 - Circuits logiques et nanotubes monocouches. [Collins 2001]

- 2001 - Supraconductivité intrinsèque de nanotubes de carbones monocouches. [Kociak 2001]
- 2008 - Dynamique des fullerènes ( $C_{60}$ ) dans les nanotubes de carbone: [Rols 2008]
- 2008 - Sound wave propagation in single-walled carbon nanotubes using nonlocal elasticity. [Heireche 2008]
- 2008 - The thermal effect on vibration of single-walled carbon nanotubes using nonlocal Timoshenko beam theory. [Benzair 2008]
- 2011 - Thermal buckling analysis of double-walled carbon nanotubes considering the small-scale length effect. [Arani 2011]
- 2011 - A nonlocal Levinson beam model for free vibration analysis of zigzag single-walled carbon nanotubes including thermal effects. [Maachou 2011]
- 2011 - The thermal effect on vibration of zigzag single walled carbon nanotubes using nonlocal Timoshenko beam theory. [Zidour 2011]
- 2011 - Sound wave propagation in armchair single walled carbon nanotubes under thermal environment. [Naceri 2011]
- 2012-Roussel, F.Élaboration et étude des propriétés électriques d'un matériau composite nanotubes de carbone alignés-époxy (Doctoral dissertation). [Roussel 2012]
- 2014-Lanfant, B.Élaboration et étude des propriétés thermomécaniques de composites à matrice SiC nanostructurée renforcée par des nanotubes de carbone . [Lanfant 2014]
- 2015-Besseghier et al. Nonlinear vibration properties of a zigzag single-walled carbon nanotube embedded in a polymer matrix. Advances in nano research. [Besseghier 2015]
- 2016-Berrabah.Comparative study of sound wave propagation in single-walled carbon nanotubes using nonlocal elasticity for two materials (Al) and (Ni). [ Berrabah2016]
- 2017- Bouafia et al. Nonlocal quasi-3D theory for bending and free flexural vibration behaviors of functionally graded nanobeams. Smart Structures and Systems. [Bouafia 2017]
- 2018- Bakhadda et al. Dynamic and bending analysis of carbon nanotube-reinforced composite plates with elastic foundation. Wind and Structures. [Bakhadda 2018]
- 2019- MOKHTAR, Y. (2019). Etude Du Comportement Physique Des Nanostructures Fabriquées A Base Des Matériaux Avancés (Doctoral dissertation). [MOKHTAR 2019]
- DIHAJ, A. (2019). Modélisation Numérique Du Comportement Mécanique D'un Nano-Composite A Matrice Polymère Et Nano-Renfort (Doctoral dissertation).
- 2020-Zenkour, A. M. (2020).Vibration of carbon nanotube-reinforced plates via refined nth-order theory. ARCHIVE OF APPLIED MECHANICS. [Zenkour 2020].

2019- FOURN, H. (2019). Analyse de la vibration libre et de la propagation des ondes dans les structures FGM (Doctoral dissertation).

### I.4.3 Les nanotubes multi feuilles (ou multi parois)

En 1991, et pour la première fois, S. Iijima [Iijima1991] chercheur dans la société Nec au Japon, a identifié des nanotubes de carbone multi feuillets, alors qu'il observait par microscopie électronique à transmission à haute résolution des suies produites par un arc électrique entre deux électrodes de carbone. Dans cette suie, il a mis en évidence la présence de tubes de quelques nanomètres de diamètre constitués uniquement de carbone graphitique (fig. I.5).



*Figure I.5: Photos de nanotubes de carbone observés pour la première fois avec un microscope électronique*

Ces nanotubes multi feuillets sont constitués de plusieurs tubes imbriqués les uns dans les autres, à la manière des poupées russes, et fermés à leurs extrémités par des calottes de forme conique. Deux années plus tard, des nanotubes de carbone monofeuillets sont synthétisés par l'équipe de S.Iijima [Iijima1993], et par la même méthode mais en ajoutant un peu de métal dans les électrodes de carbone [Iijima1993, Bethune1993]. La simplicité de leur structure par rapport aux tubes multi feuillets a rendu beaucoup plus facile les prédictions de leurs propriétés. Par ailleurs, les SWNTs peuvent aussi interagir entre eux par stacking, conduisant à des réseaux très structurés à l'échelle nanoscopique. Ces réseaux, aussi appelés fagots, sont quasiment cristallins. Ces fagots se forment lors de la synthèse des SWNTs, et les énergies mises en jeu par ces interactions de type stacking sont très importantes, puisque les surfaces de contact sont considérables. Entre les fagots quasi- cristallins, des interactions de stacking existent aussi, mais les énergies mises en jeu sont moindres, les surfaces de contact étant moindres elles aussi. Les nanotubes possèdent en général une hélicité quelconque, quel que soit leur mode d'auto-assemblage. Les caractéristiques structurales des nanotubes

conditionnent leurs propriétés. Par exemple, selon l'hélicité, un nanotube mono-feuillet est métallique ou semi-conducteur. De par leur structure très simple et très stable, les nanotubes de carbone possèdent des propriétés physiques, mécaniques et électriques remarquables (excellentes conductivités thermique et électrique, résistance mécanique élevée : un nanotube de carbone est 100 fois plus résistant et 6 fois plus léger que l'acier) qui ouvrent le champ à des applications nombreuses et prometteuses. Les nanotubes de carbone peuvent ainsi être utilisés pour élaborer des matériaux composites haute performance, des polymères conducteurs ou encore des textiles techniques. Ils sont déjà employés dans les domaines des équipements sportifs (vélos, raquettes de tennis, etc.), de l'aéronautique, de l'automobile, de la défense, de la médecine, etc. La poudre de nanotubes en vrac présente également des applications potentielles multiples comme le stockage de l'hydrogène et la fabrication de batteries pour les voitures électriques. Dans le prochain paragraphe nous allons mettre en évidence les différentes propriétés de ces nano-objets. Et plus tard dans ce chapitre un paragraphe sera consacré aux applications des nanotubes de carbone.

#### I.4.4 Les nanotubes mono feuillet (ou mono paroi)

Nanotubes mono feuillets (Single Walled Carbon Nanotubes ; SWCNT) dont la structure peut être représentée par un feuillet de graphène enroulé sur lui même et fermé à ses deux extrémités par une demi-sphère.

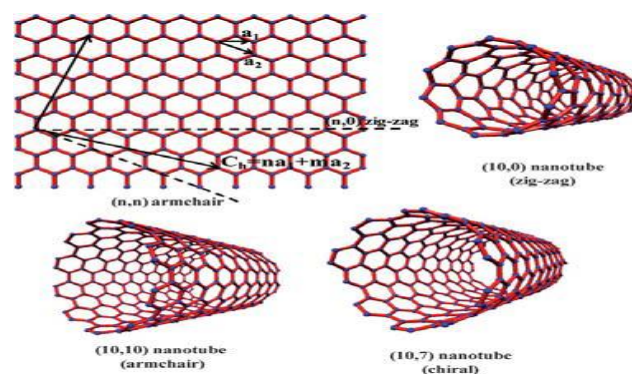


Figure I.6: Structure de type « nid d'abeille » du graphène et exemples de nanotubes selon les valeurs de  $n$  et  $m$  [C. N. R. Rao 2009]

Les atomes de carbone restent dans un état d'hybridation  $sp^2$ . La façon dont le feuillet de graphène est enroulé sur lui-même définit un paramètre appelé hélicité qui fixe la structure du nanotube [T. Belin 2005]. La structure de type « nid d'abeille » du graphène (figure I.6) est



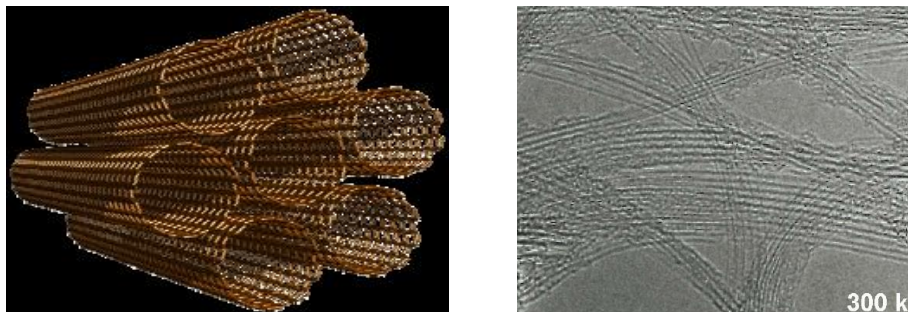
représentée par deux vecteurs directeurs  $a_1$  et  $a_2$  du système cristallin qui définissent le vecteur de chiralité  $Ch$ , axe selon lequel le graphène est enroulé pour former le nanotube [Micah J. Green 2009]. Ce vecteur peut être décomposé en deux scalaires,  $m$  et  $n$ , tel que :

$$Ch = n.a_1 + m.a_2$$

Selon les valeurs de  $m$  et  $n$ , on définit trois types de nanotubes :

- → Si  $m=0$ , on dira que le nanotube a une structure de type zig-zag
- → Si  $m=n$ , on dira que le nanotube a une structure de type fauteuil ou armchair
- → Dans les autres cas, on dira que le nanotube est chiral.

Les différentes structures de nanotubes monofeuillets décrivent uniquement le nanotube sous forme isolée. Généralement Les nanotubes monofeuillets produits présentent un arrangement bidimensionnel hexagonal compact sous forme de nanocristaux couramment appelés fagot (*fig I.7*).



*Figure I.7: Représentation schématique et photographique des nanotubes, à gauche, schéma d'un cristal de sept nanotubes [Izard 2004]. à droite, image photographique sous MET de faisceaux de nanotubes monocouches (collerette brute produite par arc électrique). [Marcoux 2002]*

Le nombre de tubes dans un fagot est généralement d'une vingtaine à une centaine de tubes. [Journet 1997], [Stones 1986]. La distance, centre à centre, entre deux tubes est égale à deux fois le rayon, plus l'espace inter-tubes. Les fagots sont constitués de nanotubes de même diamètre, comme représenté sur la (*fig I.7*). [Marcoux 2002]

## I.5 Synthèse des nanotubes

Bien qu'étant formés de feuillets de graphène concentriques, les NTC ne sont pas produits en enroulant les feuilles de graphène, comme on pourrait le croire. Cette structure est obtenue en plusieurs étapes. Tout d'abord il faut générer des atomes de carbone à l'état gazeux à partir

d'une source solide (graphite) ou gazeuse (CO, éthylène). Puis, ces espèces carbonées pourront alors se dissoudre et diffuser à travers un composécatalytique, on parle alors de solution solide. Enfin lorsque la solution solide arrive à saturation le carbone précipite en surface et forme les parois des NTC. Il existe plusieurs méthodes de synthèse de NTC suivant la source de carbone et les moyens utilisés afin d'obtenir des atomes de carbone à l'état gazeux. Les méthodes les plus communes sont : au laser, à l'arc électrique, au four solaire et par CVD (chemical vapour deposition). Cette dernière est la méthode qui permet d'obtenir la meilleure pureté et dont le processus est le mieux contrôlé.

### I.5.1 Méthode de l'arc électrique

La méthode de l'arc électrique a été la première (1993) permettant d'obtenir des MWNTs et des SWNTs et permet actuellement de produire des quantités de l'ordre de quelques grammes par synthèse [S.Iijima, 1993 ; D.Bethune, 1993]. Le principe est le suivant. Deux électrodes de graphite de 5 à 20 nm de diamètre sont placées dans une enceinte contenant un gaz inerte tel que l'Hélium ou l'Argon à une pression d'environ 500 Torr. La cathode est fixe ; elle est refroidie tout au long de la synthèse. L'anode est mobile et peut être translaturée vers la cathode. Une fois mises sous une tension de l'ordre de 30V, les électrodes sont rapprochées à 1 mm l'une de l'autre. Un arc électrique se forme alors. On maintient par la suite les électrodes à une distance de l'ordre de 1 cm. L'énergie dissipée par effet Joule dans l'anode, non refroidie, chauffe le graphite jusqu'à son point de sublimation. La formation de l'arc électrique s'accompagne de l'apparition d'un plasma, la température pouvant s'élever jusqu'à 6000 K. Pour compenser la consommation de l'anode au cours de la synthèse, celle-ci est rapprochée continuellement de la cathode. En fin d'expérience, on récupère sur la cathode un mélange de MWNTs, de suie et de fullerènes (*fig. I.8*). L'addition d'un catalyseur métallique à l'anode, tel que du Fer, du Cobalt ou du Nickel conduit à l'obtention de SWNTs. La suie récupérée est alors composée de SWNTs, de nanoparticules métalliques noyées dans du carbone amorphe ou encapsulées dans des coques graphitiques, des fullerènes, du carbone amorphe, des coques graphitiques vides appelées oignons et du carbone graphitique. Les paramètres du montage (distance entre les électrodes, tension, nature et pression du gaz inerte, composition du catalyseur) peuvent être ajustés pour optimiser le rendement ou le diamètre moyen des nanotubes.[O'connell, M. J. Taylor2006 ; Son, H.2006]

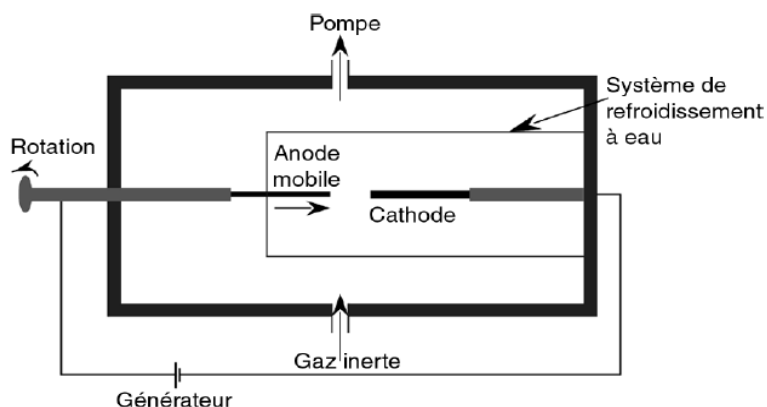


Figure I.8: Schéma représentant un montage de synthèse de nanotubes sous arc électrique. [J. Gaville, 2001]

La synthèse de SWNTs par arc électrique actuellement la plus répandue utilise un catalyseur Y:Ni et conduit à des nanotubes de diamètre moyen de 1.2 à 1.4 nm avec un rendement massique de 90%. En général les nanotubes produits par cette méthode nécessitent une importante purification avant utilisation. La production maximale d'un tel montage est de l'ordre de 10 g/jour de matière récupérée à la cathode. Le coût du montage étant raisonnable, les SWNTs produits par cette méthode sont les moins chers du marché.

### I.5.2 Méthode d'ablation laser

Cette méthode a été rapportée pour la première fois en 1995 [T. Guo 1995]. Elle permet de produire de grandes quantités de SWNTs néanmoins, son coût étant élevé, elle n'est pas très répandue. Il n'existe actuellement plus de sources commerciales de SWNTs synthétisés par ablation laser.

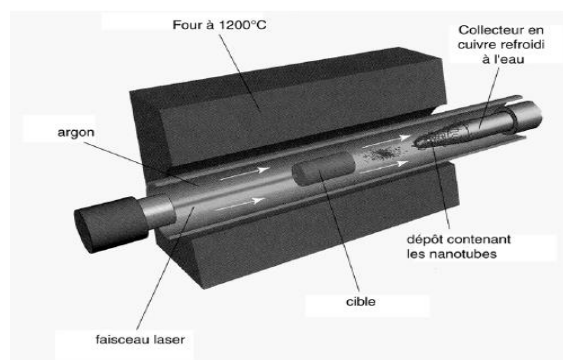


Figure I.9: Schéma du dispositif de synthèse par ablation laser utilisé à l'université de Rice (Texas). [A. Thess, 1996]

Le principe de synthèse est réalisé sur une cible composite constituée de métal de transition et de graphite, dans un rapport massique 1:99, est disposé dans le tube en quartz d'un four. Le montage est placé sous balayage d'un gaz inerte à la pression d'environ 500 Torr et la température interne est maintenue à environ 1200°C. La cible est vaporisée par un faisceau laser. La matière ablatée est entraînée par le gaz vecteur inerte vers un collecteur en cuivre refroidi où elle se condense (*fig. I.9*). Le dépôt formé sur le collecteur est de même nature que celui récolté dans le procédé à arc électrique : SWNTs, nanoparticules enrobées ou encapsulées, oignons, fullerènes, carbone amorphe et graphitique. Le rendement massique en nanotubes mono paroi varie de 20 à 80% selon les paramètres de synthèse choisis (nature, pression et débit du gaz vecteur, nature des impulsions laser, nature et proportion des catalyseurs, température du four). Le rendement optimum du montage présenté sur la figure 10 est de 15 g/jour de suie collectée.

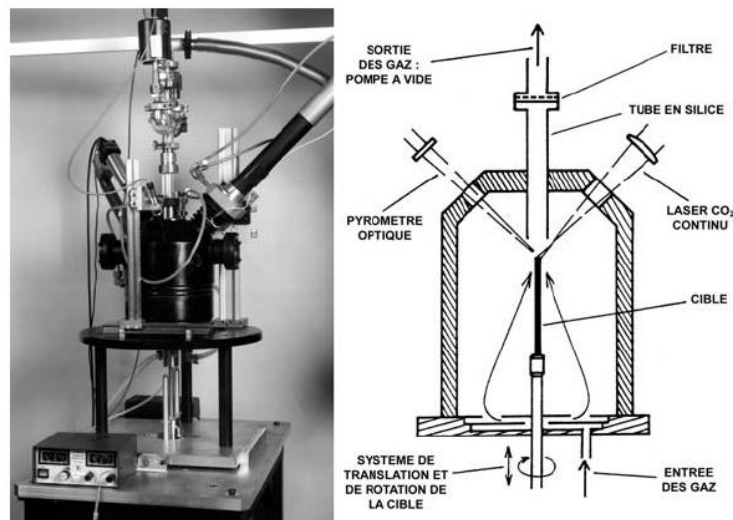


Figure I.10 : Photo et schéma d'un réacteur de synthèse laser continu ( $CO_2$ ) de l'ONERA [Castignolles 2004]

Les nanotubes commerciaux (*Tubes@Rice*) sont synthétisés par une méthode d'ablation laser qui présente la particularité d'utiliser deux faisceaux lasers [Rinzler 1998], [Smalley 1997]. Les deux lasers pulsés sont synchronisés de manière à ce que l'impulsion du second laser soit absorbée par les vapeurs créées par le premier laser. Ceci minimise la formation de sous-produits en brisant les particules de taille importante arrachées à la première impulsion, ce qui augmente d'autant la quantité de carbone utilisable pour la production des nanotubes. Un tube de quartz de 4" de diamètre interne est placé au centre d'un four à (1100°C). Il contient une cible cylindrique de graphite de 2" de longueur et 1" de diamètre, avec catalyseurs (*Ni/Co*)

(composition molaire : (1 % Co / 1 % Ni / 98 % C). Cette cible tourne sur elle-même et les impulsions lasers la balayent verticalement, de manière à avoir une érosion homogène. Deux lasers pulsés 30 Hz, 1064 nm fournissent des impulsions de 930 mJ, séparées l'une de l'autre de 40 ns. Avec en outre un débit d'argon de 750 sccm (Standard Cubic Centimeter Per Minute) sous une pression de 500 Torr), le système est capable dans ces conditions de produire en 48 heures (20 g) de matériau brut, contenant (40 à 50 %) en volume de nanotubes monocouches. Le constructeur assure une distribution relativement étroite de diamètres autour de (1,2 nm), avec un mélange de différentes chiralités. Les longueurs, quant à elles, sont pour la plupart comprises entre (0,2 et 2  $\mu\text{m}$ ). [Marcoux 2002]

Un des avantages de la méthode de synthèse par ablation laser est qu'elle permet de produire d'assez grandes quantités de nanotubes mono-paroi. Les rendements sont très élevés, (70% à 90%) de la masse de graphite de départ est convertie en nanotubes. Un autre avantage est qu'elle permet aujourd'hui un contrôle de la distribution en diamètre avec une précision de l'ordre de (5%) [Jost 1999]. L'un des gros inconvénients de cette méthode est qu'elle nécessite, pour l'instant, une purification du produit brut afin de disposer d'échantillons ne contenant que des nanotubes de carbone. En effet, la suie issue de la synthèse ne contient pas seulement de nanotubes de carbone mono-paroi, mais aussi du carbone amorphe, des restes de catalyseurs et éventuellement des fullerènes. Les méthodes de purification les plus utilisées sont toutes à base de traitements acides et engendrent des défauts dans les nanotubes. Le travail actuel est encore et toujours d'améliorer le contrôle de la distribution en diamètre et d'obtenir un produit brut plus "propre".

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

Cette technique de synthèse est celle utilisée par la majorité des chercheurs afin d'améliorer la qualité des nanotubes synthétisés. Elle permet également la synthèse d'un très grand volume de NTCs en peu de temps. La synthèse par CVD est effectuée en amenant une source de carbone en phase gazeuse à l'aide d'une source d'énergie (plasma ou chauffage résistif). Les gaz couramment utilisés sont le CH<sub>4</sub>, CO, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> et même éthanol. La source de chaleur sert à "craker" les molécules en espèces atomiques réactives. Les vapeurs sont alors transportées vers un substrat chauffé et couvert de particules métalliques (catalyseur). La synthèse par CVD se fait généralement en 2 étapes: Préparation du catalyseur et synthèse des nanotubes. La préparation du substrat couvert de nanoparticules peut se faire de différentes façons: Utilisation d'un décapant chimique (souvent NH<sub>3</sub> à haute température) ou par recuit

thermique. Les températures utilisées sont généralement entre 650 – 900°C pour la croissance des nanotubes et les rendements sont autour de 30%.

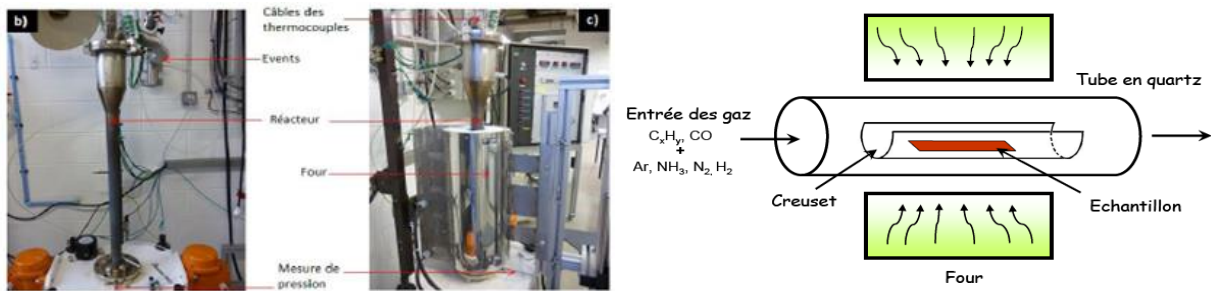


Figure I.11: Photo et schéma descriptif d'un réacteur CVD pour la croissance des (NTC) [Gohier 2007]

La plupart des procédés rencontrés sont souvent optimisés pour un type de gaz. Il est alors difficile de faire une étude comparative. Cependant quelques études montrent que le changement de type de gaz peut induire des variations sur les dimensions des tubes obtenus à savoir leur longueur et leur diamètre [Lee2003], et sur le type de structure (fibre, NTC) [Chen2000]. Notons que le rôle du gaz injecté en présence du gaz précurseur ( $N_2$ ,  $H_2$ ,  $NH_3$ , ...) est d'éliminer le carbone amorphe indésirable (bloque l'activité catalytique de la particule catalytique) qui se dépose sur le substrat.

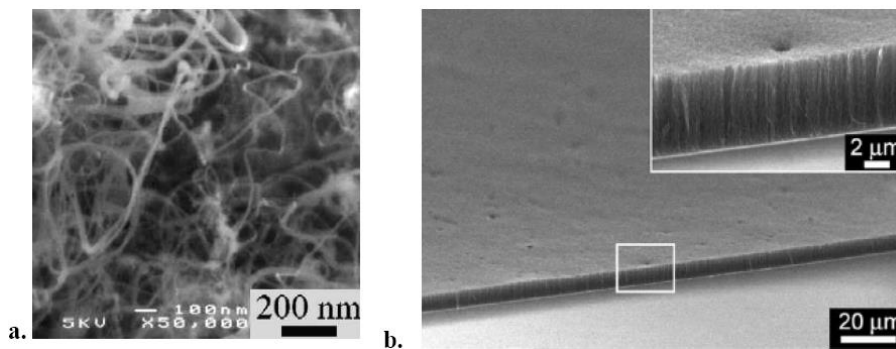


Figure I.12: Photos de nanotubes synthétisés par CVD : (a) (MWNT) désorientés [Emmenegger 2003] (b) (SWNT) orientés verticalement par soutien mutuel [Maruyama 2005]

La température joue un rôle important dans la structuration et l'ordre local de carbone au sein de la structure des nanotubes. Lee et al ont observé l'amélioration de la graphitisation des parois quand la température de croissance augmente [Lee2001, Bae2005]. Pour les nano-fibres de type «bamboo» il a été montré que la température pouvait favoriser la formation des

compartiments [Lee2002]. Il existe également des variantes de la CVD telle que le procédé aérosol. Il s'agit de composés organo-métalliques utilisés pour la croissance de nanotubes de carbone. Sous l'effet de la température ces précurseurs se subliment et le catalyseur nécessaire à la formation des nanotubes est ainsi formé. La méthode aérosol la plus connue est le HiPCo. Les produits de la décomposition thermique de  $(\text{FeCo})_n$  réagissent pour former des agrégats de fer en phase gazeuse. Ces derniers agissent comme des sites de nucléation.

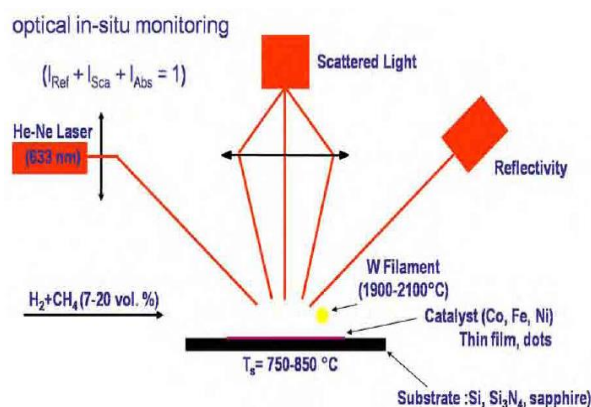
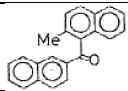


Figure I.13: Schéma du dispositif expérimental utilisé pour la croissance des (SWNT) et des nanotubes biparois par (HFCVD) avec un suivi optique in situ. [Buchoux 2011]

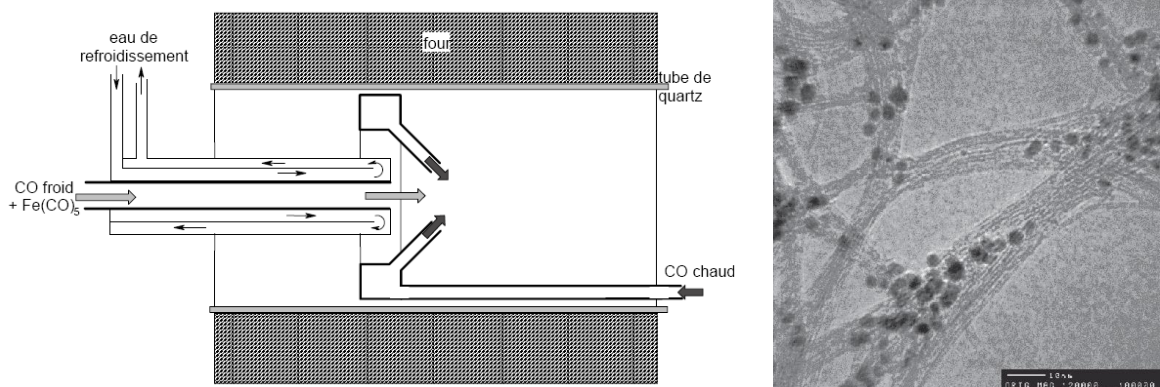
Les résultats les plus marquants dans la synthèse de nanotubes de carbone réalisés par CVD sont résumés dans le tableau suivant:

Tableau I 1: Résultats de la synthèse de nanotubes de carbone réalisé par CVD [Gohier 2007]

Référence	Catalyseur/Support	Température	Gaz	Produit
[Yudasaka 1995]	Ni (1-100 nm)	700°C		MWNT
[Dai 1996]	Mo	1200°C	CO	SWNT
[Fan 1999]	Fe (5 nm)/Si	700°C	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	MWNT
[Cassell 1999]	Fe-Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>	900°C	CH <sub>4</sub>	SWNT
[Nikolaev 1999]	Fe(CO) <sub>5</sub>	800-1200°C	CO	SWNT
[Jung 2001]	Ni (2-7 nm)	800°C	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> /NH <sub>3</sub>	Nano-fibres « bamboo »
[Hongo 2003]	Fe (2 nm)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	650°C	CH <sub>4</sub>	SWNT
[Flahaut 2003]	Mg <sub>x</sub> Co <sub>y</sub> Mo <sub>z</sub> O	1000°C	CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub>	DWNT
[Hu 2004]	Co-Mo	800°C	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH/Ar/H <sub>2</sub>	SWNT
[Hata 2004]	Fe (1 nm)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	750°C	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ~100ppm (H <sub>2</sub> O)	SWNT
[Zhang 2004]	Co-Mo	750°C	CO	SWNT
[Maruyama2005]	Co-Mo	800°C	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	SWNT
[Kim 2006]	MgO:Fe:Mo	850°C	CH <sub>4</sub> /NH <sub>3</sub> /Ar	DWNT
[Cantoro 2006]	Al/F (0,3 nm)/Al (0,2 nm)	350°C	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	SWNT

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

Le terme HiPCO signifie (High-Pressure Carbon Monoxide Deposition), dans cette technique, le CO est utilisé comme source de carbone en continu. Le catalyseur utilisé est le  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ . La particularité de ce système est que le CO et le catalyseur sont introduits ensemble (mélange) dans la chambre réactionnelle.



*Figure I.14: Schéma descriptif et photo de production de nanotubes, à gauche : le schéma de la production de nanotubes par méthode HiPCO [Marcoux 2002] et à droite: l'image TEM de nanotubes (HiPCO). [Nikolaev 1999]*

L'avantage majeur de ce système est que les paramètres des NTCs peuvent être contrôlés en variant la pression de CO introduit dans le système. Cette technique produit essentiellement des NTCs simple paroi. Aussi, comme le catalyseur n'est pas déposé sur un substrat, les NTCs obtenus ne sont pas alignés, mais distribués de façon aléatoire. Cette méthode est donc très utile pour la production de NTCs simple parois à l'échelle industrielle.

### I.6 Purification des nanotubes

La purification des NTCs constitue encore aujourd'hui un obstacle majeur à la production industrielle et à l'utilisation commerciale des NTCs. Les techniques les plus performantes sont souvent très coûteuses et donnent de faibles rendements. Il existe plusieurs méthodes pour la purification des nanotubes de carbone, mais aucune d'entre elles n'est parfaite. Des conditions très dures sont souvent nécessaires selon la méthode de synthèse utilisée. Les impuretés principales sont des feuilles de graphite, du carbone amorphe, des métaux (catalyseur) et des fullerènes. Évidemment, toutes ces impuretés ont une influence dramatique sur les propriétés désirées.

Le but de la purification des NTCs n'est pas d'obtenir des tubes sans défauts, mais plutôt d'obtenir une distribution de taille (diamètre et longueur) la plus étroite possible. Les



impuretés principales sont des feuilles de graphite, du carbone amorphe, des métaux (catalyseur) et des fullerènes. Évidemment, toutes ces impuretés ont une influence dramatique sur les propriétés désirées. Il y a deux grandes classes de méthodes de purification: Structure-dépendante et taille dépendante.

### **I.6.1 Les méthodes chimiques**

Les principales méthodes chimiques utilisées pour purifier les échantillons de carbone sont de deux types. D'une part, les méthodes d'oxydation sélective [Ko F.H. 2005] permettent d'éliminer par oxydation les impuretés (catalyseur, carbone amorphe) sans affecter les tubes à une température inférieure à 400°C. Il existe des « améliorations » permettant de pallier des imperfections des méthodes décrites, notamment l'intercalation de potassium permettant d'exfolier les couches de graphite autour des particules métalliques et ainsi réduire le nombre de traitements nécessaires pour les enlever [Coleman J.N.2000]. D'autre part, la fonctionnalisation et la solubilisation sélective des tubes par rapport aux impuretés [Yudaska M 2000][Rinzler A.G.1998] permettent d'isoler par filtration ou décantation les nanotubes des impuretés non tubulaires. Les techniques utilisées pour la solubilisation et la fonctionnalisation des nanotubes de carbone sont décrites dans la section suivante.

### **I.6.2 Méthodes physique de purification des échantillons de nanotubes**

Les méthodes physiques utilisées pour purifier les échantillons impliquent généralement des étapes successives de filtration et de centrifugation. Par exemple, l'un des procédés de purification établi par l'équipe de Smalley [Yu A. 2006] est une succession d'étapes, chacune étant destinée à éliminer un type d'impuretés. Il met en jeu d'abord une étape de reflux dans l'acide pour oxyder les particules de catalyseur et le carbone amorphe, puis trois à quatre cycles de centrifugation, redispersion dans l'eau déionisée, et filtration croisée en milieu basique. Ce premier cycle permet d'obtenir des tubes purifiés de qualité moyenne. Les échantillons de haute qualité sont ensuite obtenus après une nouvelle agitation à chaud dans l'acide, une filtration croisée, puis un reflux dans l'acide et enfin la finalisation du procédé par un recuit à 1200°C. Certaines équipes ont également développé des techniques de purification utilisant d'autres méthodes physiques comme l'ultracentrifugation [Bandow S. 2005], la microfiltration [Kim Y. 2005] et la filtration magnétique [Dyke C.A. 2005]. Des techniques de chromatographie ont enfin été développées pour séparer les nanotubes des impuretés présentes dans les échantillons bruts de synthèse. On peut évoquer quatre types de

chromatographies ou techniques s'en approchant : la chromatographie sur gel de silice [Zhao B 2001], la chromatographie d'exclusion stérique [Zhao B 2001], la chromatographie sur gel de polyacrylate de potassium [Holzinger M. 2000] et l'électrophorèse [Doom S.K. 2002]. Dans ces quatre cas, les échantillons de nanotubes utilisés sont en fait constitués de nanotubes déjà purifiés et souvent fonctionnalisés chimiquement ou solubilisés par la présence de surfactant (SDS) ou de polymère. Un des avantages des techniques de purification par chromatographie est que, dans la majorité des cas, les échantillons obtenus en sortie de colonne sont homogènes en taille (longueur et / ou diamètre des tubes) [Duesberg G.S. 1999].

### I.6.3 Ouverture des nanotubes

On distingue deux principales méthodes d'ouverture. Les nanotubes peuvent être ouverts par oxydation thermique, en chauffant les nanotubes en présence d'oxygène à l'air [P. M. Ajayan 1993], ou par oxydation chimique en milieu liquide [S. C. Tsang 1994]. Ces deux méthodes conduisent à l'ouverture des MWNTs et des SWNTs. Cependant, les conditions d'oxydation des MWNTs doivent être plus sévères que pour les SWNTs du fait du nombre plus important de parois. Selon Ajayan et al, les conditions optimales d'ouverture de MWNTs synthétisés par arc électrique impliquent un chauffage à l'air à 700°C pendant 15 minutes [P. M. Ajayan 1993]. L'ouverture se fait par écaillage feuillet par feuillet des extrémités des nanotubes. L'ouverture des SWNTs par oxydation thermique se fait en général à des températures plus faibles, typiquement comprises entre 350°C et 500°C pendant 30 minutes à 1-2 heures pour des SWNTs synthétisés par arc électrique [M. V. Chernysheva 2007]. L'oxydation thermique des SWNTs conduit en général à de meilleurs taux d'ouverture que pour les MWNTs car il n'y a qu'une seule paroi à oxyder.

La méthode chimique d'ouverture consiste à mettre en contact les nanotubes avec un agent chimique oxydant, typiquement un acide concentré comme HNO<sub>3</sub> [Y. K. Chen 1997], [J. Sloan 1998], [A. Chu 1996], H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ou un mélange des deux [B. C. Satishkumar 1996]. L'attaque acide se fait de préférence au niveau des défauts et des points de flexion des nanotubes [S. C. Tsang 1994]. De telles courbures sont engendrées par la présence d'hétérocycles impliquant cinq atomes de carbone au lieu de six. Ces défauts structuraux sont en particulier nécessaires pour fermer les nanotubes à leurs extrémités. Les extrémités des nanotubes sont donc des sites d'ouverture préférentiels. L'ouverture des SWNTs peut aussi se faire par les parois des nanotubes, aux endroits où des défauts structuraux étaient initialement présents. Par contre, pour les MWNTs, la probabilité pour que des défauts structuraux se superposent aux mêmes

endroits sur toutes les parois est quasiment nulle et l'ouverture se fait essentiellement aux extrémités. D'autres agents chimiques oxydants [B. C. Satishkumar 1996] peuvent être aussi utilisés pour l'ouverture des nanotubes comme  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{OsO}_4$ ,  $\text{HF/BF}_3$ . L'ouverture par reflux à l'acide nitrique (qui est la plus utilisée), comme l'utilisation d'autres oxydants, présente l'inconvénient de conduire à la fonctionnalisation des bouts et des parois des nanotubes par des groupes carboxyliques ( $-\text{COOH}$ ), carbonyles ( $-\text{CO}$ ) et hydroxyliques ( $-\text{COH}$ ). L'élimination de ces groupes peut se faire par des recuits thermiques à haute température sous atmosphère inerte [Y. K. Chen 1997]. D'autre part, l'oxydation des nanotubes peut conduire à la présence de débris carbonés qui forment un bouchon à l'ouverture ainsi créée. L'élimination de ces obstructions au niveau des ouvertures peut se faire par un recuit à haute température. [J. Cleuziou 2007]

## I.7 Propriétés des nanotubes de carbone

Les nanotubes de carbone possèdent des propriétés physiques exceptionnelles. A très faible déformation et sous charge le module d'Young axial est compris varie de 270 à 950 GPa pour les MWNT et de 550 à 1060 GPa pour les SWNT contre 210 pour l'acier au carbone. A très forte résistance à la traction 150 GPa, plus de 100 fois supérieure à l'acier ultra-résistant.

A très forte conductivité thermique varie entre 3000 et 6000  $\text{W m}^{-1}\text{K}^{-1}$  contre 400  $\text{W m}^{-1}\text{K}^{-1}$  pour le cuivre, La conductivité électrique est au même niveau que le cuivre. Evidemment, la meilleure dispersion des nanotubes dans les matériaux composite permet d'atteindre les mêmes performances.

### I.7.1 Propriétés mécaniques

La force des liaisons covalentes présentes dans les feuillets de graphène constituant les nanotubes (énergie de liaison  $\text{C}=\text{C}$  : 610 kJ/mol [R. Sanderson 1976], confère aux nanotubes des propriétés mécaniques exceptionnelles. Dans les années 1990-2009, des premières simulations sur des SWNT ont mis en évidence des modules de Young variant de 1 à 5,5 TPa [G. Overney 1993][B. Yakobson 1996][Y. Jin 2003] [J. P. Lu 1997], et d'environ 1 TPa pour les MWNT. Concernant la contrainte à la rupture des NTC, elle est comprise entre 13 et 52 GPa pour des SWNT [M. Yu 2000], et entre 3 et 60 GPa pour des MWNT [M. Yu 2000][G. Yamamoto 2014]. Au vu de ces propriétés mécaniques, les NTC sont des candidats potentiels en tant que renfort dans différentes matrices [J.N.Coleman 2006] pour augmenter les propriétés mécaniques de matériaux comme les fibres [K. Song 2013], ou les films [K. Ryan 2007].

### I.7.2 Propriétés thermiques

Concernant les propriétés thermiques des NTC, une simulation a mis en évidence une conductivité thermique pouvant aller jusqu'à 6600 W/m.K pour un SWNT individuel [S. Berber 2000]. Des expérimentations, sur des NTC individuels, ont permis d'obtenir des conductivités de 3500 [E. Pop 2006], et 200-3000 W/m.K [P. Kim 2001][J. Yang 2001], à 300 K pour des SWNT et MWNT respectivement. Par ailleurs, il a été démontré que la conductivité individuelle d'un NTC est bien supérieure à celle d'un ensemble de NTC alignés du fait des résistances de contact entre eux, puisque la conductivité thermique est passée de 3000 W/m.K pour un NTC unique à environ 400 W/m.K pour un ensemble de NTC [P. Kim 2001].

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

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

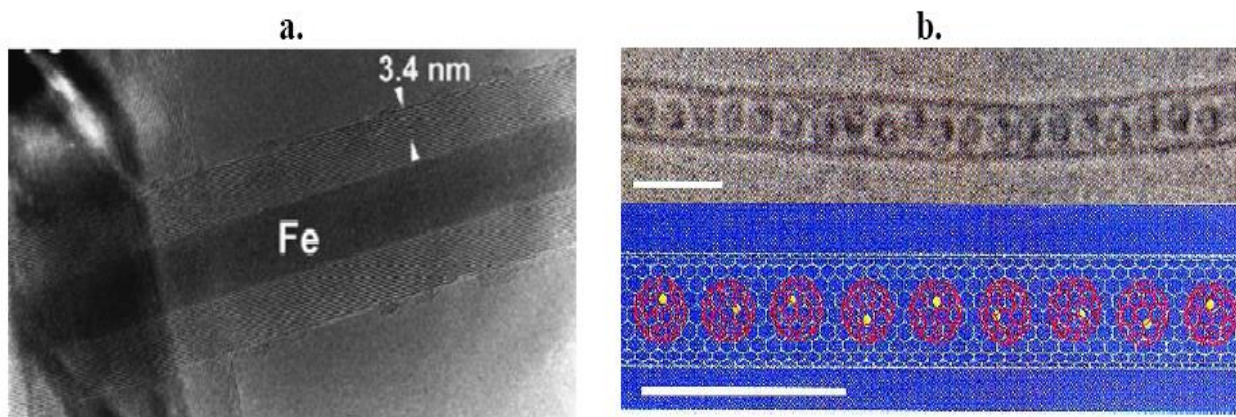
### I.7.3 Propriétés optiques

Les propriétés optiques des nanotubes de carbone sont moins mises en avant que leurs propriétés électroniques, ou mécaniques, mais se révèlent tout aussi intéressantes. Il en existe deux types de propriétés optiques des nanotubes ; les propriétés optiques linéaires en fagots ou individualisés, ainsi que les propriétés optiques non-linéaires. Ainsi pour ne pas être long pour expliquer ces propriétés en détail, nous allons prendre le cas des propriétés linéaires pour les tubes en fagots. Les propriétés électroniques originales des tubes induisent des propriétés optiques également originales. La densité d'états des nanotubes mono feuillets est caractérisée par l'existence de singularités de Van Hove. Les transitions électroniques possibles entre singularités du même ordre déterminent le spectre d'absorption. Ces transitions dépendent évidemment du type de nanotube, métallique ou semi-conducteur, mais également du diamètre  $d$  du nanotube considéré, avec une dépendance en  $1/d$  en première approximation [L. Boumia 2016].

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

### I.7.4 Propriétés de capillarité

Nous avons souligné précédemment, parmi les propriétés de forme remarquables des nanotubes, la présence en leur centre d'un canal lisse, droit et unidimensionnel, lequel est accessible après une étape de coupure des tubes. Ce canal peut être vu comme un réservoir nanométrique, ce qui fut l'objet du paragraphe précédent, ou encore comme un moule ou un réacteur, c'est l'objet de ce paragraphe. De 1992 à 2001, plus de 100 articles ont été publiés sur le thème du remplissage des nanotubes de carbone par des éléments solides pour constituer des nanofils encapsulés. La liste des compositions des nanofils synthétisés est longue : éléments purs (Pb, Bi, Sn, Mn, Cr, Fe, Ni, Co, Pd, Cu, etc.), oxydes ( $\text{MoO}_3$ ,  $\text{SnO}$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{GeO}_2$ , etc.), carbures ( $\text{LaC}_2$ ,  $\text{SiC}$ ,  $\text{TiC}$ , etc.), sulfures ( $\text{CrS}_x$ ,  $\text{NiS}_x$ ,  $\text{CrS}_x$ , etc.), chlorures, nitrures, alliages.



*Figure I.15: Photomicrographes montrant l'intégration d'atomes dans des nanotubes (a) Fe encapsulé dans un MWNT [Grobert 1999] et (b) C82 encapsulé dans un (SWNT). [Suenaga 2000].*

Le concept de base pour le remplissage est l'écoulement d'une phase liquide par capillarité à une température donnée, suivi d'une solidification lors du refroidissement. Ce concept est mis en œuvre dans deux types d'approches différentes : celle où un liquide est inséré dans un

nanotube existant, et celle où le nanotube et son contenu croissent simultanément. Dans ce dernier cas, il n'y a pas bien entendu d'étape de coupure des tubes.

1. Les méthodes de type « insertion d'un liquide » sont basées :

-Soit sur l'emploi direct de la capillarité sans transformation chimique;

-Soit sur l'utilisation de la capillarité avec des solutions contenant des réactifs, suivie d'une réaction chimique confinée.

2. Les méthodes de type « croissance simultanée » sont basées sur le principe de la formation simultanée des nanotubes enveloppes et du matériau encapsulé par un mécanisme de type catalytique. Dans cette catégorie peuvent être classées les méthodes suivantes : croissances par arc électrique, par ablation laser, par décomposition catalytique à partir de particules métalliques ou de métallocènes.

### I.7.5 Propriétés électroniques

L'une des caractéristiques importantes des nanotubes de carbone est le lien étroit existant entre leur structure spatiale (la nature du repliement) et leurs propriétés électroniques. Ainsi, en fonction de leur chiralité, les nanotubes de carbone peuvent être métalliques ou semi-conducteurs. Un nanotube est métallique si  $(2n + m)$  est un multiple de 3, ou de manière équivalente, si  $(n - m)$  est un multiple de 3. Les nanotubes de type chaise, définis par le couple  $(n, n)$ , sont donc métalliques ; les autres tubes sont semi-conducteurs en raison des effets de courbure. D'un point de vue technologique, les nanotubes de carbone présentent des propriétés très attrayantes. Métalliques, les nanotubes peuvent porter des densités de courant très grandes,  $10^9 \text{A.cm}^{-2}$ , valeur extrêmement élevée quand nous la comparons à celle d'un métal usuel,  $10^6 \text{A.cm}^{-2}$ . Semi-conducteurs, une application centrale vise à les intégrer dans des dispositifs tels que les transistors à effet de champ constituant ainsi des portes logiques laissant, ou non, passer le courant. Ainsi, le cadre de ce travail cherche plus à exploiter les propriétés mécaniques et les caractéristiques géométriques des nanotubes. Cependant, que cela soit pour exploiter ces propriétés électroniques ou ces propriétés mécaniques, il n'existe pas de méthode fiable permettant de produire des nanotubes aux propriétés ciblées. Cette absence de contrôle des propriétés du matériau au niveau de la production est perçue comme un blocage fondamental pour l'exploitation des nanotubes de carbone pour la nanoélectronique. Cela constitue également une difficulté majeure pour leur exploitation comme nano-sondes. Au-delà des différentes méthodes de synthèse et de manipulation, une façon d'aborder ce problème est d'intervenir après synthèse en développant des méthodes

aptes à modifier les nanotubes de carbone. Si cette dernière approche n'est peut-être pas la plus satisfaisante à terme pour ce qui concerne une éventuelle production industrielle, tant du point de vue des coûts que de la mise en œuvre, elle présente l'énorme avantage de proposer des solutions dans le cadre de la production à l'unité, qui est elle tout à fait adaptée pour des travaux de recherche. En outre, cette capacité à modifier les nanotubes de carbone, les cordes ou faisceaux pour les monoparois ou la capacité à éplucher des multi-parois, peut s'avérer une source d'information utile pour modéliser les propriétés des nanotubes de carbone. La résistivité électrique des nanotubes de carbone est de :  $10^{-3}$  à  $10^{-4}$   $\Omega$ .cm (un record pour une molécule unique) pour les nanotubes mono-feuillet métalliques.  $10$   $\Omega$ .cm pour les nanotubes de carbone mono-feuillet semi-conducteurs.  $10^4$   $\Omega$ .cm pour les nanotubes de carbones multi-feuillets. [L. BOUMIA 2016].

### I.8 Défauts des nanotubes de carbone

Parmi les défauts présents dans les nanotubes pouvant avoir une influence notable sur les propriétés mécaniques, nous distinguons les dislocations, les agglomérats, et les défauts topologiques. Les atomes de carbone peuvent former par exemple des pentagones ou des heptagones plutôt que des hexagones. Les dislocations entraînent une diminution de la résistance à la rupture, alors que les défauts topologiques, lorsqu'ils induisent une courbure locale de la couche de graphite, peuvent diminuer le module élastique effectif d'un nanotube. Les pentagones, supposés à l'origine des courbures observées par TEM, ont été détectés par microscopie à effet tunnel car ils induisent une modification de la densité électronique locale. Le nanotube multiparois est formé de plusieurs couches concentriques et, comme dans le cas du graphite, chaque couche interagit avec ses voisines par l'action des forces de Van der Waals. Ces forces étant faibles, nous pouvons nous interroger sur la qualité du couplage mécanique entre les couches.

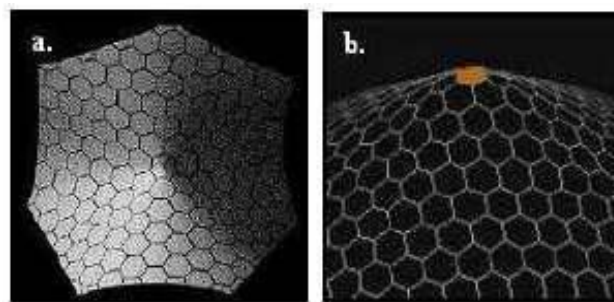


Figure I 16: Défauts pentagonaux et heptagonaux se traduisant par :  
(a) un coude [Lambin1995], (b) des jonctions Y  
(c) un changement de diamètre [S.rizk 2009]

La morphologie et la qualité structurale des nanotubes multiparois vont dépendre étroitement de la méthode de synthèse utilisée. Les nanotubes produits par arc électrique contiennent peu de défauts structuraux du fait de la température élevée des atomes de carbone lors du processus de synthèse, et sont en majorité rectilignes.

Les courbures observées sur certains nanotubes sont dues à des contraintes mécaniques plutôt qu'à des défauts de structure. Les nanotubes synthétisés par décomposition catalytique d'un hydrocarbure sont souvent très longs et sont parfois regroupés en fibres continues de nanotubes. Sur la (fig I.17) on peut voir l'influence des cycles non hexagonaux sur les feuillettes de 2 nanotubes multicouches.

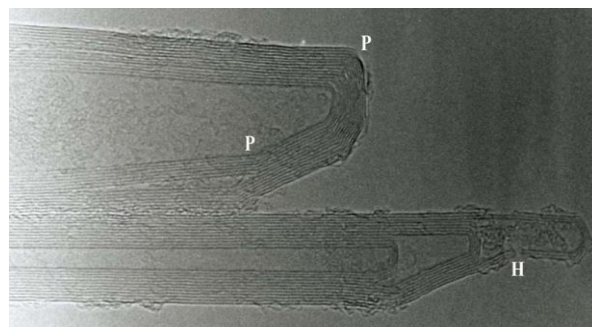


Figure I.17 Loiseau, Jean: Image MET des extrémités de deux nanotubes multicouches. On a indiqué quelques-uns des cycles non hexagonaux : (P) indique un pentagone et (H) un heptagone. (Image : Annick -Michel Benoît).

La combinaison de plusieurs de ces défauts sur un tube peut induire un grand nombre de géométries particulières. Ainsi, du fait de l'annulation de leurs courbures respectives à un niveau global mais non à un niveau local, une paire heptagone-pentagone (appelé défaut de Stone-Wales [Stones 1986]) peut provoquer une variation de diamètre et de chiralité le long du tube (fig I.18).

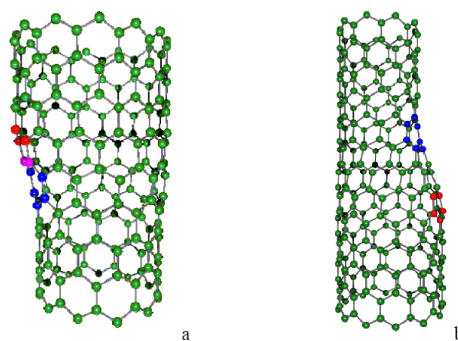
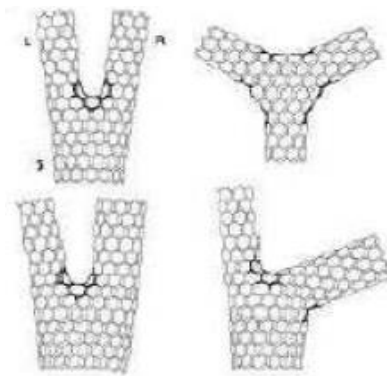


Figure I.18: Introduction d'une paire pentagone-heptagone provoquant une variation de diamètre et de chiralité : (a) de (11,0) à (12,0) ; (b) de (9,0) à (12,0).



De telles combinaisons peuvent expliquer la forme torsadée de certains nanotubes multicouches produits par décomposition catalytique d'hydrocarbures. En introduisant ces défauts en plus grand nombre dans le réseau graphitique, il est possible d'imaginer une grande quantité de structures variées (jonctions en Y, en T, etc.) (fig I.19).



*Figure I.19: Schéma descriptif des différents défauts, défauts pentagonaux et heptagonaux se traduisant par des jonctions.*

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

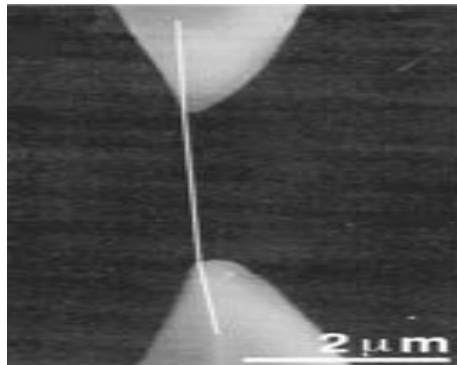
1. Lorsqu'un catalyseur métallique est employé dans la synthèse on le retrouve dans l'échantillon brut. Il est d'autant plus difficile de s'en séparer qu'il est le plus souvent sous forme de particules nanométriques (rendant difficile une séparation par filtration ou centrifugation) et recouvert de plusieurs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

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

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

Leurs dimensions nanométriques et leurs propriétés spécifiques font des nanotubes de carbone des matériaux très intéressants du point de vue des applications. Ce sont des candidats potentiels pour l'électronique moléculaire. Des hétérojonctions ont déjà été réalisées au sein d'un nanotube ou en couplant deux nanotubes (l'un métallique et l'autre semi-conducteur). Il a aussi été montré qu'ils se comportent comme des transistors à un électron. De part leur très important facteur de forme, ils sont d'excellents émetteurs d'électrons sous faible champ. Cela

intéresse particulièrement l'industrie des écrans plats. Ils peuvent stocker une quantité importante d'hydrogène et intéressent donc l'industrie des batteries [D. Sébastien 2001].



*Figure I 20: Photo d'un essai de traction sur un nanotube individuel à l'aide d'un AFM. D'après Yu et al.*

Les propriétés mécaniques des nanotubes de carbone sont également utilisées pour réaliser des NEMS (Nano Electro Mechanical Systems). Citons par exemple les RAM (Random Access Memory) [W. Kang 2005], les vérins de rotation [Fennimore 2003], les nano leviers avec feedback [K. Changhong 2004], les actionneurs photomécaniques [Lu 2007], les électrodes transparents résistantes, les LED flexibles et autres [M. Zhang 2005].

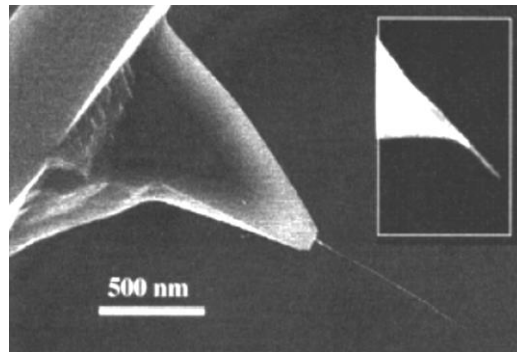
En outre, les nanotubes sont d'excellents matériaux pour le renforcement de matrices polymères par exemple. Ils seraient également susceptibles d'être employés comme muscles artificiels. Ils peuvent aussi être utilisés pour des composites à haute valeur ajoutée, comme par exemple les articles de sport, la défense, l'aéronautique. Il existe d'ailleurs déjà des prototypes utilisés par des sportifs de haut niveau (cyclistes utilisant des vélos dont le cadre est un matériau composite contenant des nanotubes, joueurs de tennis utilisant des raquettes à base de nanotubes de carbone, joueurs de hockey utilisant des crosses dopées en nanotubes de carbone. . . ).

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

### **I.9.1 Pointes AFM**

La microscopie électronique projette une image en deux dimensions. Pour accéder à la troisième dimension, il faut utiliser les microscopies à effet tunnel et à force atomique. Le (NTC) semble être la structure idéale pour une utilisation comme pointe dans les microscopies

à force atomique (*AFM*) et à effet tunnel (*STM*) (*fig I.21*). Son premier atout est son facteur de forme (longueur/rayon) souvent supérieur à 100, son diamètre peut même être comparable dans le cas de (*SWNT*) à de simples molécules. D'autre part, ses propriétés mécaniques lui confèrent une bonne stabilité et la possibilité de se déformer élastiquement. Finalement, il peut être fonctionnalisé de manière covalente à son extrémité pour réaliser des mesures chimiques ou biochimiques [Gohier 2007].



*Figure I.21:Photo NTC à l'extrémité d'une pointe. [Gohier 2007]*

Il existe plusieurs méthodes pour accrocher le (*NTC*) sur la pointe. Les premières réalisations ont été effectuées en « collant » sous un microscope optique un fagot de nanotube à l'aide d'un adhésif acrylique [Dai 1996 (2)]. Une autre approche consiste à appliquer un champ électrique entre la pointe et un substrat couvert de (*NTC*). Une dernière technique consiste à faire croître directement le nanotube sur la pointe par *CVD*. [Hafner 1999]

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

### **I.9.2 Fibres à base de (*NTC*)**

Les fibres de carbone sont apparues dans les années 50. Initialement utilisées dans le secteur aéronautique et dans les articles de sport, elles se sont depuis fortement développées et on les retrouve maintenant dans le secteur industriel. Les fibres de carbone utilisées principalement comme renfort dans des matériaux composites à hautes performances, se distinguent en particulier par leurs performances mécaniques en traction, leur très bonne résistance thermique dans des conditions non oxydantes et enfin, leur bonne conductivité électrique

[C. MERCADER 2010]. Une avancée majeure dans ce domaine a été effectuée en 2000 par Vigolo et al [Vigolo 2000] qui ont confectionné les premières fibres (d'un diamètre de  $15\mu\text{m}$ ) de (SWNT) alignés et intégrés dans une matrice polymère (fig I.22a). Le procédé utilisé par Vigolo et al, a été amélioré depuis et a permis de fabriquer des fibres composites de 100 mètres de longueur. [Dalton 2003].

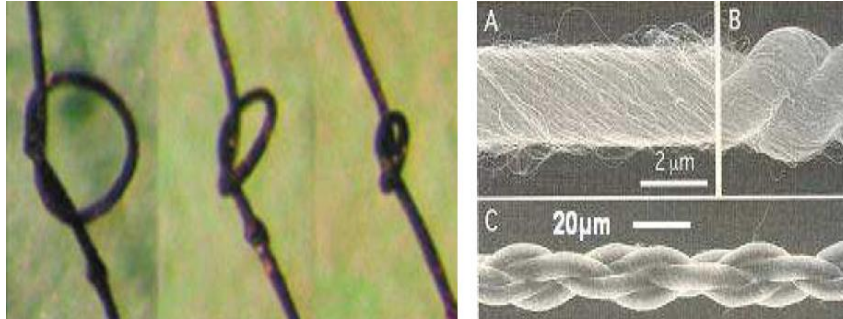


Figure I.22: Photos de fibres composites (a) Fibres composites à base de (SWNT) [Vigolo 2000] (b) (A~C) Fibres et tresses à partir de (MWNT). [Zhang 2004]

Des fibres exclusivement constituées de (MWNT) ont aussi été réalisées. Pour ces dernières, la méthode consiste à « filer » des (NTC) orientés sur un substrat [Jiang 2002] ou bien directement les (NTC) produits pendant une synthèse par CVD (Chemical Vapor Deposition) [Li 2004]. Des « tresses » en (NTC) peuvent ainsi être produites par ces méthodes (fig I.22b). [Zhang 2004].

## I.10 Risques et préventions

Très peu de connaissances sont actuellement disponibles sur la toxicité pour l'homme des nanotubes de carbone. La plupart des données toxicologiques proviennent d'études réalisées in vitro [Muller 2008], ou in vivo [M. Naya. 2012] chez l'animal. Ces travaux sont de surcroît de portée limitée (expositions uniques de courte durée pour la détection rapide d'effets éventuels) et les caractéristiques physiques et chimiques des nanotubes utilisés y sont rarement précisées (types, granulométrie, présence de métaux, etc.). Or les propriétés toxicologiques des nanotubes de carbone sont directement corrélées à leurs caractéristiques physico-chimiques. L'extrapolation des résultats de ces études, souvent contradictoires, à l'homme doit donc être faite avec précaution en tenant par ailleurs compte des multiples différences anatomiques, biologiques et physiologiques entre l'homme et l'animal de laboratoire. Les risques toxicologiques des nanotubes de carbone sont liés aux trois voies d'exposition potentielles : l'inhalation, l'ingestion et le contact cutané. L'appareil respiratoire constitue la voie majeure de pénétration de nanotubes de carbone dans l'organisme humain.

Toutes les étapes de la production allant de la réception et de l'entreposage des matières premières jusqu'au conditionnement et à l'expédition des produits finis, peuvent exposer les salariés aux nanotubes de carbone. De même, leur utilisation et plus précisément, leur manipulation, leur incorporation dans diverses matrices ainsi que l'usinage (découpe, polissage, nettoyage, perçage, etc.) de composites en contenant constituent des sources d'exposition supplémentaire. Leur nature (poudre, suspension dans un liquide, intégration dans une matrice polymère, etc.), les méthodes de synthèse utilisées, le degré de confinement des différentes étapes, la quantité de produits manipulée, les moyens de protection mis en place et la capacité des produits à se retrouver dans l'air ou sur les surfaces de travail constituent les principaux paramètres qui influent sur le degré d'exposition [Ricaud 2008].

Les sols et les surfaces de travail (de préférence lisses avec des coins arrondis) doivent être régulièrement et soigneusement nettoyés à l'aide de linges humides et d'un aspirateur équipé de filtres à très haute efficacité afin de réduire la contamination des lieux et la remise en suspension dans l'air des nanotubes de carbone déjà déposés. Tout renversement doit être immédiatement nettoyé selon une procédure établie en fonction du risque. La présence sur les lieux de travail d'éviers et de douches est nécessaire pour la décontamination des régions cutanées exposées aux nanotubes de carbone. Il est recommandé de porter un appareil de protection respiratoire ; en tenant compte du fait que les objets de taille nanométrique sont susceptibles de passer par la moindre fuite. Pour les travaux exposants (fabrication, manipulation, transfert de nanotubes de carbone, etc.), il est recommandé de porter un appareil isolant à apport d'air externe, à savoir un masque, une cagoule ou une combinaison complète à adduction d'air comprimé. [Hure 2002]

### **I.11 Production mondiale des (NTC's)**

La production mondiale de nanotubes de carbone atteint aujourd'hui plusieurs centaines de tonnes par an : ils sont présents dans les écrans plats, les pneumatiques, l'industrie automobile (Renault et Peugeot expérimentent des nanotubes de carbone en renfort des pièces de carrosserie), les articles de sport (le premier cadre de vélo comportant des nanotubes de carbone concourrait au dernier tour de France)... Cependant, l'étude des effets sur la santé humaine est encore très embryonnaire et leur impact sur l'environnement demeure à ce jour quasiment inexploré. L'américain Hyperion Catalysis fait figure d'acteur historique. Il produit des nanotubes de carbones multi-feuillets (*Fibril*) vendus uniquement en pré-mélanges dans des résines thermoplastiques à une teneur voisine de (15 à 20%). Au début 2006, le groupe

chimique français Arkema s'engage également dans la fabrication de nanotubes de carbone multi-feuillets (Graphistrength) à l'échelle industrielle. Il a pour objectif de se doter d'un pilote de production avec une capacité de 200 tonnes par an courant 2009 et de passer en 2015 à une étape d'industrialisation de masse. Sa gamme de produits comprend également deux prés composites directement vendus sous forme de granulés (nanotubes multi-feuillets mélangés à un polymère). Les autres acteurs sont principalement des petites entreprises essaimées de laboratoires universitaires telles que Nanocyl (*Belgique*), créée en 2002, qui produit environ 30 tonnes de nanotubes multi-feuillets par an.

## I.12 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons décrit les différentes formes allotropiques du carbone et quelques propriétés remarquables des CNTs. Ils sont considérés comme appartenant à une forme allotropique du carbone différente du diamant et du graphite. Lorsque nous avons décrit la structure des CNTs nous sommes partis du graphène parce que les CNTs peuvent être considérés comme des cylindres concentriques de graphène.

Dans un premier temps, nous avons étudié les méthodes de synthèse des nanotubes de carbone. Parmi ces synthèses, la méthode de dépôt chimique en phase vapeur CVD présente de grands avantages. Elle permet de réaliser la croissance des (NTC) de manière localisée et orientée perpendiculaire au substrat.

Nous avons vu les propriétés qu'ils possèdent et les avons comparées à d'autres matériaux plus communs montrant leur caractère exceptionnel. Nous avons présenté un aperçu bref des applications qui pouvaient en découler, nous rendant compte qu'une application donnée nécessitait un type de nanotube particulier SWCNT ou MWCNT et comprenait des contraintes données sur les méthodes d'élaboration.

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

La production industrielle à grande échelle de nanotubes de carbone est en cours de progression. Les méthodes de synthèses sont de plus en plus contrôlées, cependant il est encore difficile de maintenir l'homogénéité des matériaux produits (pureté, structure, diamètre, nombre de paroi, etc.). La combinaison de leurs propriétés mécaniques, thermiques et électriques renforcées avec des densités très faibles font penser que les (CNT) sont les candidats idéaux pour des matériaux composites polymères haute performance.

# **CHAPITRE II**

## **Les nanocomposites (*polymère-nanotubes de carbone*)**

## II.1 Introduction

L'émergence des nanotechnologies vise à élaborer de nouveaux matériaux composites et des composants miniaturisés. L'utilisation des NTC dans les matériaux permet d'obtenir des nouveaux composites (nanocomposites), dans lesquels les charges (NTC) sont organisées à l'échelle du nanomètre. Ces composites présentent un grand intérêt dans différents domaines renfort mécanique, applications photovoltaïque, matériau conducteur,...

Néanmoins, l'utilisation de NTC dans les composites se heurte à un problème majeur à savoir l'agglomération spontanée des NTC entre eux, ce qui limite leurs propriétés potentielles au sein du matériau. À l'heure actuelle, les nanocomposites polymères basés sur les dérivées de carbone comme charges sont dominés par les nanotubes de carbone (NTC). Cependant, le coût relativement élevé des NTC et leurs dispersions et orientations difficiles dans les matrices polymères ont limité la réalisation des matériaux nanocomposites, contenant des NTC bien dispersés avec des orientations contrôlées. Cependant, les propriétés globales de cette génération de nanocomposites demeurent encore faibles par rapport aux caractéristiques intrinsèques des NTC. Ces barrières n'ont pourtant pas arrêté l'essor des NTC, malgré la «nouvelle vague» graphène. L'une des principales explications à ces limitations s'articule autour de la mauvaise dispersion du NTC dans les solvants organiques et les matrices polymères.

Cette partie du mémoire est une synthèse autour des polymères et leurs différentes classes ; ainsi que sur les nanocomposites à base de polymère et des nanotubes de carbone en mettant l'accent sur leurs propriétés thermiques, mécaniques, optiques et électroniques et leurs champs d'applications pour terminer par la dispersion du renfort ainsi que les modes de synthèse.

## II.2 Généralités sur les polymères

Depuis l'aube de la civilisation, l'homme a utilisé des polymères naturels comme matière à partir de laquelle il pourrait produire des armes, des outils, des vêtements, et un abri. Aujourd'hui, les polymères naturels qui comprennent des matériaux tels que le bois, le caoutchouc, la laine, le coton, la soie, le cuir et le papier ont été par des certaines de polymères synthétiques, communément connu sous le nom de plastique. Les polymères, ces dernières années, ont trouvé une utilisation dans une variété d'application. Certains sont utilisés dans des applications dentaires et médicales. Leur excellente isolation les rend bien adaptés aux applications électriques. En outre, ils ont un usage intensif comme matériaux



d'emballage. En termes d'application mécanique, dans certains systèmes, les roulements, les pignons, les joints sont faits de plastique. En remplacement des métaux, ils sont maintenant largement utilisés pour la fabrication des tubes pour le transport des fluides [K. Hachour 2010].

### II.2.1 Définition des polymères

Les polymères sont des matériaux composés de très longues chaînes (macromolécules), elles-mêmes formées de molécules élémentaires (monomères) assemblées entre elles. Ces chaînes sont principalement constituées d'atomes de carbone sur lesquels sont fixés des éléments comme l'hydrogène ou l'oxygène.

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

TYPE DE POLYMERE	STRUCTURE CHIMIQUE	DOMAINE D'UTILISATION
(PE) Polyéthylène	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2 \rightarrow \left( \begin{array}{c} \text{C}-\text{C} \\   \quad   \\ \text{H}_2 \quad \text{H}_2 \end{array} \right)_n \rightarrow$	C'est le matériau d'emballage par excellence. Réservoirs de voitures, bouteilles, flacons, bidons,
(PP) Polypropylène	$\text{H}_2\text{C}=\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} \rightarrow \left( \begin{array}{c} \text{C}-\text{C} \\   \quad   \\ \text{H}_2 \quad \text{H} \\ \text{CH}_3 \end{array} \right)_n \rightarrow$	C'est un plastique dur. On le retrouve dans tous les matériaux de plomberie. Bouteilles rigides, intérieures de lave vaisselles, cordes..
(PVC) Polychlorure de Vinyle	$\text{H}_2\text{C}=\underset{\text{Cl}}{\text{CH}} \rightarrow \left( \begin{array}{c} \text{C}-\text{C} \\   \quad   \\ \text{H}_2 \quad \text{H} \\ \text{Cl} \end{array} \right)_n \rightarrow$	Tuyauterie, pots de margarine, blisters, bouteilles d'eau minérale, barrières extérieures, films d'emballage alimentaire
(PTFE) Polytétrafluoroéthylène	$\text{F}_2\text{C}=\text{CF}_2 \rightarrow \left( \begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \\   \quad   \\ \text{C}-\text{C} \\   \quad   \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array} \right)_n \rightarrow$	Tuyaux, joints et raccords, robinet et vannes pour matériel de laboratoire, revêtements anti-adhérents
(PS) Polystyrène	$\text{H}_2\text{C}=\underset{\text{Ph}}{\text{CH}} \rightarrow \left( \begin{array}{c} \text{C}-\text{C} \\   \quad   \\ \text{H}_2 \quad \text{H} \\ \text{Ph} \end{array} \right)_n \rightarrow$	Emballages, pots de yaourt, armoire de toilette, cassettes audio, brosses à dents.
(POE) PolyOxyde d'éthylène	$\text{H}_2\text{C}-\underset{\text{O}}{\text{CH}_2} \rightarrow \left( \begin{array}{c} \text{C}-\text{C}-\text{O} \\   \quad   \\ \text{H}_2 \quad \text{H}_2 \end{array} \right)_n \rightarrow$	On l'utilise en cosmétique.
(PMMA) Polyméthacrylate de méthyle	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{H}_2\text{C}=\text{C} \\   \\ \text{O}=\text{C}-\text{OCH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \rightarrow \left( \begin{array}{c} \text{C}-\text{C} \\   \quad   \\ \text{H}_2 \quad \text{C} \\   \\ \text{COOCH}_3 \end{array} \right)_n \rightarrow$	Plaques pour vitres, globes, feux arrière des voitures, lentilles, d'appareils photo
(PA) Polyamides avec l'exemple du nylon	$\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{COOH} \rightarrow \left( \begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{N}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{C}-\text{O} \\   \quad   \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} \right)_n \rightarrow$	On s'en sert pour la fabrication de fibres synthétiques.

D'autres éléments, notamment le chlore, l'azote ou le fluor, peuvent encore intervenir dans la composition de la chaîne [M. Akli et al 2017]. Le tableau II.1 présente les structures chimiques de quelques polymères.

## II.2.2 Différentes classes de polymères

Plusieurs classifications des composés macromoléculaires peuvent être proposées selon qu'on choisit l'origine, le type d'architecture, la structure chimique des motifs ou le type de polymérisation, comme base de la classification.

### II.2.2.1 Classification selon l'origine

Les polymères sont classés selon leur origine. Des polymères naturels, ce sont des composés organiques formant la matière vivante, comme les protéines, les acides nucléiques, la cellulose,... Les polymères obtenus par modification chimique d'un polymère naturel, exemple le méthylcellulose. Et des polymères synthétiques, comme les matières plastiques, les élastomères, les fibres, les adhésifs [M. Akli et al 2017].

### II.2.2.2 Classification selon leur architecture

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

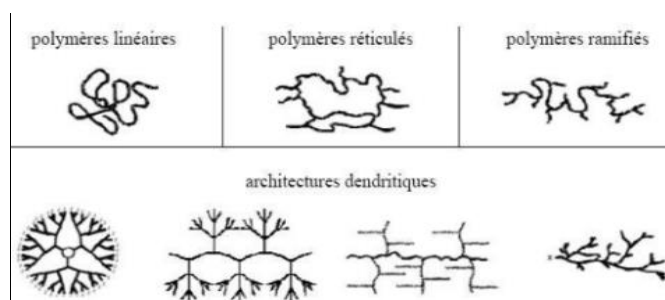


Figure II. 1: Classification architecturale des macromolécules des différents polymères selon Tomalia [D.A. Tomalia et al.2001]

Le tableau ci-dessus récapitule l'ensemble des schémas structurels des différentes molécules de polymères disponibles. Les polymères linéaires se présentent sous forme de macromolécules enroulées sur elles-mêmes et composées de monomères assemblés bout à bout. Les polymères réticulés sont constitués de chaînes qui sont reliées par une série de liaisons covalentes. Les polymères ramifiés (ou branchés) sont des polymères présentant au moins un point de ramification entre ses deux groupes terminaux, un point de ramification aussi appelé point de branchement étant un point d'une chaîne sur lequel est fixée une chaîne latérale aussi appelée branche. Les polymères dendritiques sont des polymères qui présentent d'importantes ramifications au point de former des structures fractales.

### II.2.2.3 Classification selon la structure chimique

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

- Les homopolymères sont des polymères qui ne possèdent qu'une seule unité, c'est-à-dire que les homopolymères sont des longues chaînes formées par la répétition d'un monomère, leurs propriétés mécaniques, écoulement à l'état fondu, optique, sont dues à la structure chimique des monomères et à la longueur des chaînes [S. Jouenne 2005]. Il existe au sein des homopolymères différentes familles, les homopolymères linéaires, branchés et étoilés.
- Les copolymères sont des polymères qui possèdent plusieurs unités, comme pour les homopolymères, les copolymères peuvent se classer dans différentes familles, citons: le mode statistique, alterné, séquencé et greffé.

### II.2.2.4 Classification selon le comportement thermique

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

- **Les thermoplastiques:** ramollissent sous l'effet de la chaleur, ils deviennent souples, malléables et durcissent à nouveau quand on les refroidit, ces matériaux conservent leurs propriétés et ils sont facilement recyclables. Leurs polymères de base sont constitués par des macromolécules linéaires reliées par des liaisons faibles qui peuvent être rompues sous l'effet de la chaleur ou de fortes contraintes, elles peuvent alors glisser les unes par rapport aux autres pour prendre une forme différente et quand la matière refroidit, les liaisons se reforment et les thermoplastiques gardent leurs nouvelles formes [M. Akli et al 2017].

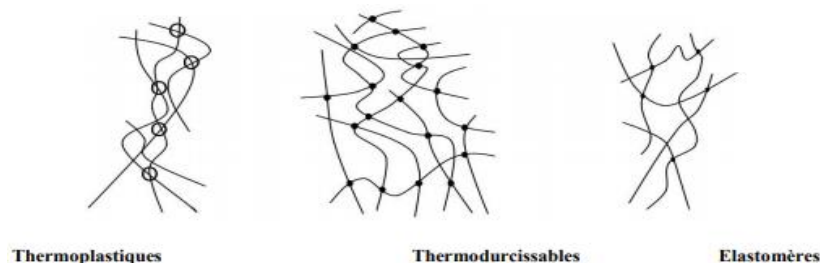


Figure II. 2: Représentation schématisée des principaux groupes de polymères [A.Seyni2008]. Les thermoplastiques, les thermodurcissables et les élastomères

- **Les thermodurcissables:** les matières thermodurcissables sont les produits dont la transformation conduit, par une réaction chimique, à des composés macromoléculaires tridimensionnels qui sont des matières thermodurcies ou thermorigides. Dans ce cas les chaînes

de départ sont beaucoup plus courtes et plus réactives, ces chaînes vont se lier ensemble chimiquement, cette réaction conduit à des liens chimiques rigides et met en jeu toutes les molécules présentes pour former un réseau tridimensionnel [M. Akli et al 2017].

- **Les élastomères:** ces polymères présentent les mêmes qualités élastiques que le caoutchouc, un élastomère au repos est constitué de longues chaînes moléculaires repliées sur elles-mêmes, sous l'action d'une contrainte, les molécules peuvent glisser les unes par rapport aux autres et se déformer [M. Akli et al 2017].

### II.2.2.5 Classification selon le comportement physique

En fonction de la structure physique des polymères, on peut les classer en quatre états :

- L'état amorphe, dans lequel les arrangements moléculaires n'ont pas d'ordre prédéfini. Les macromolécules sont enchevêtrées en pelotes. Cette absence d'ordre engendre une absence de point de fusion, l'existence d'une température de transition vitreuse qui marque le passage d'un état vitreux (où le matériau se comporte comme un verre, c'est-à-dire dur et cassant) à un état caoutchoutique (où les chaînes peuvent glisser plus facilement), ainsi qu'une transparence dans le visible comme cela est le cas du polystyrène « cristal » ou du poly(chlorure de vinyle) « cristal » qui sont tous deux amorphes.
- L'état amorphe orienté, les arrangements moléculaires sont orientés dans la même direction.

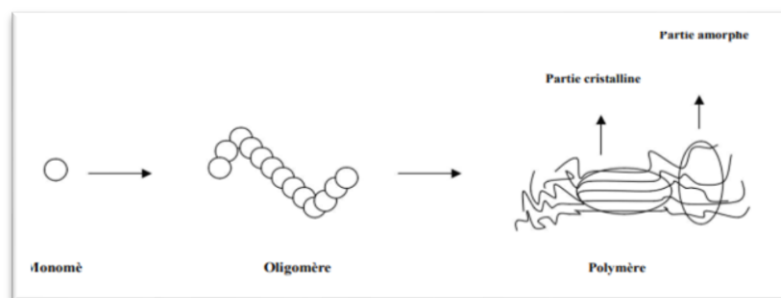


Figure II. 3: Schéma représentant l'évolution de la formation d'un polymère [A.Seyni2008].

- L'état cristallin, caractérisé par un arrangement organisé des molécules. Les chaînes s'organisent de façon ordonnée et compacte. Le cristal polymère est décrit par son réseau et son motif. Le réseau caractérise la périodicité dans les trois directions de l'espace. Les principales caractéristiques de l'état cristallin sont une compacité supérieure à celle de la phase amorphe, l'existence d'un point de fusion et l'absence de transition vitreuse, une rigidité supérieure à celle de la phase amorphe.

- L'état semi cristallin, qui associe à la fois un arrangement organisé et des zones amorphes [A.Seyni2008].(Fig. II.3). On rencontre généralement soit des polymères amorphes, soit des polymères semi-cristallins.

### II.3 Du microcomposite au nanocomposite

L'idée d'améliorer les propriétés des matériaux en combinant deux phases aux propriétés différentes n'est pas nouvelle, même au niveau nanométrique. On retrouve à travers l'histoire des exemples de matériaux très anciens que l'on peut considérer comme des nanocomposites même si cette approche n'a bien évidemment pas été voulue initialement. Par exemple certaines colorations de peintures mayas sont dues aux inclusions de nanoparticules métalliques et d'oxyde dans un substrat de silicate amorphe, ou bien encore le lustre de certaines poteries de la renaissance italienne est imputable à la présence de nanoparticules métalliques de cuivre et d'argent de 5 à 100 nm obtenues par un processus de réduction. Plus récemment, en 1917, le noir de carbone a été introduit dans la composition des pneumatiques dont la durée d'utilisation a été ainsi multipliée par cinq. Cette poudre de carbone fabriquée par pyrolyse contrôlée d'hydrocarbures en phase vapeur est constituée de particules de 0,01 à 0,4 micromètres tandis que le diamètre moyen des agrégats varie de 0,1 à 0,8 microns. Le noir de carbone est utilisé comme agent de renforcement dans les produits à base de caoutchouc tels que les pneus, boyaux, bandes transporteuses, câbles ou encore de pigments noirs dans des encres, peintures, enduits, céramiques, plastiques. Il sert également à la fabrication de matériaux isolants résistants aux hautes températures ou à des produits antistatiques.

[A. Ilaik.2008].

Les nanocomposites constituent une classe de matériaux à part entière. En effet bien qu'ils aient la même composition que les composites classiques, notamment concernant la nature de la matrice, leur différence réside dans la taille des composants (matrice ou renfort) et dans le fait que certaines propriétés spécifiques n'apparaissent qu'à l'échelle du nanomètre. Les composites avec des renforts micrométriques ont montré certaines de leurs limites. Leurs propriétés résultent de compromis : l'amélioration de la résistance, par exemple, se fait au détriment de la plasticité ou de la transparence optique. Les nanocomposites peuvent pallier à certaines de ces limites et présentent des avantages face aux composites classiques à renforts micrométriques :

- Une amélioration significative des propriétés mécaniques notamment de la résistance sans compromettre la ductilité du matériau car la faible taille des particules ne crée pas de larges

concentrations de contrainte. Egalement, l'augmentation de la conductivité thermique et de diverses propriétés notamment optiques qui ne s'expliquent pas par les approches classiques des mélanges de composants. Les nanoparticules, ayant des dimensions en-deçà des longueurs d'onde de la lumière visible (380-780 nm), permettent au matériau de conserver ses propriétés optiques de départ ainsi qu'un bon état de surface.

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

A performances égales, un gain de poids important ainsi qu'une diminution des coûts puisque l'on utilise moins de matières premières (sans tenir compte du surcoût des nano-renforts),

- Une meilleure résistance pour des dimensions structurale similaire.
- Une augmentation des propriétés de barrière pour une épaisseur donnée.

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

Tableau II. 2. Avantages et inconvénients de l'ajout de nanoparticules aux polymères. [Koo 2006]

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

#### II.4 Les nanocomposites à matrice polymère

La deuxième grande famille de nanocomposites regroupe les matériaux à matrices polymères. On peut classer les nanocomposites à matrice polymères en quatre sous-familles, ce sont les

classes les plus importantes selon le type de la nanocharge incorporée dans la matrice et leur intérêt scientifique comme illustré dans la figure II.4.

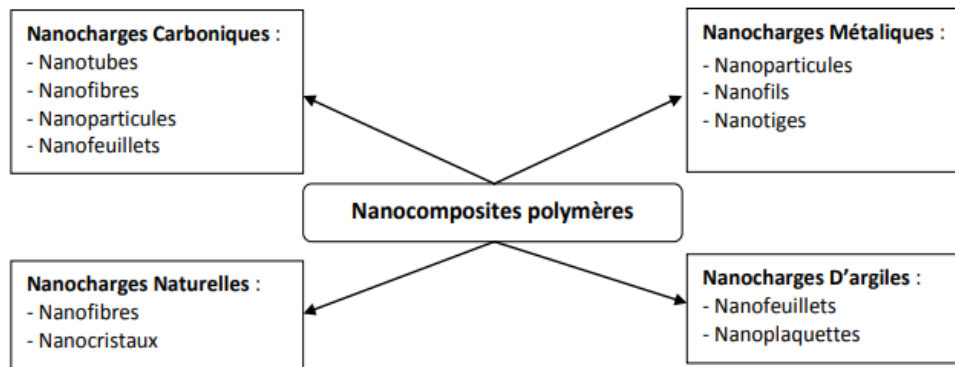


Figure II. 4: Schéma descriptif de la classification des nanocomposites polymères selon le type des nanocharges de renfort.

Il ressort quatre types de nanocomposites polymères associés à quatre différentes nanocharges, à savoir les nanocharges carboniques, les nanocharges métalliques, les nanocharges naturelles et les nanocharges d'argiles.

### II.4.1 Les renforts dans les nanocomposites

On peut classer le renfort dans les nanocomposite de deux manières, selon la géométrie ou bien selon leur nature organique ou inorganique.

#### II.4.1.1 En fonction de leur géométrie

Les renforts sont classés en trois catégories en fonction de leur géométrie, comme le montre la Fig II.5 [Alexandre2000], [N. Herron et al 1998].

- Les nanoparticules : Lorsque les trois dimensions de particules sont de l'ordre du nanomètre, ils sont désignés sous forme de nanoparticules (isodimensionnel) équiaxes ou nanogranules ou nanocristaux.
- Nanotubes : Lorsque deux dimensions sont dans l'échelle du nanomètre et le troisième est plus grande, formant une structure allongée, ils sont généralement désignés comme des «nanotubes ou nanofibres » / moustaches / nanorods.

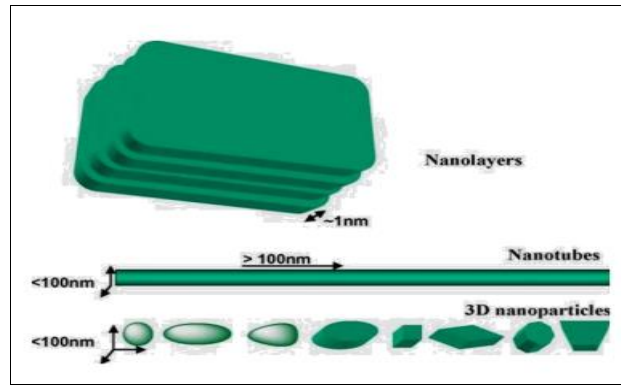


Figure II. 5: Divers types de matériaux à l'échelle nanométrique  
[A.P. KUMAR et al. 2009]

- Nanocouches: Les particules qui sont caractérisés par une seule dimension à l'échelle du nanomètre sont nanocouches / nanoargiles / nanofeuillets / nanoplaquettes. Ces particules sont présentes sous la forme de feuilles de un à quelques nanomètres d'épaisseur à des centaines de milliers de nanomètres de longueur.

#### II.4.1.2 En fonction de leur nature

On peut classer les nanoparticules en nanoparticules organiques d'une part et inorganiques d'autre part, dont les principales utilisées comme nanocharges dans des matrices polymères sont brièvement présentées dans les paragraphes suivants.

##### II.4.1.2.1 Nanoparticules organiques

Les fullerènes [M.S. DRESSELHAUS et al 1996] correspondent à une variété allotropique sphérique ou pseudo sphérique du carbone (Figure I.9), découverts en 1985 par Harold Kroto, Robert Curl et Richard Smalley (prix Nobel de Chimie en 1996)[H.W. KROTO et al 1985], constituent une classe de matériaux possédant des propriétés uniques. Ils peuvent être soumis à des pressions extrêmes et retrouver leur forme originale lorsque la pression est relâchée

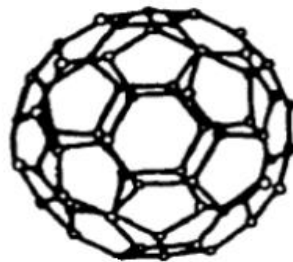


Figure II. 6: Représentation d'une molécule de fullerène C60  
[K.E. GECKELER et al 1999]



Les nanotubes de carbone (Figure II.6), [S. IJIMA et al. 1991] Ils sont constitués de feuillets de graphène enroulés sur eux-mêmes sous la forme de tubes mono-feuillets ou multi-feuillets selon les conditions d'élaboration. Ils présentent de remarquables propriétés électriques, thermiques, mécaniques et chimiques et offrent ainsi d'immenses possibilités pour le développement de nouveaux matériaux.

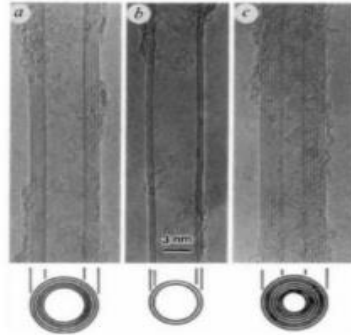


Figure II. 7: Image de nanotubes de carbone obtenue par microscopie électronique en transmission [S. IJIMA et al. 1991].

La cellulose, un des polymères les plus répandus sur la planète compte tenu de son large usage industriel tel que les voiles, le papier et le bois, est utilisée aussi comme nanocharge dans des matrices polymères.[V. FAVIER et al 1995].

#### II.4.1.2.2 Nanoparticules inorganiques

Les boîtes quantiques semi-conductrices ou quantum-dots (telles que CdTe, CdSe/ZnS, CdS, ZnS) se caractérisent en général par une forte intensité de fluorescence dont la longueur d'onde dépend de la taille des nanocristaux [K. SOOKLAL et al 1998], [L. CHEN et al 2007], [L.L. BEECROFT et al 1997] .

- Les nanoparticules de métaux nobles sont étudiées pour diverses applications : l'optique et la photonique. Les nanoparticules d'argent : optiques et électriques du polymère ou de conférer au polymère des propriétés antibactériennes.

-Les argiles (montmorillonite, vermiculite, hectorite,  $\text{CaCO}_3$ ...), qui se présentent sous la forme de nanoparticules, permettent d'obtenir des nanocomposites dont les propriétés de barrière, les propriétés mécaniques et la résistance au feu sont améliorées par rapport au polymère non chargé.

-Les nanoparticules d'oxydes ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ZnO, SnO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>,  $\text{Pb}_{1-x}\text{Zr}_x\text{TiO}_3$ , BaTiO<sub>3</sub>...). Elles sont étudiées pour leur capacité à modifier les propriétés de la matrice ou à lui en conférer de nouvelles : magnétiques, [A.A NOVAKOVA et al 2003],optiques[J.C. XIN et

al 2007], électrochimiques[S. AHMAD et al 2008], mécaniques[M.C. KUO et al.2005], électriques[J. SUN et al 2003], ou piézoélectriques[K.J. LOH et al 2011].

### II.4.2 Effet de taille sur l'interface renfort/matrice

Les grandes surfaces développées par les nanocharges (cf. Tableau II.2) confèrent aux nanocomposites un rapport poids/performance meilleur que celui des matériaux composites classiques. Par exemple, Fornes [T.D. FORNES et al 2003] montre qu'il faut deux fois moins d'argile que de renforts à fibres de verre, pour un même module élastique (cf. Figure II.7).

Tableau II. 3: Caractéristiques des renforts microniques et nanométriques [G. WYPUCH 1999].

Géométrie	Renfort	Dimensions Caractéristiques	Facteur de forme (L/ $\Phi$ .L/e	Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)
Sphérique	Noir de carbone	250 nm	1	7-12
	Silice pyrogénée	$\Phi=5-40$ nm		50-400
Tubulaire	Nanotube de carbone	$\Phi=1-50$ nm L=10-100 $\mu$ m	>1000	100-400
Lamellaire	Tale	L=1-20 $\mu$ m	5-20	2-35
	Montmorillonite	L=0.6-1 $\mu$ m	600-1000	700-800

Lors de l'ajout de renfort dans une matrice polymère, de nombreux paramètres géométriques (taille, distribution du renfort,...), moléculaires (longueur des chaînes, motif de constitution, ...), ou encore d'interactions entre le renfort et la matrice, jouent un rôle sur le comportement macroscopique du composite.

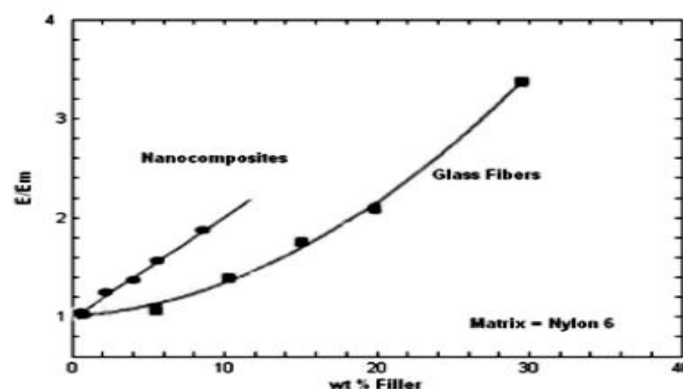


Figure II. 8: Comparaison du renforcement à température ambiante d'une matrice nylon 6 par une montmorillonite modifiée organiquement et par des fibres de verre [T.D. Fornes et al. 2003]

En effet, la longueur des chaînes, leur mobilité au voisinage du nanorenfort, vont devenir des éléments importants dans la compréhension des propriétés des nanocomposites [V. MARCADON 2005]. De même que, pour une fraction volumique donnée de renfort, les interactions interparticules seront plus nombreuses et les particules plus proches quand la taille des particules est plus petite. De plus, la diminution de la taille des particules conduit à une augmentation de leur surface spécifique (cf. Tableau I.2). Par exemple, à pourcentage volumique de renfort introduit dans la matrice, 20 fois plus de surface est développée par un renfort nanométrique comme l'argile que par un renfort micronique classique comme le talc. De fait, les interactions qui vont avoir lieu entre les nanocharges et les chaînes macromoléculaires vont être exacerbées par le biais de ces grandes surfaces spécifiques développées. Elles pourront entre autres :

- être réactives vis-à-vis de la matrice, et ainsi participer à sa polymérisation, comme par exemple lors de la vulcanisation d'élastomères chargés par des particules de noir de carbone [S. BORROS, et al 2000].
- Avoir un effet nucléant et favoriser la croissance préférentielle de phase cristalline dans le cas de matrices semi-cristallines [L.J. MATHIAS, et al 1999].
- Provoquer la formation de liaisons covalentes à l'interface. Par exemple, Sun et col. [Y.P. SUN, et al 2002] a montré que des nanotubes fonctionnalisés par des esters avaient la possibilité de former des groupements amides avec des milieux aminés comme les protéines. Aussi, les grandes surfaces interfaciales proposées par les nanorenforts, peuvent conduire à la formation d'une troisième phase dans le composite entre le renfort et la matrice, appelée interphase. De nombreux travaux mettent en évidence de nettes améliorations des propriétés des nanocomposites pour des taux de charge très faibles inférieure à 5 % [M. ALEXANDRE, et al 2000],[R.S. SINHA et al 2003] ,[L. LIU et al 1999].

Pour certains nanorenforts, à grande surface spécifique, le volume de l'interphase va très vite devenir non négligeable par rapport à celui de la matrice. Par exemple, dans le cas d'une matrice élastomère renforcée avec 12,5% en poids de noir ( $\phi = 30\text{nm}$ ), Wong et col. [W.K. WONG, et al 2003] évalue le volume de l'interphase à 30% en poids de la matrice. Par conséquent, dans l'hypothèse de la formation d'une interphase continue, ou non, les propriétés macroscopiques du nanocomposite devraient être rapidement contrôlées par les propriétés de cette dernière. En pratique, deux synergies extrêmes entre les nanocharges et la matrice ont été identifiées et sont utilisées pour expliquer le comportement de certains nanocomposites [E. CHABERT 2002] , [J. BERRIOT et al 2003] , [N.D. ALBÉROLA et al 2001]

- Faible synergie ou interphase molle.
- Forte synergie ou interphase rigide.

## **II.5. Classifications des nanocomposites selon type de matrice**

Il existe de nombreuses définitions du terme nanocomposite. Une caractéristique reste cependant commune : la taille nanométrique du ou des renfort(s) dans 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.

### **II.5.1 Composites à matrice organique**

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

#### **II.5.2 Composites à matrices thermoplastiques**

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

#### **II.5.3 Composites à matrices thermodurcissables**

Contrairement aux composites à matrices thermoplastiques, les composites à matrices 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, ils possèdent des propriétés mécaniques et thermiques plus élevées que les composites à matrices thermoplastiques.

##### **II.5.3.2 Les composites à matrice métallique**

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

### II.5.3.3 Les composites à matrice céramique

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

## II.6. Propriétés, applications, comportement et performances des nanocomposites polymères

Les propriétés des nanocomposites ne dépendent pas seulement des propriétés de ses constituants, mais aussi de l'interface et de la morphologie de l'ensemble. Les nanocomposites lamellaires sont des systèmes très prometteurs pour de nouvelles applications technologiques comme dans le domaine de l'aérospatial, de l'automobile, en biotechnologie, électronique, énergie, médecine et en industrie optique. Parmi les développements technologiques les plus marquants des nanocomposites polymères lamellaires, nous pouvons citer le renforcement des propriétés mécaniques des polymères. La structure anisotrope de la charge est de grande importance, elle peut être 0D [dimensionnel] comme les grains amorphes de silices, 1D comme les nanotubes de carbone, 2D comme les argiles ou 3D comme les silices mésoporeuses et les réseaux de poly (silsesquioxane) (POSS) fonctionnalisés. La charge de type 2D peut être une argile cationique comme les smectites ou bien encore une argile anionique comme l'HDL. Les premières sont utilisées beaucoup plus fréquemment que les secondes. Dans la suite, on décrit tout d'abord quelques exemples de nanocomposites polymères à base d'argiles cationiques pour ensuite aborder les nanocomposites polymères à base d'hydroxyde double lamellaire. Après une définition détaillée de ce dernier, nous montrons l'avantage de ces argiles synthétiques par rapport aux argiles cationiques grâce à leur grande versatilité surtout au niveau de leur nature chimique variée et leur densité de charge modulable. En 1979, KATO et al. ont reporté les propriétés mécaniques d'un nanocomposite constitué de nylon-6 obtenu à partir de l'acide aminocaproïque et d'une charge de type montmorillonite. [KATO et al 1979]

En 1993, le groupe R&D de Toyota au Japon a montré l'amélioration des propriétés mécaniques et thermiques du nylon-6 après un ajout de seulement 5% en masse de montmorillonite, une argile naturelle cationique. [ZHENG et al 2004]

La dispersion des particules d'argile par exfoliation dans des polymères a permis une nette amélioration des propriétés mécaniques, des propriétés thermiques, mais aussi de la perméabilité ou encore des propriétés d'ignifugation.

### II.6.1 Propriétés rhéologiques

Des nanocomposites polypropylène/argile organomodifiée ont été préparés par mélange à l'état fondu à l'aide d'un mélangeur interne. [Lertwimolnum et al 2004]

Un propylène fonctionnalisé anhydride maléique (PP-G-MA) a été utilisé comme comptabilisant afin d'améliorer la qualité de la dispersion. Les mesures rhéologiques montrent que les modules  $G'$  sont très sensibles au niveau de dispersion et le degré de dispersion dépend à la fois de la concentration en PP-GMA et des conditions de malaxage. Des études rhéologiques ont aussi été réalisées sur les nanocomposites PS/ Silicate préparés par polymérisation in situ qui conduit à l'attachement des chaînes de polymère et à la bonne dispersion des feuillets de silicate provoquant leur exfoliation. Les mesures des viscoélasticités linéaires montrent que la dispersion s'améliore avec l'abaissement du poids moléculaire, ce qui est en accord avec les interactions faibles entre les polymères et le silicate. Par contre les mesures des viscoélasticités non-linéaires montrent qu'une grande fraction des chaînes libres de polymère donne lieu à une réponse en contrainte. [XU et al 2005]

La force d'élongation du nanocomposite polymère est alors nettement augmentée (0,46 à 3,81 MPa) de même que l'élongation à la rupture, ce qui signifie l'absence de rupture dans l'élasticité du polymère par l'intercalation des particules. [Chen et al 2005]

### II.6.2 Performance mécanique et physico-chimique (perméabilité, résistance environnemental)

Pour d'autres systèmes nanocomposites dérivés de polyimides, époxy ou polysiloxane, on remarque une augmentation des températures de transition vitreuse  $T_g$  et une amélioration non seulement de la résistance mécanique des matériaux mais aussi une réduction de la perméabilité au gaz par l'augmentation du phénomène de tortuosité, ce qui permet leur utilisation potentielle dans l'industrie de l'emballage alimentaire. [Wang et al 1998]

Par exemple le système Nanocomposites / PVA contenant 5% en masse d'une charge de type montmorillonite (MMT) possède un module de Young trois fois plus élevé que le PVA seul. [Isshida et al 2000].

### **II.6.3 Performance mécanique, physico-chimique et thermique (transitions de phase)**

Pour certains nanocomposites PS, Wang et al. ont observé que les propriétés mécaniques dépendent de la méthode de préparation. Les nanocomposites élaborés par plusieurs méthodes de polymérisation et en utilisant un compatibilisant réactif présentent des propriétés mécaniques supérieures au polymère seul et ceci au niveau de la contrainte à l'élongation (5.9 à 8.1 Mpa), du module de Young (0.74 à 1.14 Gpa) et de l'élongation (1.1 à 0.8%).[Wang et al 2002]

Les propriétés mécaniques dynamiques du PS au-dessous de la Tg augmentent avec un taux croissant de charge MMT19 en utilisant le vinylbenzyle diméthyl dodecyl ammonium (VDAC) comme compatibilisant. Le module de Young, à 25°C, augmente de 3.3 à 5.4 Gpa avec 7.6% en masse de charge MMT seulement.<sup>20</sup> De même pour un smectites-nanocomposite de poly imide (PI)<sup>21</sup>, la Tg est augmentée par rapport au polymère seul. Les nanocomposites sont adaptés aussi en tant que barrière de gaz en empêchant le gaz volatil de s'échapper par la création de long chemin de diffusion inter plaquettaire.

## **II.7 Méthodes de synthèse des composites de polymère/nanotubes de carbone**

Plusieurs méthodes de transformation disponibles pour fabriquer des composés de polymère/NTC sont basées sur les thermoplastiques ou les matrices thermodurcissables (fig. 31).

### **II.7.1 Mélange de solution**

La méthode la plus courante pour préparer des composés de polymère/nanotubes est le mélange des nanotubes et le polymère dans un dissolvant approprié avant d'évaporer le dissolvant pour former un film. Un des avantages de cette méthode, l'agitation de la poudre de nanotubes dans un dissolvant facilite leur dispersion. Presque toutes les méthodes de transformation de solution sont basées sur:

1. Dispersion des nanotubes dans un dissolvant ou la solution de polymère par agitation énergétique.
2. Mélange des nanotubes et du polymère en solution par agitation énergétique.
3. Évaporation commandée de dissolvant laissant un film composé.

Généralement l'agitation est provoquée par un champ magnétique, le mélange de cisaillement, le reflux ou l'ultrasonication. La sonication peut être sous deux formes, sonication douce dans

un bain ou sonication de haute puissance. Par cette méthode, des concentrations allant jusqu'à 50wt% et des dispersions relativement bonnes ont été réalisés. Un certain nombre de papiers ont discuté la dispersion des nanotubes dans les solutions de polymère [M. Cadek et al 2002].

Ceci peut avoir comme conséquence une bonne dispersion même lorsque les nanotubes ne peuvent pas être dispersés dans le dissolvant ordonné. Coleman et autres ont obtenu une bonne dispersion stable indéfiniment des MWCNT dans des solutions d'alcool polyvinylique. Cadek et autres [M. Cadek et al. 2002] ont prouvé que ce procédé pourrait également être appliqué aux MWCNT obtenus par la méthode de l'arc électrique, aux nanotubes à double paroi (DWNTs) et la conversion à haute pression de CO (HiPCO) SWCNTs. Ils ont également prouvé que ce procédé pourrait être employé pour épurer par sédimentation sélective lors de la production du composite.

### II.7.2 Mélange de fonte

C'est une technique valable pour la dispersion et la formation de composé de nanotube. Elle est peu convenable pour les nombreux types de polymères qui sont insolubles. Le procédé de fonte est une méthode alternative commune, qui est particulièrement utile pour le traitement des polymères thermoplastiques. Cette gamme de techniques se sert du fait que les polymères thermoplastiques se ramollissent au chauffage. L'avantage de cette technique est sa simplicité et sa compatibilité avec des techniques industrielles standard [O. Breuer et al 2004]. Tous les additifs, tels que des nanotubes de carbone peuvent être introduit dans la fonte par le mélange de cisaillement. À hautes températures, les forces de cisaillement dans le fluide de polymère peuvent casser les paquets de nanotubes de carbone en affectant les propriétés de fonte telle que la viscosité, ayant pour résultat inattendu la dégradation de polymère [P. Potschke et al 2003]. Andrews et collègues [R. Andrews et al 2002] ont prouvé que les polymères commerciaux comme le polystyrène, le polypropylène et l'acrylonitrile-butadiène-styrène ont pu donner la fonte contenant des MWCNT obtenus par CVD pour former des composés. L'exemple de l'utilisation des techniques combinées a été démontré par Tang et autres [W. Tang et al 2003].

### II.7.3 Polymérisation in situ

Cette stratégie de fabrication commence par disperser des nanotubes de carbone en monomères de vinyle suivis d'une polymérisation des monomères (fig. II.8-c). La polymérisation radicale in situ était appliquée pour la synthèse des composés PMMA Jia et



autres [Z. Jia et al. 1999]. Dubois et autres [D. Bonduel et al. 2005] ont appliqué la polymérisation in situ aux monomères d'oléfine.

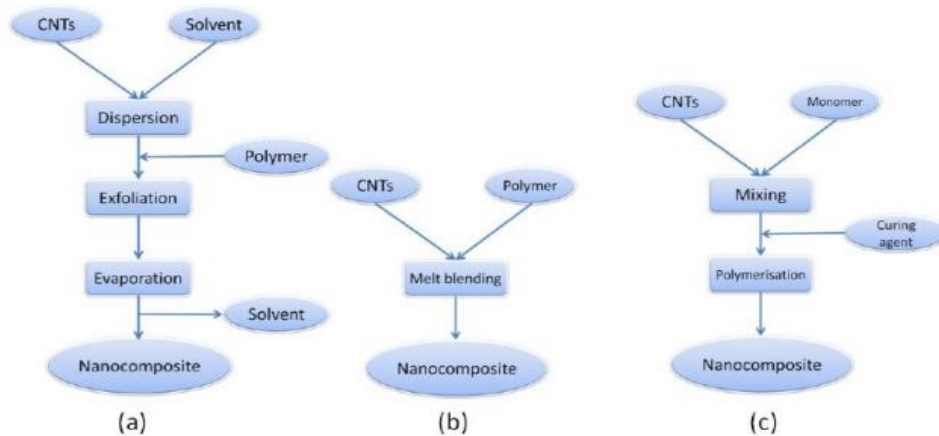


Figure II. 9: Représentation schématique des différentes étapes du traitement de polymère/CNTs : (a) mélange de solution; (b) mélange de fonte; (c) polymérisation in situ.

Les nanocomposites époxydes ont été obtenus par les méthodes de polymérisation in situ [M. Moniruzzaman et al. 2006], où les nanotubes sont d'abord dispersés dans la résine suivie d'un traitement de durcissement. Zhu et al [J. Zhu et al. 2003] ont préparé les nanocomposites époxydes SWCNTscarboxylés pour produire un composé avec le module de tension amélioré (E est 30% plus haut avec 1 % poids SWCNT).

#### II.7.4 Méthodes novatrices

Une méthode innovatrice de fabrication de latex [O. Regev et al 2007] pour préparer des composites polymère/nanotubes a été employée. Cette méthode prometteuse peut être appliquée aux polymères qui peuvent être synthétisés par polymérisation d'émulsion [T. Mcandrew et al 2008]. En conclusion, pour obtenir des composites de polymère/nanotubes avec des chargements très élevés de nanotubes, Vigolo et autres [B. Vigolo et al 2000] ont développé une méthode de rotation pour produire les fibres composées comportant une matière prédominante de nanotubes. Cette méthode disperse les SWNT en utilisant une solution d'agent tensio-actif, coagule les nanotubes dans une maille par le filage dans une solution liquide aqueuse poly (vinyle d'alcool) et convertir la maille dans une fibre pleine par un procédé d'aspiration lent. En outre, Mamedov et autres [A.A. Mamedov et al 2002] ont développé une méthode de fabrication basée sur la mise en couches séquentielles de nanotubes chimiquement modifiées et les polyélectrolytes pour réduire la séparation de phase et les composés contenant des SWCNT dont le pourcentage dépasse 50 % en poids.

## II.8. Dispersion des renforts

Les propriétés macroscopiques d'un nanocomposite dépendent fortement de l'état de dispersion des renforts dans la matrice. C'est pourquoi la maîtrise de la dispersion et sa caractérisation est très importante pour la compréhension des propriétés finales du matériau [A. Golbang et al 2017].

D'après l'étude de Donnet et al [J-B. Donnet al 1993], plus la surface spécifique est élevée, plus l'énergie nécessaire pour disperser les particules sera élevée. Yasser Zare [Y. Zare 2016] a finalement démontré numériquement, que l'agglomération ou l'agrégation de particules entraîne une diminution du volume effectif de surface disponible de particules dans le matériau ce qui entraîne une diminution des propriétés mécaniques finales. Des études, cette fois expérimentales, confirment ces conclusions. Plus l'agglomération des renforts est importante, moins le matériau possèdera d'interfaces matrice/particule qui permettent le renfort de celui-ci [Y. Zare et al 2017]

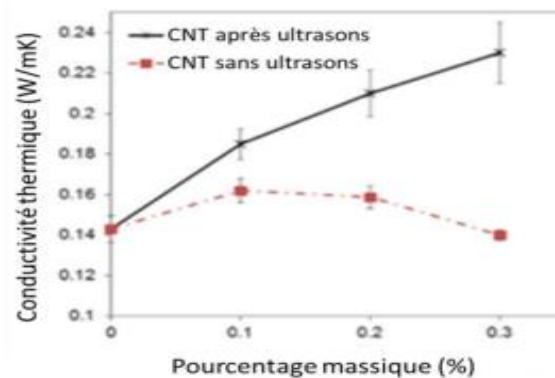


Figure II. 10: Variation de la conductivité thermique en fonction du pourcentage massique pour des composites dispersés (courbe noire) et agglomérés (courbe rouge) à 30°C [A. Tessema et al 2017].

De la même manière, une étude sur le renfort de matrice époxy par des nanotubes de carbone (CNT) a démontré que les propriétés de conductivité thermique dépendaient de la dispersion des charges renforçantes dans la matrice [A. Tessema et al 2017]. La Figure II.10 montre bien que la conductivité thermique est nettement améliorée dans le cas de particules dispersées par ultrasons. De plus, en augmentant le taux de renforts, on se rend compte qu'avec des particules agglomérées, les propriétés sont même détériorées. En effet, plus le pourcentage de CNT augmente dans la matrice plus les phénomènes d'agglomération sont importants. De ce fait, dans le cas d'un pourcentage massique élevé, la surface de renfort disponible est

moindre; les propriétés macroscopiques sont alors dégradées par rapport aux plus faibles ratios de CNT

### II.8.1 Interface et /ou interphase renfort/matrice

Les propriétés des nanocomposites ne dépendent pas seulement des propriétés de ses constituants. En plus de la dispersion/distribution, les forces d'interaction entre la matrice et son renfort sont des facteurs impactant les propriétés finales du matériau. Il faut bien distinguer les termes interphase et interface. L'interface est la limite bidimensionnelle entre deux surfaces, tandis que, l'interphase est la région tridimensionnelle entre deux phases (Figure 6). Plusieurs études ont montré qu'il existait une zone entre le renfort et la matrice pouvant avoir un impact de longue portée sur les chaînes de polymères proche du renfort,[Y. Zare 2015]. Cette région est appelée interphase, zone ou région inter faciale. L'intensité d'interaction entre le renfort et sa matrice, dépendra de la structure et de la chimie de surface du renfort.

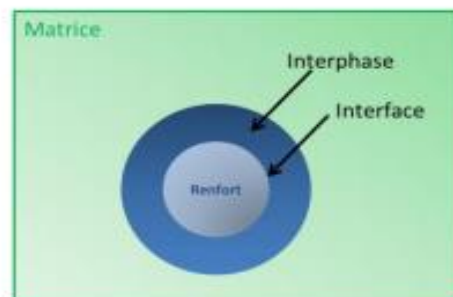


Figure II. 11: Schématisation de la différence entre interphase et interface.

Dans le cas où l'affinité entre la charge renforçant et la matrice est faible, l'agglomération des renforts est d'autant plus favorisée que la masse molaire de la matrice est élevée. En revanche, si l'affinité renfort/matrice est bonne, la masse molaire n'a plus d'influence sur cette agglomération. Enfin, la zone perturbée autour de la charge (interphase) peut avoir une densité plus faible ou plus importante (variation de la structure moléculaire) que la matrice en fonction de l'affinité renfort/matrice [A. Adnan et al2007].

Pour une fraction volumique de renfort donnée, plus la taille des particules est faible, plus elles sont nombreuses et proches. De ce fait, pour des nanoparticules, en plus des interactions renfort/matrice, il est important de prendre en compte les interactions particule/particule (interactions faibles de Van der Waals). E. Chabert [E. Chabert 2004] a démontré que les

interactions entre les particules dans la matrice favorisent la création d'un réseau. De ce fait, moins il y a d'interaction entre les particules, plus le renforcement est faible. En revanche, dans le cas d'une matrice élastomère avec des renforts bien dispersés, même en l'absence d'interaction spécifique renfort/matrice, les chaînes de polymères autour de la particule relaxent 2,3 fois plus lentement que la matrice elle-même, prouvant l'existence d'une interphase.

La compatibilité entre renfort et matrice est influencée par les énergies de surface des matériaux liées à leur nature chimique. C'est pourquoi le traitement de surface des particules, en plus d'améliorer la dispersion dans certains cas, permet d'augmenter cette affinité renfort/matrice et ainsi les propriétés finales du composite. La fonctionnalisation des particules entraîne un changement des propriétés de l'interphase. Finalement, dans le cas des nanotubes de carbone par exemple, Xie et al ont démontré qu'entre la maîtrise du procédé (mélange physique optimisé et polymérisation in situ) ou la fonctionnalisation, cette dernière apparaît être la meilleure façon d'améliorer la dispersion des renforts, et ainsi, les propriétés mécaniques, thermiques, électriques. Cependant, la fonctionnalisation des renforts reste relativement coûteuse et demande un savoir-faire important.

Pour les nanocomposites, plus la taille des particules est faible et plus l'interaction avec la matrice est forte, plus la fraction volumique d'interphase augmente. D'après l'étude de Mortezaei et al. [M. Mortezaei et al 2011], ce phénomène augmente la température de transition vitreuse du composite. De ce fait, la taille de l'interphase entre renfort et matrice peut être évaluée au regard de l'évolution de cette transition vitreuse. Ainsi, l'interphase peut être vue comme une fraction de polymère immobilisée. Il est possible de quantifier le taux immobilisé de matrice par calorimétrie (exemple sur du PMMA/Silice [A. Sargsyan et al 2007]).

### **II.8.2 Granularité des renforts**

Comme cela vient d'être mentionné dans les sections précédentes, la diminution de la taille des renforts que l'on insère dans la matrice conduit à une augmentation très importante de la surface d'échange entre la matrice et le renfort, et cela se répercute sur l'épaisseur de l'interphase matrice/renfort. C'est pourquoi plus le renfort est petit et dispersé, plus les propriétés initiales sont modifiées. C'est ce que l'on appelle « l'effet nano ». Dans certains cas une taille critique de particule a été observée, c'est le cas du graphène.

L'étude de Gong et al. [L. Gong et al 2010] montre que la taille critique (dimension latérale), pour un bon renfort de la matrice, est d'environ  $3\mu\text{m}$  au vu de la faible force d'interaction

entre le graphène et les matrices polymériques ( $\sim 1$ MPa). A titre de comparaison une fibre de carbone a une force d'interaction renfort/matrice de 20-40 MPa. Une autre étude compare l'effet de cette taille latérale du graphène sur les propriétés mécanique du PMMA. Cette étude montre que, plus la dimension latérale du graphène augmente, plus les interactions avec la matrice sont importantes et donc plus le PMMA est renforcé mécaniquement.

Dans certains cas, c'est la forme du renfort qui influence les interactions avec la matrice. Pour des particules sphériques, d'après l'étude numérique de Mortazavi et al. [B. Mortazavi et al 2013], l'effet de l'interphase est plus important que pour les renforts plaquettaires. Une autre étude montre que, les nanotubes de carbone, à dispersion et fraction volumique égale, engendrent une plus grande zone d'interphases que les renforts plaquettaires de graphite. Ceci expliquerait pourquoi les matériaux renforcés par du graphite n'atteignent pas les performances obtenues avec des nanotubes.

### II.8.3 Procédés de mise en œuvre /forme

La maîtrise du procédé de mise en œuvre/forme des thermoplastiques est une étape importante pour l'élaboration de nanocomposites homogènes. Les problèmes de dispersion ou d'interphase peuvent être palliés par la maîtrise des procédés [M. Feldmann 2016]. Les trois procédés de mise en œuvre/forme les plus utilisés pour les thermoplastiques sont les suivants :

#### II.8.3.1 Mise en œuvre par extrusion.

Il s'agit d'un procédé en continu. Le polymère fondu est entraîné par une ou plusieurs vis sans fin dans une filière. Suivant le choix de la filière, la matière première sous forme de granulés est transformée en jonc, gaine, films, tubes... (Figure II.12).

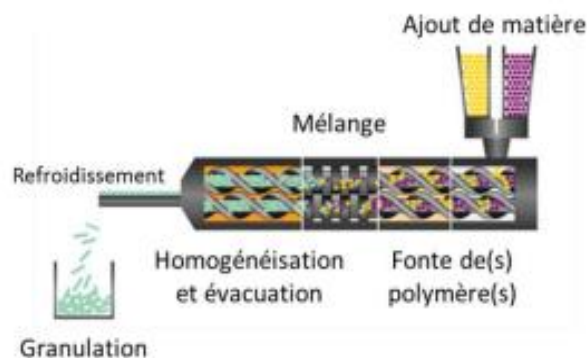


Figure II. 12: Schéma de la mise en œuvre par extrusion bi-vis [Thermo-Fisher 2017]

Ce procédé est probablement le plus utilisé pour la mise en œuvre de composites. Cette technique est utilisée pour améliorer la dispersion des renforts dans le polymère. Cependant, si dans le cas des microcomposites cette technique s'est avérée efficace, le cisaillement appliqué peut s'avérer insuffisant pour des particules nanométriques et la dispersion par ce procédé reste un exercice compliqué. La température d'extrusion, la vitesse de rotation des vis et la configuration des vis (profil) sont des paramètres à prendre en compte pour l'obtention d'un matériau homogène [G.R. Kasaliwal et al 2017].

### II.8.3.2 Mise en forme par injection

Le moulage par injection est très répandu. Cette méthode est utilisée pour produire des pièces identiques rapidement. Elle est par exemple utilisée pour mouler des enjoliveurs de voiture.

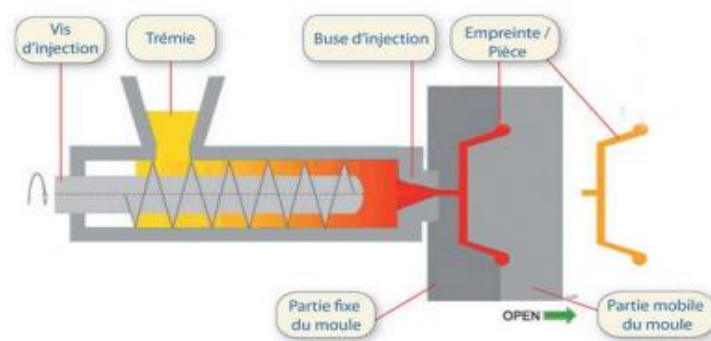


Figure II. 13: Schéma de la mise en forme par injection [TIAG 2017]

Le déroulement du procédé est le suivant : la matière plastique est ramollie. Elle est ensuite injectée sous forte pression dans un moule froid (à l'aide d'une vis ou un piston). Au contact des parois froides, la matière se solidifie. L'objet est ensuite démoulé.

### II.8.3.3 Mise en forme par calandrage

Ce procédé consiste à « écraser » le polymère fondu entre plusieurs cylindres chauffés. Le polymère est entraîné mécaniquement pour former des films d'épaisseur inférieure à 100 $\mu\text{m}$  (ou feuilles si l'épaisseur est supérieure à 100 $\mu\text{m}$ ).

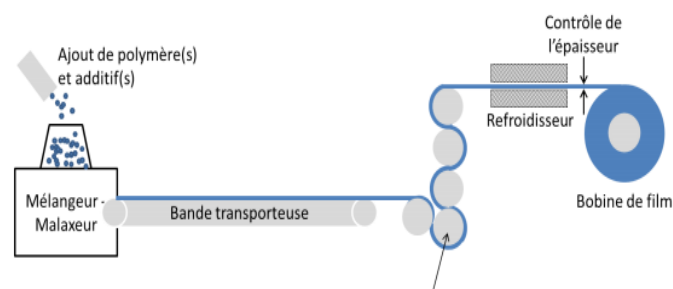


Figure II. 14: Schéma de la mise en œuvre par calandrage

C'est une des méthodes utilisées pour la fabrication d'emballages plastiques, avec l'extrusion-gonflage ou le soufflage. Ce procédé permet un cisaillement de la matrice polymère chargée grâce à des rouleaux. Des études ont montré que ce procédé pouvait poser des problèmes de dispersion des renforts s'il n'était pas maîtrisé. Par exemple la distance entre les cylindres peut impacter cette dispersion [A. Jiménez-Suárez et al 2012].

Quel que soit le procédé de mise en œuvre/forme, un des facteurs importants à prendre en compte est la prise en eau des polymères [M. Biron 2014]. Dans certains cas l'étuvage du polymère avant sa mise en œuvre par extrusion par exemple est obligatoire afin d'éviter toute trace d'humidité qui entrainerait la dégradation du matériau obtenu. Dans cette partie, il a été mis en évidence que la dispersion des renforts dans la matrice jouait un rôle très important sur les propriétés des nanocomposites. Il est donc essentiel de maîtriser ce paramètre clé, afin de mieux comprendre les propriétés finales de ces matériaux.

## II.9 Conclusion

Ce deuxième chapitre nous a permis de rappeler l'historique, les propriétés et les techniques de préparation et de caractérisation des nanocomposites. Les nanocomposites présentent des avantages face aux composites classiques:

- Une amélioration significative des propriétés mécaniques notamment de la résistance sans compromettre la ductilité du matériau car la faible taille des particules ne crée pas de larges concentrations de contraintes.
- Une augmentation de la conductivité thermique et de diverses propriétés notamment optiques qui ne s'expliquent pas par les approches classiques des composants. Les nanoparticules, ayant des dimensions en deçà des longueurs d'onde de la lumière visible, permettent au matériau de conserver ses propriétés optiques de départ ainsi qu'un bon état de surface. L'utilisation des nanocharges de renforcement pour les différents polymères a été présentée, en incluant les techniques de préparation et de caractérisation. Des problématiques liées à la dispersion des nanoparticules dans les matrices polymères ont été aussi discutées (interphase et interface.). Les différentes propriétés des nanocomposites à base de nanocarbone avec les différents polymères, ont été décrites. Les multiples applications qui en sont liées, ont été également présentées.

# **CHAPITRE III**

## **La porosité et ses effets sur les matériaux FG-CNT**



### III.1 Introduction

Pour mieux cerner la compréhension du phénomène de la porosité dans les matériaux, nous avons consacré ce chapitre aux matériaux poreux et porosité. Il existe deux points de vue divergents sur la porosité en particulier dans les matériaux composites. Certains la considèrent comme un défaut, lors de la synthèse de ces matériaux, l'apparition de la porosité est inévitable. Une autre vision de la porosité, c'est de la considérer comme une qualité recherchée dans les matériaux, Certains matériaux plus technologiques tirent leur fonctionnalité de leur grande surface spécifique, les chimistes cherchent à contrôler finement en guidant la formation de leur porosité. C'est le cas des zéolites, des céramiques cristallines dotées de pores d'une taille inférieure à 2nm qui sont utilisées comme catalyseurs dans l'industrie chimique.

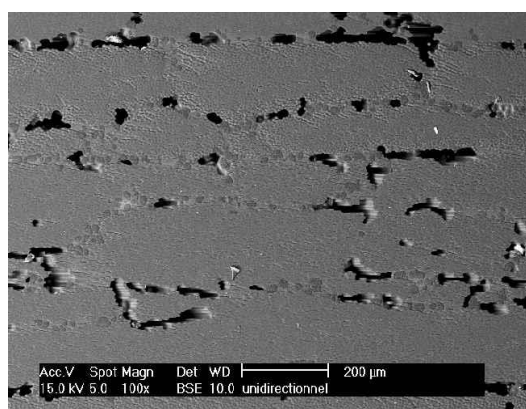
### III.2 Définition de la porosité

La porosité peut être définie comme étant la propriété d'un milieu, d'un sol ou d'une roche de comporter des pores selon le glossaire international d'hydrologie, c'est à dire des vides interstitiels interconnectés ou non. Elle est exprimée par le rapport du volume de ces vides au volume total du milieu. Donc elle est définie à la fois comme une propriété caractéristique d'un milieu poreux et comme un paramètre qui l'exprime quantitativement (rapport de volumes, sans dimension).

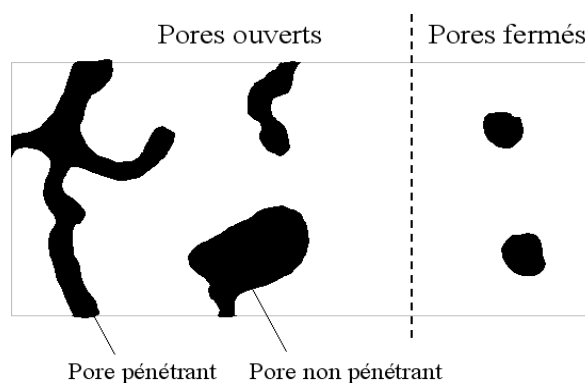
Le défaut de porosité dans un matériau composite est peut être représenté par des très petites cavités emprisonnant à priori de la matière gazeuse (tâches noires sur la figure III.1 (a)). Deux catégories de pores sont représentées par Schoeller [Schoeller, 1955] sur la figure III.1(b) :

- Les porosités ouvertes composées des vides inters communicants connectés à la partie extérieure du matériau.
- Les porosités fermées, isolées à l'intérieur du matériau et ne permettant aucune perméabilité.
- Les pores pénétrants sont des pores ouverts qui ont la particularité de relier au moins deux faces du matériau poreux.
- Les tailles de pores peuvent varier de l'échelle atomique à l'échelle millimétrique et qui font l'objet des nombreuses applications des matériaux poreux. L'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) a recommandé la nomenclature relative à la taille des pores présentée dans la figure III.1(c.) [Schaefer, 1994]

En se référant à la gamme des tailles moyennes des interstices d'un milieu poreux et aux états physiques de l'eau contenue en leur sein, une seconde classification des porosités avait préalablement été proposée [Schoeller, 1955]. Celle-ci définit un micropore (ou pore matricielle) comme une cavité de diamètre inférieur à  $0,1 \mu\text{m}$  et un macropore (ou porosité structurale) comme une cavité de diamètre supérieur à  $2,5 \text{ mm}$ . Les mésoporosités (ou porosité texturale ou capillaire) sont donc les interstices de diamètre intermédiaire compris entre  $0,1 \mu\text{m}$  et  $2,5 \text{ mm}$  (figure III.1(d)).



(a)



(b)



(c)

Rayon des pores	Classe	Etat de l'eau
$< 0,1 \mu\text{m}$	Microporosité	Eau de rétention exclusivement
$0,1 \text{ à } 2500 \mu\text{m}$	Mésoporosité	Eau capillaire et eau gravitaire
$> 2500 \mu\text{m}$	Macroporosité	Eau gravitaire dominante

(d)

Figure III. 1: (a) Micrographie MEB des porosités étudiées, (b) Schématisation des différents types de pores (c) et (d) Nomenclatures relatives à la taille des pores. [Y. Ledru 2009].

La porosité est donc un concept indépendant de la forme et des connexions entre les pores, seuls les volumes sont considérés. Néanmoins, il est important de signaler que pour les matériaux composites, le concept de porosité correspond à des interstices de petites tailles (ordre millimétrique et inférieur) par rapport aux fissures, diaclases ou délaminages.

### III.3 Quantification de la porosité

Les difficultés d'observation et de quantification des porosités dans leur ensemble est un des facteurs limitant pour l'étude de leur formation et de leur influence. Ceci est vrai pour tous les types de matériaux composites : les matériaux composites organiques, céramiques ou métalliques. La recherche bibliographique sur ce point a mis en évidence de nombreuses méthodes d'analyse de la porosité. Cependant, seules quelques-unes peuvent être utilisées pour quantifier ces interstices fermés, c'est à dire inaccessibles par des agents extérieurs (mercure, azote, argon...). Les plus utilisées sont la porosimétrie par intrusion d'eau, la microtomographie, les ultrasons, la dégradation chimique, et l'analyse d'image.

#### III.3.1 Porosimétrie par intrusion d'eau

La porosimétrie à l'eau est une technique reposant sur l'exploitation de pesées d'un échantillon de matériau poreux à différents états hydriques. Cette technique simple permet notamment de mesurer la porosité totale accessible à l'eau, le volume apparent d'un échantillon et la saturation en eau. Grâce à la taille des molécules d'eau, la porosimétrie à l'eau permet d'investir des pores jusqu'à 0,5nm de diamètre (taille de deux molécules d'eau) [GALLÉ 2001].

#### III.3.2 Porosimétrie par intrusion de mercure

La Porosimétrie par Intrusion de Mercure (**PIM**) permet d'obtenir rapidement sur les caractéristiques géométriques d'un réseau poreux pour des diamètres de pores compris entre 3nm et 800µm. Les caractéristiques déterminées sont notamment : le volume des pores accessibles au mercure, la surface spécifique, le volume introduit en fonction de la taille des cols d'accès aux pores, et la répartition en taille des cols d'accès aux pores [FREVEL 1963], [SCHÜTH 2002], [BOHER 2012].

Grâce à son caractère non-mouillant, le mercure ne peut pas entrer de lui-même dans les pores d'un matériau : il faut exercer une pression afin qu'il puisse y pénétrer. Si le pore est supposé cylindrique, la relation entre pression exercée et rayon du pore considéré est donnée par l'équation de Washburn [BOHER 2012].

$$P_{Hg} = \frac{2\gamma_{Hg} \cos \theta}{r_p} \quad (3.1)$$

Avec  $P_{Hg}$ , la pression exercée sur le mercure [Pa],  $\gamma_{Hg}$ , la tension superficielle du mercure [N.m<sup>-1</sup>],  $\theta$  l'angle de contact entre le mercure et la surface du pore, et  $r_p$ , le rayon du pore

considéré [m]. Connaissant le volume de mercure injecté en fonction de la pression exercée lors de la mesure PIM, il est possible de déterminer le volume cumulé de mercure introduit en fonction de la taille du col d'accès aux pores ( $r_p$ ), répartition en taille de pores.

### III.3.3 Stéréologie

Elle consiste à observer au moyen d'un microscope optique ou électronique une coupe du matériau dont l'image peut être traitée pour augmenter le contraste entre les pores et la matrice. Cette méthode permet d'obtenir certaines caractéristiques géométriques de la porosité comme, entre autres, le rapport de la surface des pores à celle de la matrice pour une image (surface) de la coupe considérée [HAYNES 1973].

### III.3.4 La microtomographie

La microtomographie est une technique non destructive d'analyse 3D très récente, fournissant une image volumique de la répartition du coefficient ( $\mu$ ) d'absorption linéaire des rayons X [LEDRU 2009]. Lorsque l'échantillon considéré est un multi matériau dont les constituants présentent des différences marquées de valeur de  $\mu$ , il est possible d'extraire par segmentation une image 3D de la distribution spatiale des différents constituants.

Les matériaux organiques d'une part, inorganiques d'autre part et le gaz de l'atmosphère n'ayant pas les mêmes coefficients d'absorption des rayons X, il est possible d'obtenir une cartographie 3D du réseau fibreux d'un matériau composite à renfort fibre de verre et matrice époxy [Schell 2006]. Ces mêmes travaux montrent qu'il est aussi possible d'obtenir une cartographie 3D des porosités présentes dans ce matériau. Il est alors facile de calculer le pourcentage volumique de ces interstices dans ce matériau, mais aussi d'analyser leur morphologie, leurs répartitions etc..). Cependant, cette technique reste actuellement relativement onéreuse et surtout applicable à de très petits volumes pas forcément représentatifs de la pièce, notamment en raison du très grand nombre de données générées par échantillon

### III.3.5 Diffusion de rayonnement

Cette technique n'est applicable que sur des solides dont les pores et la matrice présentent des caractéristiques (distribution de la taille et de la répartition des pores...) accessibles à partir de la mesure de la distribution angulaire de l'intensité du rayonnement diffusé [Mazumder 2004]. La surface du matériau est placée sous un faisceau incident d'un rayonnement électromagnétique monochromatique (rayon lumineux ou rayon X) ou de neutrons. Cette

technique est particulièrement adaptée pour les pores de dimension moléculaire. Mais l'effet de la rugosité de surface, entre autres, doit être pris en compte, puisqu'elle peut avoir une influence sur la diffusion du rayonnement.

### III.3.6 Les ultrasons

Très utilisée dans le milieu industriel car non destructif, cette méthode permet d'analyser rapidement la totalité du volume d'une pièce et d'évaluer la quantité de porosité. En effet, la présence de porosité dans les matériaux en général vient perturber fortement la propagation d'ondes ultrasonores [Jeong et al., 1994], [Costa et al., 2001] et [Goueygou et al., 2009]. La comparaison d'amplitude entre le signal d'entrée et le signal de sortie donne une estimation de la quantité de porosités présentes dans la pièce peut être déterminée [Mascaro, 2006], [Liu et al. 2006].

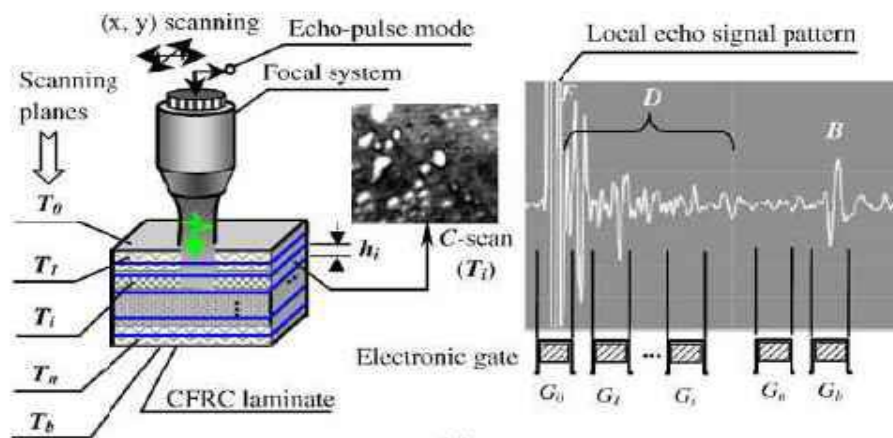


Figure III. 2: Principe de la méthode de contrôle non destructif par ultrasons de la qualité d'une pièce stratifiée. Le graphe présenté correspond à des séries successives de C-Scan, avec  $F$ ,  $D$  et  $B$  les réponses respectives données par la réflexion de l'onde sur la surf

Cette technique repose sur la comparaison de l'atténuation mesurée sur la pièce par rapport à l'atténuation mesurée sur des éprouvettes étalons. Des estimations sur le taux volumique de porosité et sur l'homogénéité générale des pièces (répartition de la porosité, répartition de la matrice...) sont ainsi obtenues. Ce type d'analyse donne peu d'informations relatives à la répartition de la porosité dans l'épaisseur, à leurs morphologies, ni de valeur précise de leur taux volumique au sein de la pièce peuvent être avancées. Liu [Liu et al, 2006] (b)] arrive à localiser précisément quelques défauts de structures, dans un stratifié, à l'aide de pulsations ultrasoniques convergentes à très haute fréquence. Ces défauts doivent cependant être de

dimensions spatiales supérieures à  $60 \mu\text{m}^2$  et situés à une profondeur supérieure à  $80 \mu\text{m}$ , ce qui est largement plus grand que la taille des plus petites porosités observées. De plus, la conception et la quantification des défauts au sein des éprouvettes étalons peuvent amener quelques interrogations, car hormis la micro-tomographie, aucune méthode ne donne des valeurs précises du taux volumique de porosité.

### III.3.7 Pycnomètre

Elle permet de déterminer la masse volumique apparente à partir de la pénétration d'un fluide, par exemple d'un liquide, dans les pores ouverts [Wade 2015]. Le choix du liquide est primordial pour la détermination de la porosité. Si le liquide « mouille » mal le solide, il ne pourra pas pénétrer complètement dans les pores et s'il « mouille » très bien le solide, il aura tendance à pénétrer dans tous les pores accessibles à ses molécules. Dans ce cas, on peut s'attendre à une augmentation de la porosité ouverte quand la taille de la molécule sonde diminue. Cette méthode suppose que la masse volumique du liquide considéré reste constante jusqu'à la surface du solide, c'est-à-dire que l'effet d'adsorption du liquide demeure négligeable. De plus, il faut utiliser un liquide parfaitement dégazé, qui soit compatible avec le solide et, en particulier, qu'il ne provoque pas un gonflement ou une désagrégation du matériau. Dans certains cas, il est souvent préférable d'utiliser un gaz plutôt qu'un liquide [Chang 1988] et [Zauer 2013], par exemple avec de l'hélium, on peut mesurer la masse volumique absolue du matériau. Ainsi pour les roches, la méthode repose sur les mesures séparées de la masse sèche de poudre de roche par pesée et celle de son volume au moyen d'un pycnomètre à hélium.

### III.3.8 La dégradation chimique

La dégradation chimique consiste dans un premier temps, à évaluer la densité du matériau composite. Celle-ci peut être déterminée par exemple en mesurant la poussée d'Archimède exercée sur l'éprouvette lorsque celle-ci est placée dans de l'eau distillée. La masse de l'éprouvette en gramme sera notée ( $m_1$ ), et son volume en  $\text{cm}^3$  ( $V_{\text{éprouvette}}$ ) [Ledru 2009]. Dans un second temps, le réseau fibreux du composite est séparé de la matrice soit par calcination, soit par dégradation chimique. Contrairement au composite à base de fibre de verre, cette technique n'est pas adaptée pour mesurer le taux de porosité d'un composite à renfort en fibre de carbone. Le carbone réagit avec le dioxygène de l'air pour former du CO ou  $\text{CO}_2$ . Les fibres se volatiliseront en même temps que la résine.

Une fois les fibres séparées de la matrice, elles sont pesées ( $m_2$ ). Connaissant les densités des fibres ( $\rho_{\text{fibre}}$ ) et de la matrice ( $\rho_{\text{résine}}$ ), il est alors facile de calculer le taux volumique de porosité :

$$\frac{\% \text{ Porosité}}{100} = 1 - \frac{m_1 - m_2}{\rho_{\text{résine}} V_{\text{épreuve}}} - \frac{m_2}{\rho_{\text{fibre}} V_{\text{épreuve}}} \quad (3.2)$$

Cette technique est cependant destructive, nécessite le prélèvement d'échantillons représentatifs, et ne donne aucune information sur la répartition, ni sur la morphologie de la porosité. De plus, il est important de noter qu'elle n'est pas très précise : une erreur de 1% sur les valeurs des densités de la résine ou de la matrice entraîne une modification de  $\pm 0,5\%$  (valeur absolue) sur le taux de porosité déterminé, et la même erreur de mesure sur les masses  $m_1$  ou  $m_2$  induit une modification de  $\pm 0,3\%$  (valeur absolue) sur ce même taux.

### III.3.9 Adsorption de gaz

Cette méthode est utilisée pour caractériser la capacité de physisorption de matériaux poreux (zéolites, catalyseurs, adsorbants industriels) [Sweatman 2001], [Feldblyum 2013]. Il existe plusieurs techniques de mesure de quantité adsorbée. Par exemple, on met en œuvre des méthodes volumétriques pour déterminer les isothermes en utilisant de l'azote ou bien du krypton à basse température ou des méthodes gravimétriques pour l'adsorption de vapeur à température ambiante. On peut également déterminer l'aire de la surface accessible à l'adsorption en appliquant la méthode de condensation capillaire BJH (Barrett, Joyner, Halenda) [Barrett et al. 1951] adaptée aux mésopores (diamètre de pore entre 2 nm et 50 nm).

### III.3.10 La thermoporosimétrie

La thermoporosimétrie est une méthode utilisée pour la détermination de la taille et la distribution des pores [Nguengang 2010] et [Brun 1977]. Les bases théoriques et les premières applications de cette technique furent publiées à la fin des années 70 par l'équipe de Brun [Brun 1977], [Habib 2013]. Elle est basée sur la mesure de la variation des températures de transition thermiques (fusion, cristallisation, transition allotropiques...) des liquides confinés. Par exemple l'eau confinée dans un milieu poreux de taille moyenne de pore de 2,5 nm peut rester liquide jusqu'à  $-45^\circ\text{C}$ . L'abaissement de la température de cristallisation de l'eau confinée est d'autant plus grand que le rayon des pores est petit.

### III.3.11 La microscopie électronique en transmission (MET)

La microscopie électronique en transmission et ses différents modes (champ clair, champ sombre, haute résolution, diffraction d'électrons, spectroscopie de rayons X et perte d'énergie d'électrons) permet d'examiner les matériaux dans les plus petits détails jusqu'à l'échelle atomique [Perret 2015]. Les informations fournies sont d'ordre morphologique, cristallographique, chimique ou magnétique. Lorsqu'elle est utilisée de façon classique, elle donne une information d'ordre bidimensionnel. La principale contrainte de la microscopie électronique est la taille de l'échantillon : l'épaisseur de celui-ci doit être faible (<100 nm). Deux modes d'utilisation sont possibles : en mode imagerie ou diffraction. Le mode diffraction permet l'analyse de la cristallographie du matériau, le mode imagerie permet d'observer la structure de l'échantillon.

#### Mode imagerie conventionnelle

En microscopie électronique dite conventionnelle, l'image peut être obtenue selon deux modes [Perret 2015], Le mode champ clair consiste à éliminer tous les faisceaux diffractés à l'aide d'un diaphragme de contraste situé dans le plan focal de l'objectif, ainsi seule la tache centrale contribue à la formation de l'image. L'intensité de l'onde diffusée dépend de plusieurs paramètres comme : la nature des atomes constituant la zone observée, l'épaisseur du cristal et son orientation par rapport au faisceau. Les variations de ces facteurs au sein de la région observée produisent un contraste dans l'image. Par contre en mode champ sombre, l'image est formée avec un faisceau diffracté sélectionné. Ce mode est notamment utile pour la caractérisation microstructurale des matériaux à plusieurs phases ou à plusieurs orientations, car pour l'onde sélectionnée, seules les régions ayant donné naissance au faisceau diffracté apparaissent en clair et le reste demeure sombre.

#### Mode imagerie Haute résolution

En mode haute résolution, la formation de l'image est basée sur un principe différent de celui opérant en microscopie conventionnelle, il s'agit du principe de contraste de phase [Perret 2015]. L'imagerie de contraste de phase résulte des interférences reconstruites à partir des ondes diffractées par colonnes atomiques de l'objet. L'image représentée par ce mode est la projection des colonnes atomiques suivant la direction de propagation des électrons incidents (typiquement avec une résolution entre les colonnes avoisinant les 2 Å sans correcteur d'aberration).



### III.3.12 La tomographie électronique

Grace aux images en deux dimensions obtenues en MET, il est possible de reconstruire un volume d'échantillon en faisant appel à une procédure inverse à celle utilisée pour obtenir une projection, c'est la tomographie électronique [ZEČEVIĆ 2013 ],[MIDGLEY 2003 ].

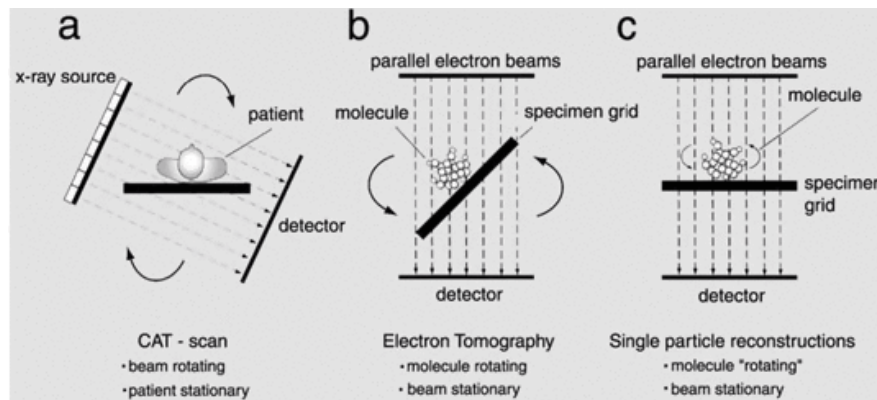


Figure III. 3: Schéma descriptif de la tomographie électronique [Frank 2007]

Les micrographies sont obtenues à différentes orientations de l'échantillon (Figure III.11) puis traitées ensemble numériquement grâce à un logiciel de reconstruction. Plusieurs algorithmes de reconstruction sont possibles, pour prendre au mieux en compte le fait que les échantillons plans ne peuvent pas être tournés sur  $180^\circ$  (présence d'images manquantes).

### III.4 Etude des causes possibles d'apparition de la porosité

En observant la création d'une bulle de gaz dans un verre de champagne, dans une casserole d'eau bouillante ou entre une tapisserie et le mur, il est évident que les phénomènes mis en jeu sont différents. Dans le premier cas, la nucléation liée aux phénomènes de diffusion sont majoritaires, tandis que dans le deuxième, ceux sont plutôt les phénomènes thermiques et dans le troisième, un effet mécanique. Ces trois aspects très différents peuvent néanmoins intervenir séparément ou simultanément lors du processus de mise en œuvre des matériaux composites pour induire la formation de porosité.

#### III.4.1 Les causes mécaniques

La création de porosité par emprisonnement mécanique d'air lors de la conception de la pièce est la cause la plus facile à comprendre intuitivement. Les deux exemples suivants illustrent ce type de création : Le premier concerne l'emprisonnement de poches d'air dans la résine

durant sa phase de fabrication (malaxage, etc...) ou durant l'imprégnation du renfort. Ce deuxième point est très largement développé par de nombreux auteurs travaillant sur la mise en œuvre des composites par RTM ou par infusion (RLI, RFI...). L'intégralité de ces travaux concorde pour expliquer la formation lors du moulage par LCM de deux types de porosités : les macros porosités observées entre les mèches et les micros porosités, observées au sein même des mèches (fig.III.4).

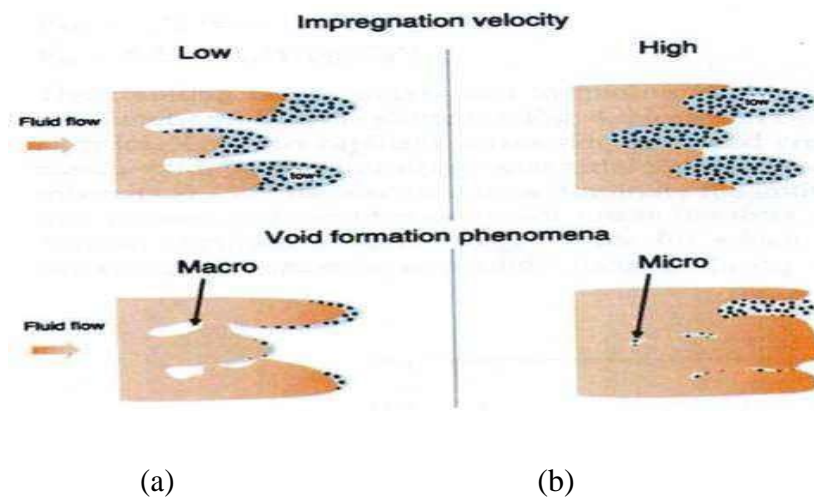


Figure III. 4: Formation des macros et micros porosités en fonction de la vitesse de déplacement du fluide lors de l'imprégnation d'un renfort [Trochu et al. 2006]  
(a) force de capillarité prédominante, (b) force de viscosité prédominante.

Les macros porosités sont principalement présentes dans la pièce lorsque l'écoulement de la résine, lors de l'imprégnation du renfort, est gouverné par la pression visqueuse (viscosité faible) contrairement aux micros porosités qui sont majoritaires lorsque l'écoulement est gouverné par la capillarité (viscosité importante) [Binétruy, (a)], [Lundström, 1996], [Bréard et al, 2003]. La vitesse d'écoulement de la résine étant régie par la loi de Darcy (1.2) [Trochu et al, 2006], il est important d'ajuster la différence de pression imposée au système en fonction de la perméabilité du renfort et de la viscosité de la résine afin d'obtenir une vitesse d'écoulement intra-mèche et inter-mèche la plus uniforme possible.

### III.4.2 Les causes thermodynamiques

L'observation du diagramme de phase de l'eau montre qu'une bulle de vapeur dans la phase liquide se forme soit en augmentant la température localement dans le liquide [Diviniset al. 2005], soit en provoquant une rapide décompression [Payvar, 1987]. Ces deux paramètres favorisent en effet les nucléations homogène et hétérogène des germes initiateurs de bulle. Seul un aperçu des théories relatives à la nucléation, présentées par [Kardos et al. 1983], sont abordées dans cette partie. Au sein de la résine, les molécules de gaz diffusent au hasard et

finissent par se rencontrer d'autant plus facilement que leur concentration est élevée. Les molécules diffusantes, à l'état de monomère s'additionnent donc successivement pour former des agglomérats qui ont une taille suffisante pour être qualifiés de germes (entre 50 et 100 molécules pour une espèce chimique à faible masse molaire comme l'eau [Kingery et al. 1975]). Le processus de formation de tels germes met en jeu l'enthalpie libre,  $\Delta G$ , de Gibbs. La création d'un germe nécessite la création d'un volume et d'une surface, qui met en jeu deux énergies antagonistes : l'énergie de volume, apportée par la sursaturation de la solution, et l'énergie de surface résistant à la croissance du germe. Si le germe est supposé sphérique de rayon  $R_p(m)$ , l'enthalpie libre  $\Delta G$  ( $J.mol^{-1}$ ) est donnée par :

$$\Delta G = -\frac{4\pi R_p^3}{3V_m} KT \ln(\beta) + 4\pi R_p^2 \gamma_{LV} \quad (3.3)$$

Avec  $K(J^\circ K)$  la constante de Boltzmann;  $T$  (K) la température du milieu,  $V_m(m^3)$  le volume d'une molécule dans le germe,  $\gamma_{LV}$  ( $Pa.m$  ou  $J.m^{-2}$ ) l'énergie de surface entre la porosité et la matrice et  $\beta$  c'est le degré de saturation.

### III.5 L'effet de la porosité sur les propriétés mécaniques des matériaux

L'étude des propriétés mécaniques des matériaux poreux se résume généralement à déterminer une corrélation entre la porosité et les propriétés mécaniques : une augmentation de la fraction volumique de pores implique une diminution des propriétés mécaniques (Fig.III.5) [Clément 2013].

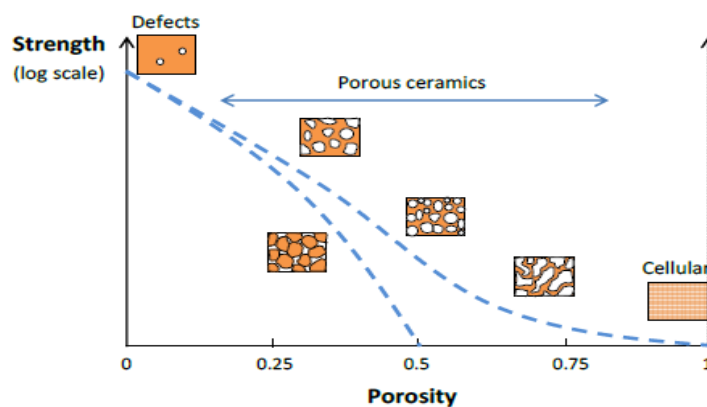


Figure III. 5: Représentation schématique de l'influence de la porosité sur les propriétés mécaniques de matériau poreux. Les deux courbes pointillées décrivent l'évolution des propriétés de deux microstructures [Clément 2013].

La majorité des études disponibles dans la littérature portent sur l'effet du taux de porosité, qui reste le principal facteur d'influence [Staub 2014], la forme des pores, la distribution de leur taille ou encore la nature des interconnexions entre les particules solides ont également une influence sur la corrélation entre les propriétés mécaniques et la porosité [Ogasawara 2006].

### III.5.1 La Porosité et le module d'élasticité longitudinale (module de Young/porosité)

De vastes travaux expérimentaux et théoriques ont été entrepris pour relier l'interaction complexe de la microstructure et des propriétés mécaniques. Dans le cas de notre étude on s'est focalisé sur l'effet de la porosité sur le module d'élasticité longitudinal (le module de Young/porosité). Les expressions (relations empiriques) suivantes sont celles utilisées le plus souvent pour décrire ce comportement:

$$E = E_0(1 - bP) \text{ [DEAN 1983]} \quad (3.4)$$

- E : est le module de Young à la porosité P,
- E<sub>0</sub> : le module de Young à porosité nulle
- b : Paramètre dépend de la nature et de la géométrie du matériau.

Ce modèle linéaire (8) repris dans la théorie de l'élasticité d'Einstein[EINSTEIN 1961] qui l'utilisait pour décrire le comportement élastique d'un fluide avec une suspension de sphères dures.

$$E = E_0(e^{-bP}) \quad (3.5)$$

Cette relation exponentielle (9) a été utilisée pour la première fois par **SPRIGGS** [SPRIGGS 1961] pour analyser l'effet de la porosité sur le module élastique de la matière réfractaire polycristalline, oxyde d'aluminium.

$$E = E_0(1 - P) / (1 + bP) \quad (3.6)$$

Ce modèle non linéaire (10) a été proposé par Hasselman [Hasselman 1962] est directement basé sur les expressions obtenues par Hashin [Hashin 1962] pour les modules de matériaux avec suspensions diluées de pores sphériques.

$$E = E_0 \left(1 - bP^{2/3}\right) \quad (3.7)$$

Cette relation (3.7) à la puissance (2/3) a été dérivée par Martin et Haynes [Marin 1971] pour le module de Young des matériaux poreux et a été utilisée tardivement pour analyser les données de plusieurs matériaux. Le principal inconvénient de ces modèles est qu'ils ne peuvent pas être utilisés pour toute la plage de porosité. Il semble que certaines conditions doivent être remplies par un bon modèle pour toute la plage de porosité: il doit être aussi simple que possible, doit posséder le plus petit nombre possible de paramètres d'ajustement et il est nécessaire d'intégrer la porosité critique (seuil de percolation) [Kováčik 2008] au modèle. Pour cette raison, le modèle exponentiel de Knudsen et Spriggs équation (10) ne convient pas car aucun seuil de percolation n'est pris en compte. De plus, il est également inapplicable pour les mousses, car il ne satisfait pas la condition limite  $E = 0$  pour  $P = 1$  ( $E$  est le module de Young et  $P$  c'est la porosité). Au cours des dernières années, les progrès dans la prédiction des propriétés élastiques des matériaux poreux sur toute une plage de porosité ont été étroitement liés à la relation empirique loi-puissance de Phani et de Niyogi [Phani 1987].

$$E = E_0 \left( 1 - \frac{P}{P_c} \right)^{f_E} \quad (3.8)$$

Où  $P_c$  est la porosité critique (seuil de percolation) à laquelle le module de Young effectif devient égal à zéro et  $f_E$  est le paramètre dépendant de la morphologie du grain et de la géométrie des pores du matériau poreux [Kováčik 2008]. Comme l'ont noté [Kováčik 2008], les ajustements des données expérimentales à cette équation donnent souvent  $P_c = 1$  [Phani 1987] et n'expliquent pas les données avec précision. Dans des travaux expérimentaux récents, soit  $P_c = 1$  est utilisé de préférence [Boccacini 1996] [Maitra 1994] soit un modèle linéaire ( $f_E = 1$ ) [Lam 1994] est utilisé, où  $P_c$  est considéré comme une porosité initiale de la poudre, car les matériaux poreux sont de préférence préparés à partir de poudres dont la taille et la forme des particules peuvent varier de manière significative. Pendant la consolidation de la poudre, différentes porosités peuvent être obtenues en faisant varier les paramètres technologiques tels que la température, la pression externe ou le temps.

### III.5.2 La Porosité et le module de cisaillement (le module de cisaillement /porosité)

Le même modèle de percolation est valable pour le module de cisaillement [Kováčik 2001] de matériaux poreux.

$$G = G_0 \left( 1 - \frac{P}{P_c} \right)^{f_G} \quad (3.9)$$

Où  $f_G$  est l'exposant caractéristique du module de cisaillement. Du point de vue de la stabilité mécanique du système, on peut s'attendre à ce que le seuil de percolation soit évidemment le même pour le module de Young et le module de cisaillement. Cependant, les exposants caractéristiques du module de Young et du module de cisaillement ne sont pas identiques en général. Il existe de nombreux paramètres qui influencent le module de Young et le module de cisaillement des matériaux poreux [Kováčik 2001] [Kováčik 1999] les principales sont: L'influence de la taille de la poudre et de sa distribution de la méthode de préparation et de la forme et de la distribution de la poudre.

### III.5.3 La Porosité et le coefficient de Poisson $\nu$ (le coefficient de Poisson $\nu$ /porosité)

Dans le cas de matériaux isotropes homogènes, le coefficient de Poisson  $\nu$  peut être déterminé à l'aide du module d'élasticité  $E$  et du module de cisaillement  $G$  comme suit

$$\nu = \frac{E}{2G} - 1 \quad (3.10)$$

Après le remplacement des équations (3.14) et (3.15) dans l'équation (3.16) nous obtenons

$$\nu = \frac{E_0}{2G_0} \left( \frac{P_c - P}{P_c} \right)^{f_E - f_G} - 1 \text{ Pour } P \leq P_c \quad (3.11)$$

Puisque  $E_0 / 2G_0$  détermine le coefficient de Poisson du matériau solide, nous pouvons simplifier l'équation comme suit :

$$\nu = (\nu_0 + 1) \left( \frac{P_c - P}{P_c} \right)^{f_\nu} - 1 \text{ Pour } P \leq P_c \quad (3.12)$$

Dans ce cas, le seuil de percolation est à nouveau considéré comme identique du point de vue de la stabilité mécanique. Cependant, comme les exposants caractéristiques du module de Young et du module de cisaillement ne sont pas toujours les mêmes, il est nécessaire de considérer un nouvel exposant caractéristique pour le coefficient de Poisson où  $f_\nu = f_E - f_G$  [Kováčik 2006]. La deuxième partie de ce chapitre est consacrée à présenter les structures sandwichs en composite, cette dernière représente un domaine de recherche très vaste et d'applications immenses tant il est possible de modifier à volonté leur composition et leur architecture pour obtenir de ces matériaux les propriétés recherchées. La conception et l'élaboration de ces matériaux nécessitent le développement d'outils d'analyse adaptés à leurs

spécificités géométriques et matérielles. Ce sont en général des outils bâtis à partir de modèles mécaniques bidimensionnelles (2D). La principale difficulté dans la modélisation des composites sandwichs (et des composites en général) est liée à leur caractère hétérogène.

### III.6 Les matériaux sandwichs

Un matériau sandwich est un matériau constitué d'un cœur, généralement léger et ayant de faibles caractéristiques mécaniques, pris en sandwich (d'où le nom du matériau) entre deux peaux faites d'un matériau ayant de fortes caractéristiques mécaniques.

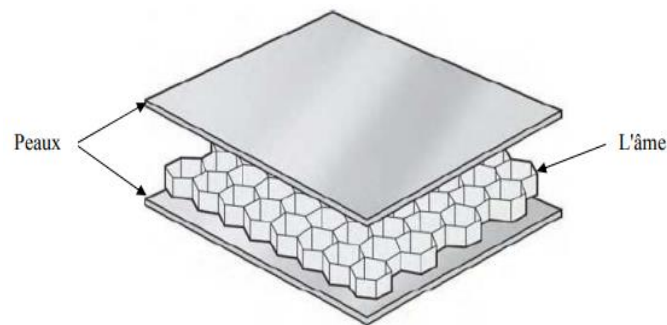


Figure III. 6: Schématisation d'une structure sandwich.  
[D.Hafida 2019]

Les peaux minces rigides et résistantes sont collées sur un cœur fait d'un matériau tendre et léger. Les matériaux sandwichs ont ainsi une très bonne résistance à la flexion et une très grande légèreté.

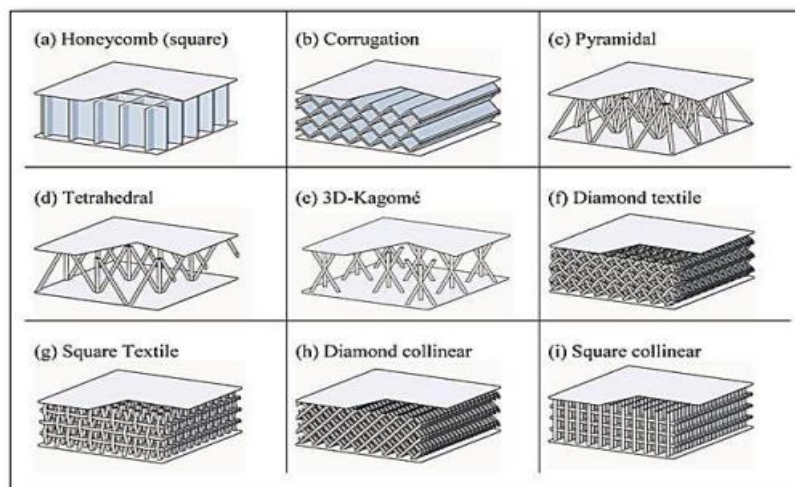


Figure III. 7: Exemples de topologies d'une variété de réseaux cellulaires configurés comme noyaux de structures de panneaux sandwich.  
[D.Hafida 2019]

La performance globale des structures en sandwich dépend des propriétés des matériaux constitutifs (feuilles de face, adhésif et noyau), des dimensions géométriques et du type de chargement. La conception et l'application appropriées de la construction en sandwich dépendent d'une caractérisation et d'une compréhension approfondies non seulement des matériaux constitutifs du sandwich, mais également de la structure dans son ensemble sous des charges quasi statiques et dynamiques [D.Isaac 2009]. Aujourd'hui, une grande variété de noyaux sandwichs est appliquée en génie des structures (voir fig. III.8).

### III.6.1 Les éléments constitutifs des structures sandwichs

Les principaux éléments constitutifs des plaques sandwich sont généralement deux faces latérales dites peaux et qui enveloppent une couche au cœur de la plaque dite âme. L'âme et les faces ont des propriétés différentes.

#### III.6.1.1 Les faces de la plaque sandwich – les peaux

Généralement de faibles épaisseurs, les peaux sont constituées de tout matériau pouvant être obtenu sous forme de couche. Elles peuvent être en bois, métal ou matériau composite. Le choix de la nature et de la séquence des couches dépendra de l'utilisation des matériaux composites. Les peaux ont pour but de reprendre les efforts de flexion traduit par des contraintes normales (traction ou compression).

#### III.6.1.2 Cœur de la plaque sandwich - L'âme

Légère, l'âme a en général une très faible résistance à la flexion. La fonction essentielle de l'âme du sandwich est de transmettre par cisaillement transverse, les actions mécaniques d'une peau à l'autre. Elle peut être réalisée avec différents matériaux.

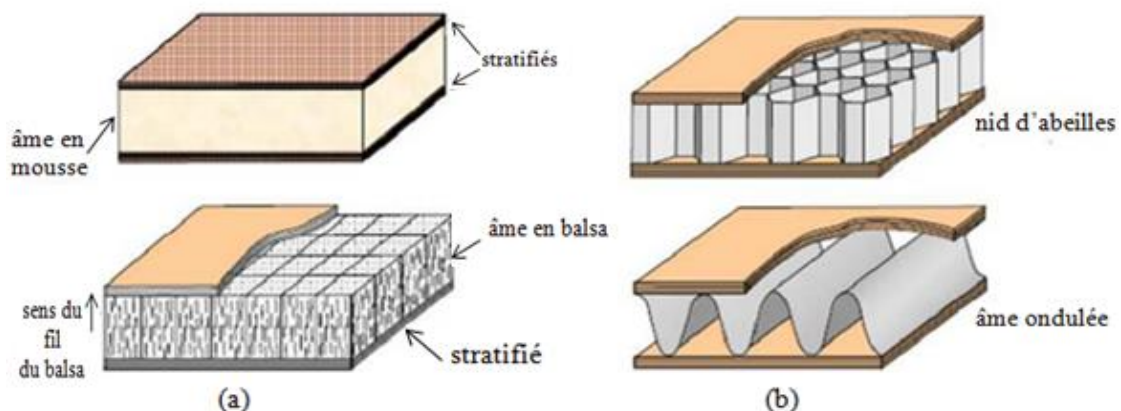


Figure III. 8 : Eléments constitutifs d'un panneau sandwich :  
(a) à âme pleine, (b) à âme creuse.



**Mousses** : Ces matériaux légers peu onéreux, facilement usinables et ont cependant de très faibles caractéristiques mécanique.

**Balsa** : Est un bois bien connu pour ces différentes utilisations et de leurs principales qualités que la légèreté, le haut pouvoir d'isolation thermique et acoustique et la non déformation aux variations thermiques.

**Nid d'abeille** : Cette structure est réalisée généralement à partir de matériau en plaques minces (alliage d'aluminium, papier polyamide). Des raies de colle sont disposées en bande régulières sur les plaques qui sont collées entre elles pour former un bloc, ce dernier est coupé en tranches qui seront, transformées à leur tour en planche de nida ' Nid d'abeille.[D.Hafida 2019]

### III.6.2 L'interface entre les couches du sandwich (l'adhésif)

L'assemblage de la structure sandwich peut être réalisé par collage, soudage ou brasage. Lors des simulations numériques, on suppose que, quel que soit le mode d'assemblage des différentes couches, le lien est parfait entre les constituants.

### III.6.3 Domaine d'application des matériaux sandwichs

L'usage des structures sandwichs, continue à augmenter rapidement pour diverses applications qui vont des satellites, avions, bateaux, automobiles, voitures sur rail, éoliennes et construction de pont pour n'en mentionner, que quelques-unes. Les performances des structures sandwichs comme matériau, sont en constante évolution avec à chaque fois de nouvelles fonctionnalités comme l'amortissement des vibrations et des bruits, la haute résistance au feu et aux environnements agressifs. Il y a, aujourd'hui, de bonnes raisons de penser que dans la prochaine décennie, les ingénieurs et les constructeurs voudront construire des structures industrielles et des engins de transports encore plus grands et certainement plus légers. Avec la technologie actuelle, il est possible de remplacer de grandes parties des structures et superstructures, souvent en matériau conventionnel, avec un matériau sandwich. Ceci permettra à la structure d'être plus légère, plus stable et plus économiques grâce à une moindre consommation de fuel. Le sandwich est aussi utilisé par une large gamme de constructions navales et maritimes et de nouveaux marchés sont encore à venir.

Les conceptions de terres d'aujourd'hui permettent uniquement l'utilisation du béton, de l'acier et de quelques alliages d'aluminium. Dans le futur le concept du sandwich peut être introduit comme matériau de substitution pour différents modules composant ces structures, telles que les chambres de stockage et l'isolation en période hivernale.

### **III.7 Conclusion**

Dans ce chapitre nous avons présenté les différentes approches pour étudier l'effet de l'apparition de porosité sur les propriétés mécaniques des matériaux. Il convient de noter que toutes les idées présentées considèrent la porosité comme un défaut, et que la présence de pores à l'intérieur d'un composite dégrade les propriétés mécaniques. Ce qui nécessite des recherches supplémentaires dans le domaine du module de Young des matériaux poreux.

# **CHAPITRE IV**

## **Les théories de déformation des plaques**

## IV.1 Introduction

Il est nécessaire de choisir la bonne théorie qui décrit correctement le comportement statique et dynamique de la structure ainsi que la méthode de résolution à appliquer afin de résoudre les problèmes des structures ayant comme éléments structuraux des poutres et des plaques dans le domaine élastique. C'est en 1888 que Love utilisa les hypothèses de Gustav Kirchhoff, elles-mêmes inspirées des hypothèses d'Euler-Bernoulli pour fonder une théorie des plaques minces (également appelée théorie classique ou théorie de Kirchhoff-Love). La théorie des plaques semi-épaisses (théorie des déformations du premier ordre) a été consolidée par Mindlin à partir des travaux de Rayleigh (1877), Timoshenko (1921), Reissner (1945) et Uflyand (1948). Ensuite, des théories d'ordre supérieur sont venues améliorer les hypothèses des théories classiques et du premier ordre lorsque l'épaisseur de la plaque devient importante. Il existe aussi la théorie basée sur l'élasticité tridimensionnelle (théorie 3-D) qui ne fait aucune hypothèse restrictive sur les déplacements de la plaque.

Nous présentons en premier lieu dans ce chapitre quelques modèles sur les théories des plaques développées dans la littérature pour améliorer l'évolution de la variation du champ des déplacements à travers l'épaisseur des plaques, ensuite on s'intéresse à présenter l'effet de la porosité sur les plaques sandwich renforcées par des nanotubes de carbone FG-CNT.

## IV.2 Définition d'une plaque

La plaque est un solide délimitée par deux plans parallèles, les faces, et un cylindre au sens large (de section quelconque et pas nécessairement circulaire) dont l'axe est perpendiculaire aux faces (Figure IV.1)

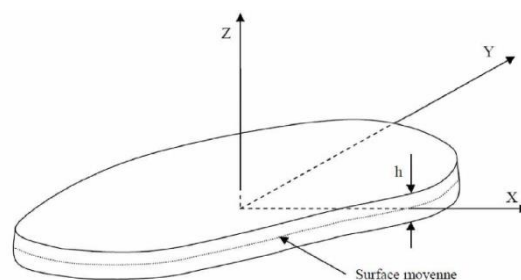


Figure IV. 1 : Géométrie d'une plaque de forme géométrique arbitraire [ITT.Nadjet 2017].

On définit :

- Le plan médian, c'est équidistance entre les faces
- Le feuillet neutre, c'est l'élément de matière d'épaisseur infinitésimale situé autour du plan moyen présenté par le plan  $(o,x,y)$ , d'équation  $z=0$  ;
- Une fibre normale, c'est l'ensemble des points situés sur une normale au plan médian, à un endroit  $(x,y)$  donnée : elle a pour direction  $z$  .

On appelle  $h$  l'épaisseur de la plaque ; le plan inférieure est donc le plan  $z=-h/2$  et le plan supérieur est le plan  $z=h/2$

### IV.3 Théories de déformation des plaques

Les trois principales catégories de théories de déformation des plaques sont la théorie classique des plaques minces (appelée aussi théorie de Kirchhoff-Love), théorie des plaques semi-épaisses du premier ordre (appelée aussi théorie de Mindlin-Reissner), et la théorie d'ordre supérieur applicables aux plaques épaisses (comme celle de Reddy).

#### IV.3.1 Théorie classique des plaques minces (CPT)

On commence par le modèle le plus simple et le plus général appelé modèle de Love-Kirchhoff. Ce modèle est basé sur une distribution linéaire des déplacements suivant l'épaisseur [Reissner, 1961]. L'hypothèse adoptée est celle de Love-Kirchhoff [Kirchhoff, 1950] des contraintes planes, les déformations dues au cisaillement transverse sont négligées. La normale à la surface moyenne de la plaque reste perpendiculaire et droite à celle-ci après déformation. Les composantes des champs de déplacements pour cette théorie des plaques minces s'expriment comme suit :

$$\begin{aligned}
 u(x, y, z) &= u_0(x, y) - z \frac{\partial w_0}{\partial x} \\
 v(x, y, z) &= v_0(x, y) - z \frac{\partial w_0}{\partial y} \\
 w(x, y, z) &= w_0(x, y)
 \end{aligned}
 \tag{4.1}$$

Avec  $(u_0, v_0, w_0)$  sont les composantes du champ de déplacement sur le plan moyen de la plaque ( $z = 0$ ).

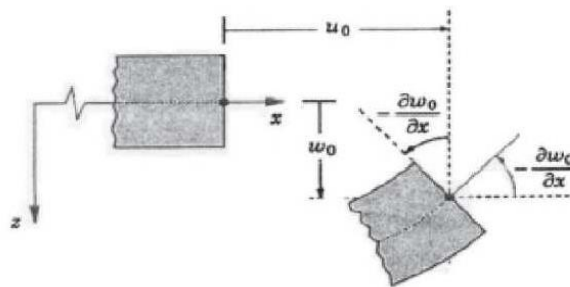


Figure IV. 2: Illustration de la plaque de Love Kirchhoff [Kirchhoff 1950].

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

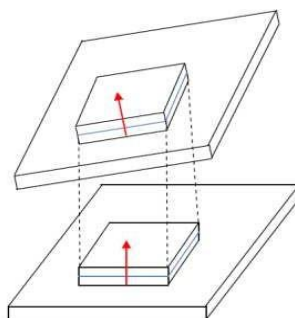


Figure IV. 3 : Schéma de déformation d'une plaque mince. [love-Kirchhoff 1950].

### IV.3.2 Théorie de déformation par cisaillement du premier ordre (FSDT)

Pour introduire l'effet de cisaillement transverse, l'hypothèse cinématique de Mindlin adoptée est la suivante : La normale reste droite mais non perpendiculaire à la surface moyenne (à cause de l'effet du cisaillement transverse) dans la configuration déformée comme le montre la figure IV.4. Le champ de déplacements de Reissner-Mindlin [Mindlin, 1951] s'écrit :

$$\begin{aligned} u(x, y, z) &= u_0(x, y) + (z)\phi_x(x, y) \\ v(x, y, z) &= v_0(x, y) + (z)\phi_y(x, y) \\ w(x, y) &= w_0(x, y) \end{aligned} \quad (4.2)$$

Où :  $u$ ,  $v$ ,  $w$  sont les déplacements le long des coordonnées  $x$ ,  $y$  et  $z$  d'un point du plan moyen (plan  $z = 0$ );  $\phi_x$  et  $\phi_y$  sont les rotations de la normale à la section transversale par rapport aux axes  $y$  et  $x$  respectivement.

Le facteur de correction du cisaillement est nécessaire pour la théorie des déformations du premier ordre, Sa détermination est difficile à cause de sa dépendance à la fois, de la géométrie, du coefficient de Poisson à travers l'épaisseur, des charges appliquées et des conditions aux limites.

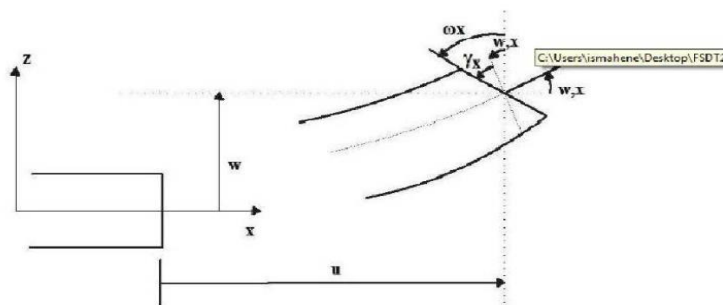


Figure IV. 4: Cinématique de Timoshenko  
[Timoshenko.et al, 1972].

Timoshenko a été le premier à avoir étudié les effets des déformations de cisaillement et de l'inertie de rotation dans l'analyse des poutres, c'est pourquoi le modèle de la poutre avec une théorie du premier ordre est aussi appelé modèle ou poutre de Timoshenko.

### IV.3.3 Théorie de déformation par cisaillement d'ordre élevé (HSDT)

Pour franchir les limites des théories du premier ordre, plusieurs auteurs proposent des théories à un ordre supérieur. Les modèles sont basés sur une distribution non linéaire des champs suivant l'épaisseur.

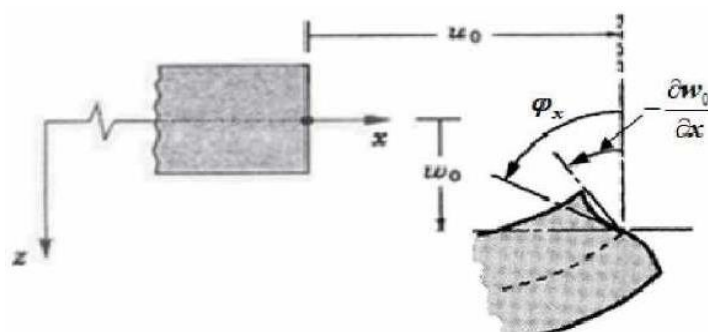


Figure IV. 5: Illustration de la plaque d'ordre élevé  
[ITT Nadjjet 2017].

Ces modèles permettent de représenter le gauchissement de la section dans la configuration déformée (Figure. IV.5) [Liberscu 1967, Whitney 1973, Touratier 1991, Nguyen 2004]. Le champ de déplacement est généralement écrit comme suit :

$$\begin{aligned}
u(x, y, z) &= u_0(x, y) - z \frac{\partial w_0(x, y)}{\partial x} \psi(z) \phi_x(x, y) \\
v(x, y, z) &= v_0(x, y) - z \frac{\partial w_0(x, y)}{\partial y} \psi(z) \phi_y(x, y) \\
w(x, y) &= w_0(x, y)
\end{aligned} \tag{4.3}$$

Avec :  $(u_0, v_0, w_0)$  et  $(\phi_x, \phi_y)$  sont les déplacements en membrane et les rotations autour des axes  $y$  et  $x$ , respectivement  $(\phi_x = \frac{\partial w_0}{\partial x} + \phi_x, \phi_y = \frac{\partial w_0}{\partial y} + \phi_y)$ ,  $\psi(z)$  est une fonction de cisaillement transverse caractérisant les théories correspondantes.

En effet, les déplacements de la théorie classique de plaque (CPT) est obtenue par en prenant  $\psi(z) = 0$ , alors que la théorie de premier ordre (FSDT) peut être obtenue par  $\psi(z) = z$ .

Les déplacements de théorie de déformation de cisaillement de la troisième de Reddy (TSDT) [Reddy, 1997; Hilderbrand et al, 1949] sont obtenus par :

$$\psi(z) = z \left( 1 - \frac{4}{3h^2} z^2 \right) \tag{4.4}$$

Le champ de déplacement membranaire est cubique dans le modèle de Reddy, IL donne une bonne approximation pour les contraintes de cisaillement transverse par rapport à la solution d'élasticité tridimensionnelle. Les conditions aux limites sur les surfaces libres sont satisfaites. Et la distribution des contraintes de cisaillement transverse est parabolique dans l'épaisseur le modèle sinus (SSDT) est proposé par Touratier [Touratier, 1991] qui est différent des autres modèles d'ordre supérieurs puisqu'il n'utilise pas de fonction polynomiale. En introduisant une fonction trigonométrique sinusoidale pour modéliser la répartition des contraintes de cisaillement dans l'épaisseur. La fonction de cisaillement transverse s'écrit comme suit:

$$\psi(z) = \frac{h}{\pi} \sin\left(\frac{\pi z}{h}\right) \tag{4.5}$$

Les modèles (sinus) prennent une forme cosinusoidale dans l'épaisseur de la poutre déterminent les contraintes de cisaillement transverses. La solution et la précision de ce modèle est exacte et meilleure par rapport à la théorie de Reddy. [Karama et al, 2003] a développé la version exponentielle de la théorie de déformation de cisaillement d'ordre élevé (The exponential shear deformation plate theory ESDPT) est écrit par :

$$\psi(z) = z e^{-2\left(\frac{z}{h}\right)^2} \tag{4.6}$$



#### IV.4 Cas des plaques sandwich poreuse renforcée par les nanotubes de carbone CNT

Le principal avantage de l'idée de sandwich composite est que l'élément structurel résultant présente une rigidité à la flexion élevée et un rapport résistance / poids élevé. Leur faible poids propre est considéré comme un avantage remarquable par rapport aux structures traditionnelles. Les sandwichs composites sont constitués de deux couches et d'un noyau épais, qui peuvent être utilisés pour des applications structurelles de type plaque ou dalle. Les sandwichs nanocomposites sont composés de deux phases qui sont (CNT) en tant que phase dispersée et polymère en tant que matrice. Le modèle de contact a ensuite été étendu par Hu et Hwu (1995) pour les poutres sandwich en incluant les effets des déformations transversales de cisaillement et de l'inertie rotative, et par Shu et Fan (1996) pour les poutres bi-matériaux.

L'utilisation de structures sandwich se développe très rapidement partout dans le monde et a reçu une attention croissante en raison de leurs caractéristiques supérieures. Shokravi (2017) a étudié le flambement de plaques sandwich avec des couches renforcées (FG-CNT) reposant sur un milieu élastique orthotrope en utilisant la théorie des plaques de Reddy. Alankaya et Erdonmez (2017) ont présenté les performances de flexion des coques sandwich stratifiées sous forme paraboloidale hyperbolique. [Li et al. 2019] ont présenté les propriétés mécaniques du joint en L avec une structure sandwich composite. [Xiao et al. 2018] ont présenté l'effet des matériaux de façade sur le comportement à la flexion du sandwich en mousse d'aluminium. [Sharma et al. 2018] ont proposé un modèle d'éléments aux limites finies d'ordre supérieur pour les réponses vibroacoustiques d'une structure sandwich composite laminée [Safaei et al. 2019] ont étudié l'analyse des vibrations forcées dépendant de la fréquence d'une plaque sandwich nanocomposite sous des charges thermomécaniques. Ces dernières années, de nombreux articles ont étudié le comportement mécanique des sandwichs tels que: l'analyse statique [Dash et al.2018], [Mahapatra et al. 2017],[ Mehar et al. 2018], la flexion et analyse de flambement [Katariya et al.2017], [Mehar et al.2019] et des comportements vibrationnels [Mehar et al.2016], [Meksi et al.2019].De nombreux autres articles ont étudié les structures sandwich [Abdelaziz et al.2017], [Belabed et al.2018], [Draoui et al.2019],[El-Haina et al.2017], [Zarga et al.2019],[Menasria et al.2017].Les propriétés du matériau composite renforcé de nanotubes de carbone à classification fonctionnelle (FG-CNTRC) sont censées varier continuellement dans le sens de l'épaisseur. Ils sont estimés par la règle du mélange. Les propriétés superlatives des nanotubes de carbone, en font un excellent renforcement pour la matrice polymère et ont fait l'objet d'une attention croissante ces dernières années. Par

conséquent, [Lei et al. 2013] ont intégré le flambement de plaques en composite renforcé de nanotubes de carbone à classification fonctionnelle (FG-CNTRC) en utilisant la méthode sans élément (kp-Ritz). [Mehar et al. 2017] ont évalué le thermoélastique de la plaque composite déformable par cisaillement renforcée FG-CNT sous diverses charges. En raison des difficultés rencontrées dans les méthodes expérimentales et les simulations de dynamique moléculaire (MD), les méthodes de mécanique du continuum sont souvent utilisées pour étudier le comportement de diverses structures [Avcar 2015], [Belkacemet al.2018], [Bellifa et al. 2017],[Bouhadra et al.2018], [Cherif et al.2018], [Chikh et al.2017], [Kaci et al.2018],[ Kadari et al.2018], [Mokhtar et al.2018.]

La présente recherche bibliographique est dédiée aux travaux relatifs aux plaques poreuses composites renforcées par des nanotubes de carbone et les thématiques dues aux effets de la porosité réalisés durant ces deux dernières décennies. On développe de cette recherche une idée sur ce qui a été réalisé dans l'étude de comportement des plaques composites à la flexion ou encore les contraintes. L'objectif ici étant de montrer l'étendue du domaine de recherche dans le contexte des plaques poreuse composites renforcée par les nanotubes de carbone et qu'il y a encore beaucoup à faire dans cet axe de recherche.

#### **IV.4.1 Problème de flambement thermique de plaques sandwich**

Tounsi et son équipe (2017) ont étudié une approche analytique simple pour le flambement thermique de plaques sandwich épaisses à gradation fonctionnelle. Ingénierie des structures et mécanique: une revue internationale. Cette étude visait à présenter une approche analytique simple pour étudier le comportement de flambement thermique d'un sandwich épais à gradient fonctionnel en utilisant à la fois la théorie de la déformation par cisaillement sinusoïdal et la fonction de contrainte. Les propriétés des matériaux des faces de la plaque sandwich varient en continu dans l'épaisseur de la plaque selon une simple distribution de loi de puissance en termes de fractions volumiques des constituants. La couche centrale est toujours homogène et constituée d'un matériau isotrope. Les charges thermiques sont considérées comme des augmentations de température uniformes, linéaires et non linéaires dans la direction de l'épaisseur. Des exemples numériques sont présentés pour prouver l'effet de l'indice de loi de puissance, du type de chargement et de l'épaisseur des couches fonctionnellement échelonnées sur la réponse au flambement thermique d'un sandwich épais à gradation fonctionnelle.

[Bouderba et al. 2016] ont analysé la Stabilité thermique des plaques sandwich à gradation fonctionnelle en utilisant une théorie simple de la déformation par cisaillement. Contrairement à la théorie conventionnelle de la déformation par cisaillement du premier ordre, cette théorie

de la déformation par cisaillement du premier ordre ne comporte que quatre inconnues et présente de fortes similitudes avec la théorie classique des plaques dans de nombreux aspects tels que les équations régissant le mouvement et les expressions résultantes des contraintes. Les propriétés du matériau et le coefficient de dilatation thermique des faces de la plaque sandwich sont supposés être échelonnés dans la direction de l'épaisseur selon une simple distribution de loi de puissance en termes de fractions volumiques des constituants. La couche centrale est toujours homogène et constituée d'un matériau isotrope. Les charges thermiques sont considérées comme des élévations de température uniformes, linéaires et non linéaires dans la direction de l'épaisseur. Les résultats révèlent que l'indice de fraction volumique, le type de chargement et l'épaisseur des couches fonctionnellement calibrées ont une influence significative sur le flambement thermique des plaques sandwich fonctionnellement calibrées. De plus, les résultats numériques prouvent que la théorie actuelle de la déformation par cisaillement simple du premier ordre peut atteindre la même précision que la théorie de la déformation par cisaillement du premier ordre conventionnelle existante qui a plus d'inconnues.

[Belabed et al.2018] ont développé une nouvelle théorie de déformation par cisaillement hyperbolique à 3 inconnus pour la vibration d'une plaque sandwich à gradation fonctionnelle. La caractéristique importante de cette formulation est que, en plus d'inclure l'effet de déformation de cisaillement, elle ne traite que 3 inconnues comme la théorie classique des plaques (CPT), au lieu de 5 comme dans la théorie bien connue de la première déformation par cisaillement (FSDT) et théorie de la déformation par cisaillement d'ordre supérieur (HSDT). Un facteur de correction de cisaillement n'est donc pas nécessaire. Deux types courants de plaques sandwich FGM sont considérés, à savoir, le sandwich avec la plaque frontale FGM et l'âme homogène et le sandwich avec la plaque frontale homogène et l'âme FGM. Les résultats numériques de cette théorie sont comparés aux théories CPT, FSDT, aux théories de déformation par cisaillement d'ordre (HSDT) et aux solutions 3D. Les études de vérification montrent que la théorie proposée est non seulement précise et simple pour résoudre le comportement de vibration libre des plaques sandwich FGM, mais également comparable aux théories de déformation par cisaillement d'ordre supérieur qui contiennent plus d'inconnues.

[Meziane et al. 2014] ont présenté une théorie affinée efficace et simple pour le flambage et la vibration libre de plaques sandwich à gradation exponentielle dans diverses conditions aux limites. Les résultats numériques pour les fréquences propres et les charges de flambement

critiques de plusieurs types de plaques sandwich de matériaux symétriques à gradation exponentielle sont présentés. La précision de la théorie actuelle est vérifiée en comparant les résultats obtenus avec les solutions disponibles dans la littérature. Les résultats numériques montrent que la théorie actuelle peut archiver une précision comparable aux théories existantes de déformation par cisaillement d'ordre supérieur qui contiennent plus d'inconnues. [Bourada et al. 2012] ont dédié une étude sur la théorie des plaques raffinées à quatre variables pour l'analyse du flambement thermique des plaques sandwich à gradation fonctionnelle. La nouveauté de cet article est l'utilisation d'une nouvelle théorie des plaques raffinées à quatre variables pour l'analyse du flambement thermique des plaques sandwich en matériau à gradation fonctionnelle (FGM). La théorie présente une forte similitude avec la théorie classique des plaques dans de nombreux aspects, rend compte d'une variation quadratique des déformations de cisaillement transversales à travers l'épaisseur et satisfait les conditions aux limites de traction nulle sur les surfaces supérieure et inférieure de la plaque sans utiliser de cisaillement. Facteurs de correction. Les propriétés du matériau et le coefficient de dilatation thermique des faces de la plaque sandwich sont supposés être échelonnés dans le sens de l'épaisseur selon une simple distribution de loi de puissance en termes de fractions volumiques des constituants. La couche centrale est toujours homogène et constituée d'un matériau isotrope. Les charges thermiques sont supposées être des augmentations de température uniformes, linéaires et non linéaires dans la direction de l'épaisseur. Les effets des rapports d'aspect et d'épaisseur, de l'indice de gradient, du type de chargement et du type de plaque sandwich sur le flambement critique sont tous discutés.

#### **VI.4.2 L'Effet de l'étirement de l'épaisseur et de la porosité sur la réponse mécanique des poutres et des plaques**

[Atmane et al. 2017] ont évoqué l'effet de l'étirement de l'épaisseur et de la porosité sur la réponse mécanique d'une poutre fonctionnellement gradée reposant sur des fondations élastiques. Cette théorie tient compte à la fois des effets de déformation de cisaillement et d'étirement de l'épaisseur par une variation parabolique de tous les déplacements à travers l'épaisseur, et satisfait les conditions aux limites sans contrainte sur les surfaces supérieure et inférieure de la poutre sans nécessiter de facteur de correction de cisaillement. En raison des porosités, pouvant survenir à l'intérieur des FGM lors de la fabrication, il est donc nécessaire de considérer les comportements de vibration, de flexion et de flambement des poutres présentant des porosités dans ce travail. L'équation du mouvement des faisceaux FGM est

obtenue par le principe de Hamilton. Les solutions sont obtenues en utilisant la technique de Navier, puis les fréquences fondamentales sont trouvées. La validité des résultats de cette théorie est étudiée en comparant certains des présents dans la littérature. La conclusion c'est que la théorie proposée est précise et simple pour résoudre les comportements de flexion, de vibration libre et de flambement des poutres sandwich FGM. En (2015) : [Atmane et al. 2015] ont présenté un modèle de calcul de déplacement de cisaillement pour l'analyse vibratoire de poutres fonctionnellement graduées avec des porosités. Pour cela, un champ de déplacement simple basé sur la théorie de la déformation par cisaillement d'ordre supérieur est mis en œuvre. La théorie proposée est basée sur l'hypothèse que les déplacements transversaux consistent en des composants de flexion et de cisaillement dans lesquels les composants de flexion ne contribuent pas aux forces de cisaillement et, de même, les composants de cisaillement ne contribuent pas aux moments de flexion. La caractéristique la plus intéressante de cette théorie est qu'elle tient compte d'une variation quadratique des déformations transversales de cisaillement à travers l'épaisseur, et satisfait les conditions aux limites de traction nulle sur les surfaces supérieure et inférieure de la poutre sans utiliser de facteurs de correction de cisaillement. De plus, cette étude présente de fortes similitudes avec la théorie des poutres d'Euler-Bernoulli dans certains aspects tels que les équations de mouvement, les conditions aux limites et les expressions résultantes de contraintes. La règle de mélange est modifiée pour décrire et approximer les propriétés des matériaux des poutres FG avec des phases de porosité. La validité de la théorie est étudiée en comparaison avec certains des résultats du premier ordre et les autres théories d'ordre supérieur rapportées dans la littérature. Des exemples illustratifs sont également donnés pour montrer les effets des gradients variables, de la fraction volumique de porosité, des rapports d'aspect et des rapports épaisseur / longueur sur la vibration libre des poutres FG.

[Yahia et al. 2015] ont investigué la propagation des ondes dans des plaques fonctionnellement graduées avec des porosités en utilisant diverses théories des plaques de déformation par cisaillement d'ordre supérieur. Dans ce travail, diverses théories des plaques de déformation par cisaillement d'ordre supérieur pour la propagation des ondes dans des plaques à gradation fonctionnelle sont développées. En raison des porosités, pouvant survenir à l'intérieur des matériaux fonctionnellement calibrés (FGM) lors de la fabrication, il est donc nécessaire de considérer la propagation des ondes dans des plaques présentant des porosités dans cette étude. Les théories raffinées des plaques développées ont moins de nombres d'inconnues et d'équations de mouvement que la théorie de déformation par cisaillement de premier ordre,

mais tiennent compte des effets de déformation de cisaillement transverse sans nécessiter de facteurs de correction de cisaillement. La règle de mélange est modifiée pour décrire et approximer les propriétés des matériaux des plaques fonctionnellement graduées avec des phases de porosité. Les équations régissant la propagation des ondes dans la plaque à gradation fonctionnelle sont dérivées en employant le principe de Hamilton. La relation de dispersion analytique de la plaque à gradation fonctionnelle est obtenue en résolvant un problème de valeurs propres. Les effets des distributions de fraction volumique et de la fraction volumique de porosité sur la propagation des ondes d'une plaque à gradation fonctionnelle sont discutés en détail. Les résultats obtenus peuvent être utilisés dans les techniques d'inspection par ultrasons et la surveillance de l'état de la structure.

#### **IV.4.3 L'effet de la faible liaison inter faciale entre les renforcements et la matrice**

Le problème de la faible liaison inter-faciale entre les renforcements et la matrice peut se produire dans les structures CNTRC. Cependant, ce problème peut être résolu en faisant varier les NTC au sein d'une matrice homogène sur la direction du gradient. Chen et al (2009). Ont analysé le renforcement des résines époxy avec des nanotubes de carbone à parois multiples pour améliorer les propriétés mécaniques cryogéniques. Lorsque la température diminue de la température ambiante à la température de l'azote liquide (77 °K), entraîne l'efficacité de renforcement c'est qui engendre une forte liaison interfaciale CNT – époxy est observée en raison de la contraction thermique de la matrice époxy en raison des grandes différences dans les coefficients de dilatation thermique de l'époxy et des MWCNT. En 2009 : [Yang et al. 2019] ont développé un processus combiné de fonctionnalisation in situ et de traitement par micro-ondes pour obtenir une expansion thermique ultra-petite de nanocomposites nanotubes de carbone-polymère alignés. Les résultats obtenus sont la dilatation thermique ultime des composites nanotubes de carbone-époxy alignés à des températures inférieures et supérieures à la transition vitreuse est obtenue par un nouveau processus combiné de fonctionnalisation in situ et de traitement par micro-ondes, et La liaison interfaciale nanotube de carbone-polymère est la clé de la dilatation thermique réduite, du module de stockage amélioré et de la conductivité thermique améliorée.

[Kathi et al. 2009] ont étudié l'effet de la fonctionnalisation chimique de nanotubes de carbone à parois multiples avec du 3-aminopropyltriéthoxysilane sur les propriétés mécaniques et morphologiques des nanocomposites époxy. Les résultats ont montré que

lorsque la charge des MWCNT augmentait, une résistance à la flexion et un module de flexion améliorés étaient observés. Les propriétés mécaniques ont diminué lorsque la teneur en MWCNT a dépassé 0,2% en poids en raison de l'agglomération des MWCNT. Ces résultats prouvent l'effet de la fonctionnalisation sur l'adhésion interfaciale entre époxy et MWCNT.

En (2009) Strus et al ont présenté une étude sur l'énergie interfaciale entre les nanotubes de carbone et les polymères mesurée à partir de tests de pelage à l'échelle nanométrique au microscope à force atomique pour démontrer que la spectroscopie de force de pelage AFM peut être utilisée pour distinguer les composants élastiques et inter faciaux lors d'un test de pelage à l'échelle nanométrique, permettant ainsi la mesure directe de l'énergie interfaciale entre un nanotube ou une nanofibre individuelle et une surface de matériau donnée. La méthode proposée fournit un cadre expérimental pratique pour cribler rapidement différentes combinaisons de polymères et de nanotubes fonctionnalisés pour une résistance interfaciale optimale.

[Ma et al. 2010] ont traité la Dispersion, interaction interfaciale et ré-agglomération de nanotubes de carbone fonctionnalisés dans des composites époxy par laquelle ont montré : l'existence de fortes corrélations entre la fonctionnalisation aminée, la dispersion, la mouillabilité, l'interaction interfaciale et le comportement de ré-agglomération des NTC et les propriétés mécaniques et thermomécaniques correspondantes des composites CNT / époxy.

Une meilleure adhérence interfaciale entre la matrice et les NTC fonctionnalisés par des liaisons covalentes se traduisent par des propriétés de flexion et thermomécaniques améliorées par rapport à celles sans fonctionnalisation.

[Ahmad et al 2010] ont développé l'interfaciale des nanocomposites  $Al_2O_3$  renforcées par des nanotubes de carbones multi-parois et ils ont tiré les conclusions suivantes : Les améliorations prometteuses résultantes de la ténacité à la rupture, de 94% et 65% avec respectivement 2 et 5% en poids de CNT, par rapport à l' $Al_2O_3$  monolithique, ont été attribuées à la bonne dispersion des CNT dans la matrice, au pontage des fissures par les CNT et aux connexions interfaciale fortes entre les CNT et la matrice. La production d'une phase interfaciale primaire d'oxy-carbure d'aluminium via un processus de réduction carbothermique localisé. Cette phase d'interface a vraisemblablement une bonne compatibilité chimique et des connexions solides avec les CNT et la matrice et a conduit les nanocomposites à une ténacité à la rupture plus élevée.

[Yang et al 2010] ont examiné l'effet de la fonctionnalité de nanotubes de carbone sur la conductivité thermique du composite époxy. Les résultats de cette étude montre que :

-Les images au microscope électronique à balayage des surfaces de fracture de la matrice époxy ont montré que les benzènetarboxylique (BTC-MWCNT) présentaient une solubilité et une compatibilité plus élevées que les MWCNT vierges.

-Le BTC a été greffé sur les MWCNT, créant une liaison covalente rigide entre les MWCNT et la résine époxy et formant un réseau efficace pour le flux de chaleur.

En 2012 Hedayati, et al, ont examiné l'influence des CNT agglomérés classés sur la vibration des plaques sectorielles annulaires renforcées de CNT reposant sur la fondation Pasternak, le CNT intégré dans une matrice polymère et son inter-phase environnante est remplacé par une fibre équivalente pour prédire les propriétés mécaniques du composite nanotube de carbone / polymère. Ils ont révélés que les CNT agglomérés et les paramètres de rigidité des fondations élastiques ainsi que les divers paramètres géométriques ont une influence directe sur les caractéristiques de vibration des plaques sectorielles annulaires reposant sur les fondations élastiques Pasternak.

[Lv. P et al 2011] ont examiné une étude sur l'augmentation de la résistance interfaciale dans les composites (fibre de carbone / époxy) par le contrôle l'orientation et la longueur des nanotubes de carbone cultivés sur les fibres. Les analyses ont révélé ce qui suit :

- Les hybrides MWCNT – CF ont montré une bonne mouillabilité avec la résine époxy en raison de la rugosité de surface et de l'action capillaire.

- Les tests de fragmentation composite à une seule fibre ont révélé une amélioration remarquable de la résistance au cisaillement interfaciale (IFSS) contrôlée par l'orientation et la longueur des MWCNT.

- Les MWCNT avec un alignement perpendiculaire et une longue longueur ont montré un IFSS élevé dans les composites époxy en raison d'une meilleure mouillabilité et d'une grande interface de contact entre les hybrides et la résine.

## IV.5 Conclusion

Il existe différents types de plaques qui se comportent avec différents comportements, dont les études se fait dans différents états (statique, dynamique). Ces études se basent généralement sur différents théories, principalement on utilise celle de Love - Kirchhoff dans le cas des plaques minces, et celle de Reissner Mindlin dans le cas des plaques épaisses.

La recherche sur les travaux qui ont été fait, signalait que les nanocomposites renforcés par des nanotubes de carbone (CNTRC) représentent un axe de recherche intéressant qui a attiré



fortement l'attention de beaucoup d'étude sur le problème de flambement thermique de plaques sandwich et l'effet de l'étirement de l'épaisseur et de la porosité sur la réponse mécanique des poutres et des plaques , ainsi que l'effet de la faible liaison interfaciale entre les renforcements et la matrice qui ont été évoqués dans ce chapitre. Les travaux scientifiques effectués sont intenses et de nombreuses recherches ont été publiées mais il reste encore beaucoup à faire dans le domaine de l'étude statique et dynamique des plaques poreuse sandwich renforcée par des nanotubes de carbone.

# **CHAPITRE V**

## **Développement mathématique**

## V.1. Introduction

Le matériau renforcé par les nanotubes de carbone (FG-CNT) est formé en faisant varier la distribution des nanotubes de carbone (CNT) de renforcement microstructural dans les composites de matrice. Le matériau (FG-CNTRC) conduit à une nouvelle structure. Au cours des dernières années l'étude et l'analyse de cette dernière a pris un essor considérable en raison du développement de techniques de plus en plus sophistiquées et de besoins les plus variés dans différents domaines comme la mécanique (transports, machines...), l'acoustique, l'optique, les transmissions, etc.

Les trois théories des plaques développées dans le quatrième chapitre permettent de déterminer correctement la réponse à la flexion des plaques poreuse sandwich renforcée par des nanotubes de carbone sous une charge critique. Chaque théorie est basée sur le système d'équations d'équilibre pour faire un calcul approché des grandeurs généralisées, de compatibilité, de conditions aux limites sur les bords, complété par une loi de comportement reliant les contraintes et les déformations généralisées.

Cette partie du chapitre est consacrée à la formulation théorique, les équations gouvernantes sont dérivées en utilisant le principe de Hamilton. On obtient la solution de flexion et de vibration de plaques poreuses de ce type. Les dérivations mathématiques détaillées sont fournies et les solutions sont comparées à certains cas de la littérature.

## V.2. Configuration géométrique et propriétés matérielles de la plaque poreuse sandwich renforcée

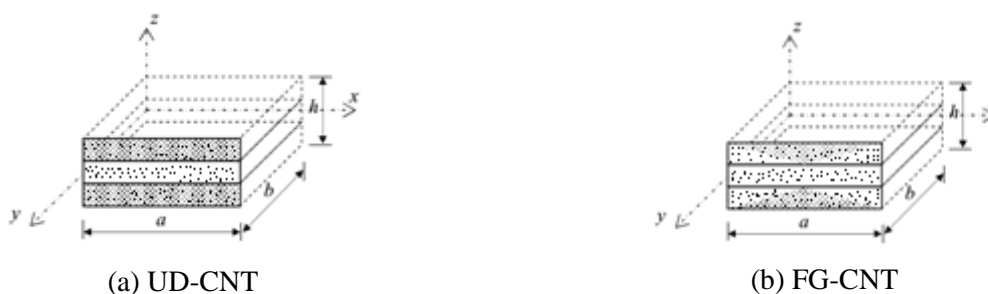
Considérons une plaque poreuse sandwich (FG-CNTRC) avec une longueur ( $a$ ), une largeur ( $b$ ) et une épaisseur uniforme ( $h$ ) comme indiqué sur les Fig.1 et 2. La plaque poreuse sandwich composée de trois couches se référant au système de coordonnées ( $x, y, z$ ). Les faces supérieure et inférieure de la plaque sandwich à porosité sont à  $z = \pm h / 2$ . Dans cette enquête, la plaque poreuse sandwich est constituée de trois couches élastiques, de bas en haut de la plaque sont à savoir par  $h_1 = -h / 2, h_2, h_3, h_4 = h / 2$ , respectivement.



(a) UD-CNT

(b) FG-CNT

Figure V. 1: Géométries des plaques poreuses sandwich renforcées par âme.



(a) UD-CNT

(b) FG-CNT

Figure V. 2: Géométries des plaques de face supérieure et inférieure des plaques poreuses sandwich renforcées.

La distribution uniforme (UD) et la distribution fonctionnellement graduée (FG) des (NTC) sont proposées pour renforcer les feuilles de face ou les couches centrales des plaques poreuses. La fraction volumique de (NTC) dans la zone varie selon l'épaisseur des couches.

La plaque poreuse (CNTRC) est constituée d'un mélange de nanotubes de carbone à paroi unique alignés uniaxialement (CNT) et d'une matrice polymère anisotrope. Selon la règle du modèle de mélange utilisé pour estimer les propriétés matérielles effectives de la plaque poreuse (CNTRC), le module d'Young effectif et le module de cisaillement de la plaque poreuse (CNTRC) peuvent être exprimés comme [Zhu et al 2012].

$$E_{11} = \eta_1 V_{cnt} E_{11}^{cnt} + V_p E^p \quad (5.1a)$$

$$\frac{\eta_2}{E_{22}} = \frac{V_{cnt}}{E_{22}^{cnt}} + \frac{V_p}{E^p} \quad (5.1b)$$

$$\frac{\eta_3}{G_{12}} = \frac{V_{cnt}}{G_{12}^{cnt}} + \frac{V_p}{G^p} \quad (5.1c)$$

où  $E_{11}^{cnt}, E_{22}^{cnt}, E^P$  et  $G_{12}^{cnt}, G^P$  sont Les modules de Young et le module de cisaillement des SWCNT et de la matrice polymère respectivement. Les paramètres d'efficacité (CNT) ( $\eta_1, \eta_2, \eta_3$ ) associé à la fraction volumique ( $V_{cnt}$ ) utilisé dans le présent article peut être défini comme [Zhu et al 2012]:

$$\eta_1 = 0.149 \text{ et } \eta_2 = \eta_3 = 0.934 \text{ dans le cas de } V_{cnt}^* = 0.11$$

$$\eta_1 = 0.150 \text{ et } \eta_2 = \eta_3 = 0.941 \text{ dans le cas de } V_{cnt}^* = 0.14$$

$$\eta_1 = 0.149 \text{ et } \eta_2 = \eta_3 = 1.381 \text{ dans le cas de } V_{cnt}^* = 0.17$$

Le module de Young de la matrice polymère, sous l'effet de porosité, peut être défini en fonction du changement de la porosité, est défini par [Kovacic 1999] :

$$E_p = E_p^0 (1 - p / p_0) \quad (5.2)$$

où  $E^P$  est le module de Young effectif de la matrice poreuse renforcée,  $p$  est la porosité,  $E_0^P$  est le module de Young de la matrice sans porosité,  $p_0$  représentent la porosité à laquelle le module de Young effectif devient nul. Autres propriétés en termes de la densité de masse et le coefficient de Poisson, ceux-ci peuvent être définis comme

$$v_{12} = V_{cnt} v_{12}^{cnt} + V_p v_p^P, \quad \rho = V_{cnt} \rho^{cnt} + V_p \rho^P \quad (5.3a)$$

où  $v_{cnt}$  et  $v_p$  sont les fractions volumiques de (CNT) et la matrice poreuse respectivement. La densité de masse peut également être fonction du changement de porosité.

$$\rho_p = \rho_p^0 (1 - p / p_0) \quad (5.3b)$$

La fraction volumique de deux plaques sandwich est supposée obéir à une fonction utilisée pour décrire les distributions de l'alignement (CNT) le long de la direction de l'épaisseur des plaques sandwich représentées sur les figures 1 et 2:

Pour plaque sandwich à âme renforcée

$$\text{CoreUD-CNT} \begin{cases} V^{(1)} = 0 \\ V^{(2)} = V_{cnt}^* \\ V^{(3)} = 0 \end{cases} \quad \text{CoreFG-CNT} \begin{cases} V^{(1)} = 0 \\ V^{(2)} = 2 \left( \frac{|z|}{h_2} + 1 \right) V_{cnt}^* \\ V^{(3)} = 0 \end{cases} \quad (5.4)$$

Pour la face supérieure et inférieure de plaque sandwich renforcée

Face inférieure UD-CNT

$$\begin{cases} V^{(1)} = V_{cnt}^* \\ V^{(2)} = 0 \\ V^{(3)} = V_{cnt}^* \end{cases}$$

Face inférieure FG-CNT

$$\begin{cases} V^{(1)} = 2 \left( \frac{h_2 - |z|}{h_2 - h_1} \right) V_{cnt}^* \\ V^{(2)} = 0 \\ V^{(3)} = 2 \left( \frac{|z| - h_3}{h_4 - h_3} \right) V_{cnt}^* \end{cases} \quad (5.5)$$

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

$$V_{cnt}^* = \frac{W_{cnt}}{W_{cnt} + (\rho^{cnt} / \rho^m)(1 - W_{cnt})} \quad (5.6)$$

Où  $W_{cnt}$  est la fraction massique du nanotube de carbone dans la plaque nano-composite

### V.3. Formulation Théorique

Pour les plaques sandwich en composite renforcé de nanotubes de carbone (CNTRC), leséquations de mouvement utilisées Le champ de déplacement peut être exprimé en utilisant la théories des plaques de déformation par cisaillement du premier ordre (FSDT).

$$\begin{cases} u(x, y, z, t) = u_0(x, y, t) + z \varphi_x \\ v(x, y, z, t) = v_0(x, y, t) + z \varphi_y \\ w(x, y, t) = w_0(x, y, t) \end{cases} \quad (5.7)$$

Dans laquelle  $u_0, v_0$ , et  $w_0$  sont les déplacements axiaux dans le plan médian le long des directions  $x, y$  et  $z$ ,  $t$  est le temps  $\varphi_x, \varphi_y$  sont la rotation de flexion totale de la section transversale en tout point du plan de référence. Les déformations linéaires de cisaillement dans le plan et transverse sont données par :

$$\begin{cases} \varepsilon_{xx} = \frac{\partial u_0}{\partial x} + z \frac{\partial \varphi_x}{\partial x} \\ \varepsilon_{yy} = \frac{\partial v_0}{\partial y} + z \frac{\partial \varphi_y}{\partial y} \\ \gamma_{xy} = \frac{\partial u_0}{\partial y} + \frac{\partial v_0}{\partial x} + z \left( \frac{\partial \varphi_x}{\partial y} + \frac{\partial \varphi_y}{\partial x} \right) \end{cases} \quad (5.8a)$$

$$\begin{cases} \gamma_{xz} = \varphi_x + \frac{\partial w_0}{\partial x} \\ \gamma_{yz} = \varphi_y + \frac{\partial w_0}{\partial y} \end{cases} \quad (5.8b)$$

L'expression des relations constitutives s'écrit sous la forme :

$$\begin{Bmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{yz} \\ \sigma_{xz} \\ \sigma_{xy} \end{Bmatrix} = \begin{bmatrix} Q_{11} & Q_{12} & 0 & 0 & 0 \\ Q_{12} & Q_{22} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & Q_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & Q_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & Q_{66} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} \varepsilon_{xx} \\ \varepsilon_{yy} \\ \varepsilon_{yz} \\ \gamma_{xz} \\ \gamma_{xy} \end{Bmatrix} \quad (5.9)$$

Où  $Q_{ij}$  sont les constantes élastiques transformées :

$$Q_{11} = \frac{E_{11}}{1 - \nu_{12}\nu_{21}}, Q_{22} = \frac{E_{22}}{1 - \nu_{12}\nu_{21}}, Q_{12} = \frac{\nu_{21}E_{11}}{1 - \nu_{12}\nu_{21}} \quad (5.10a)$$

$$Q_{66} = G_{12}, Q_{55} = G_{13}, Q_{44} = G_{23} \quad (5.10b)$$

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

$$\int_0^t (\delta U + \delta V + \delta K) dt = 0 \quad (5.11)$$

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

$$\delta U = \sum_{n=1}^3 \int_{h_n}^{h_{n+1}} \int_A (\sigma_{xx} \delta \varepsilon_{xx} + \sigma_{yy} \delta \varepsilon_{yy} + \sigma_{xy} \delta \gamma_{xy} + \sigma_{yz} \delta \gamma_{yz} + \sigma_{xz} \delta \gamma_{xz}) dA dx \quad (5.12)$$

En remplaçant Eq. (8) dans l'Eq. (12), on obtient :

$$\begin{aligned} \delta U = \int_A \{ & N_{xx} \delta u_{0,x} - M_{xx} \delta \varphi_{x,x} + Q_{xz} \delta (\varphi_x + w_{0,x}) + \\ & N_{yy} \delta v_{0,y} + M_{yy} \delta \varphi_{y,y} + Q_{yz} \delta (\varphi_y + w_{0,y}) + \\ & N_{xy} (\delta u_{0,y} + \delta v_{0,x}) + M_{xy} \delta (\varphi_{x,y} + \varphi_{y,x}) \} dx dy \end{aligned} \quad (5.13)$$

Tel que  $N$  est la force axiale,  $M$  est le moment de flexion et  $Q$  est la force de cisaillement.

Les résultantes de contrainte utilisées dans l'Eq. (13) sont définis comme:

$$(N_{xx}, N_{yy}, N_{xy}) = \sum_{n=1}^3 \int_{h_n}^{h_{n+1}} (\sigma_{xx}, \sigma_{yy}, \sigma_{xy}) dz \quad (5.14a)$$

$$(M_{xx}, M_{yy}, M_{xy}) = \sum_{n=1}^3 \int_{h_n}^{h_{n+1}} z (\sigma_{xx}, \sigma_{yy}, \sigma_{xy}) dz \quad (5.14b)$$

$$(Q_{xz}, Q_{yz}) = \sum_{n=1}^3 \int_{h_n}^{h_{n+1}} (\sigma_{xz}, \sigma_{yz}) dz \quad (5.14c)$$

En remplaçant Eq. (8) et (9) dans l'Eq. (14), on obtient les résultantes de contrainte sous forme de rigidité du matériau et de composants de déplacement.

$$\begin{Bmatrix} N_{xx} \\ N_{yy} \\ N_{xy} \end{Bmatrix} = \begin{bmatrix} A_{11} & A_{12} & 0 \\ A_{12} & A_{22} & 0 \\ 0 & 0 & A_{66} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} \frac{\partial u_0}{\partial x} \\ \frac{\partial v_0}{\partial y} \\ \frac{\partial u_0}{\partial y} + \frac{\partial v_0}{\partial x} \end{Bmatrix} + \begin{bmatrix} B_{11} & B_{12} & 0 \\ B_{12} & B_{22} & 0 \\ 0 & 0 & B_{66} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} \frac{\partial \phi_x}{\partial x} \\ \frac{\partial \phi_y}{\partial y} \\ \left( \frac{\partial \phi_x}{\partial y} + \frac{\partial \phi_y}{\partial x} \right) \end{Bmatrix} \quad (5.15a)$$

$$\begin{Bmatrix} M_{xx} \\ M_{yy} \\ M_{xy} \end{Bmatrix} = \begin{bmatrix} B_{11} & B_{12} & 0 \\ B_{12} & B_{22} & 0 \\ 0 & 0 & B_{66} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} \frac{\partial u_0}{\partial x} \\ \frac{\partial v_0}{\partial y} \\ \frac{\partial u_0}{\partial y} + \frac{\partial v_0}{\partial x} \end{Bmatrix} + \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & 0 \\ C_{12} & C_{22} & 0 \\ 0 & 0 & C_{66} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} \frac{\partial \phi_x}{\partial x} \\ \frac{\partial \phi_y}{\partial y} \\ \left( \frac{\partial \phi_x}{\partial y} + \frac{\partial \phi_y}{\partial x} \right) \end{Bmatrix} \quad (5.15b)$$

$$\begin{Bmatrix} Q_{yz} \\ Q_{xz} \end{Bmatrix} = \begin{bmatrix} D_{44} & 0 \\ 0 & D_{55} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} \varphi_y + \frac{\partial w_0}{\partial y} \\ \varphi_x + \frac{\partial w_0}{\partial x} \end{Bmatrix} \quad (5.15c)$$

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

$$[A_{ij}, B_{ij}, C_{ij}] = \sum_{n=1}^3 \int_{h_n}^{h_{n+1}} Q_{ij} [1, z, z^2] dz; \quad i, j = 1, 2, 6 \quad (5.16a)$$

$$[D_{ij}] = \sum_{n=1}^3 \beta \int_{h_n}^{h_{n+1}} Q_{ij} dz; \quad i, j = 4, 5 \quad (5.16b)$$

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

Pour les plaques (CNTRC) sous chargement de flexion  $q$ , le travail virtuel effectué par des chargements externes est,

$$\delta V = - \int_A q \delta w_0 dx dy \quad (5.17)$$



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

$$\begin{aligned}
\delta K &= \int_V \rho(z) [\dot{u} \delta \dot{u} + \dot{v} \delta \dot{v} + \dot{w} \delta \dot{w}] dx dy dz \\
&= \int_V \left\{ I_0 (\dot{u}_0 \delta \dot{u}_0 + \dot{v}_0 \delta \dot{v}_0 + \dot{w}_0 \delta \dot{w}_0) + \right. \\
&I_1 (\dot{u}_0 \delta \dot{\phi}_x + \dot{v}_0 \delta \dot{\phi}_y + \dot{\phi}_x \delta \dot{u}_0 + \dot{\phi}_y \delta \dot{v}_0) + \\
&\left. I_2 (\dot{\phi}_x \delta \dot{\phi}_x + \dot{\phi}_y \delta \dot{\phi}_y) \right\} dx dy
\end{aligned} \tag{5.18a}$$

Où  $(I_0, I_1, I_2)$  sont les moments d'inertie de masse, défini comme suit :

$$[I_0, I_1, I_2] = \sum_{n=1}^3 \int_{h_n}^{h_{n+1}} \rho(z) [1, z, z^2] dz \tag{5.18b}$$

En remplaçant Eqs (13), (17) et (18) dans Eq. (11), Ensuite, en intégrant par parties et en collectant les coefficients de  $\delta u_0$ ,  $\delta v_0$ ,  $\delta w_0$ ,  $\delta \phi_x$  et  $\delta \phi_y$ , l'équation d'Euler-Lagrange suivante peut être obtenue.

$$\delta u_0 = 0 \quad \text{or} \quad \frac{\partial N_{xx}}{\partial x} + \frac{\partial N_{xy}}{\partial y} = I_0 \ddot{u}_0 + I_1 \ddot{\phi}_x \tag{5.19a}$$

$$\delta v_0 = 0 \quad \text{or} \quad \frac{\partial N_{yy}}{\partial y} + \frac{\partial N_{xy}}{\partial x} = I_0 \ddot{v}_0 + I_1 \ddot{\phi}_y \tag{5.19b}$$

$$\delta w_0 = 0 \quad \text{or} \quad \frac{\partial P_{xz}}{\partial x} + \frac{\partial P_{yz}}{\partial y} + q = I_0 \ddot{w}_0 \tag{5.19c}$$

$$\delta \phi_x = 0 \quad \text{or} \quad \frac{\partial M_{xx}}{\partial x} - P_{xz} + \frac{\partial M_{xy}}{\partial y} = I_1 \ddot{u}_0 + I_2 \ddot{\phi}_x \tag{5.19d}$$

$$\delta \phi_y = 0 \quad \text{or} \quad \frac{\partial M_{yy}}{\partial y} - P_{yz} + \frac{\partial M_{xy}}{\partial x} = I_1 \ddot{v}_0 + I_2 \ddot{\phi}_y \tag{5.19e}$$

Dans les conditions aux limites suivantes des plaques (CNTRC), la forme de solution de Navier suivante pour les fonctions de déplacement s'est développée en double série trigonométrique qui satisfait les conditions aux limites,

$$\begin{aligned}
u_0(x, y, t) &= \sum_{M=1}^{\infty} \sum_{N=1}^{\infty} U_{MN} e^{i\omega t} \cos(\alpha x) \sin(\zeta y) \\
v_0(x, y, t) &= \sum_{M=1}^{\infty} \sum_{N=1}^{\infty} V_{MN} e^{i\omega t} \sin(\alpha x) \cos(\zeta y) \\
w_0(x, y, t) &= \sum_{M=1}^{\infty} \sum_{N=1}^{\infty} W_{MN} e^{i\omega t} \sin(\alpha x) \sin(\zeta y) \\
\phi_x(x, y, t) &= \sum_{M=1}^{\infty} \sum_{N=1}^{\infty} \Theta x_{MN} e^{i\omega t} \cos(\alpha x) \sin(\zeta y) \\
\phi_y(x, y, t) &= \sum_{M=1}^{\infty} \sum_{N=1}^{\infty} \Theta y_{MN} e^{i\omega t} \sin(\alpha x) \cos(\zeta y)
\end{aligned} \tag{5.20}$$

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

Où  $U_{MN}$ , et  $V_{MN}$ ,  $W_{MN}$ ,  $x_{MN}$ ,  $y_{MN}$  sont les paramètres arbitraires et  $\omega$  est la fréquence des vibrations libres.

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

$$q(x, y) = \sum_{M=1}^{\infty} \sum_{N=1}^{\infty} Q_{MN} \sin(\alpha x) \sin(\zeta y) \quad (5.21)$$

Pour les charges agissant sur les plaques (CNTRC) peuvent être définies comme

$$\text{Pour charge sinusoïdale} \quad Q_{MN} = q_0, (M = N = 1) \quad (5.22)$$

$$\text{Pour charge uniforme} \quad Q_{MN} = \frac{16q_0}{MN\pi^2}, (M = N = 1, 3, 5, \dots) \quad (5.23)$$

En remplaçant l'Eq. (20) dans l'Eq. (19), on obtient les solutions de forme fermée qui se présentent sous la forme matricielle suivante.

$$([S] - \omega^2 [M]) \begin{Bmatrix} U_{MN} \\ V_{MN} \\ W_{MN} \\ \Theta_{xMN} \\ \Theta_{yMN} \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} 0 \\ 0 \\ q_{mn} \\ 0 \\ 0 \end{Bmatrix} \quad (5.24)$$

Où  $[M]$  et  $[S]$  sont respectivement la matrice de rigidité globale et la matrice de masse

$$\begin{aligned} m_{11} = m_{22} = m_{33} = -I_0, \quad m_{44} = m_{55} = I_2, \quad m_{12} = m_{21} = 0, \\ m_{13} = m_{31} = 0, \quad m_{14} = m_{41} = I_1, \quad m_{15} = m_{51} = 0, \\ m_{23} = m_{32} = 0, \quad m_{24} = m_{42} = 0, \quad m_{25} = m_{52} = I_1, \\ m_{34} = m_{43} = 0, \quad m_{35} = m_{53} = 0, \quad m_{45} = m_{54} = 0, \end{aligned} \quad (5.25)$$

Et

$$\begin{aligned} s_{11} = -A_{11}\alpha^2 + A_{66}\zeta^2, \quad s_{12} = -\alpha\zeta(A_{12} + A_{66}), \quad s_{13} = 0, \\ s_{14} = -B_{11}\alpha^3 - B_{66}\zeta^2, \quad s_{15} = -B_{12}\alpha\zeta - B_{66}\alpha\zeta, \\ s_{21} = s_{12}, \quad s_{22} = -A_{66}\alpha^2 - A_{22}\zeta^2, \quad s_{23} = 0, \\ s_{24} = -B_{12}\alpha\zeta - B_{66}\alpha\zeta, \quad s_{25} = -B_{66}\alpha^2 - B_{22}\zeta^2, \\ s_{31} = s_{13}, \quad s_{32} = s_{23}, \quad s_{33} = -D_{55}\alpha^2 - D_{44}\zeta^2, \\ s_{34} = -D_{55}\alpha, \quad s_{35} = -D_{44}\zeta, \quad s_{41} = s_{14}, \quad s_{42} = s_{24}, \\ s_{43} = s_{34}, \quad s_{44} = -C_{11}\alpha^2 - C_{66}\zeta^2 - D_{55}, \\ s_{45} = -\alpha\zeta(C_{12} + C_{66}), \quad s_{51} = s_{15}, \quad s_{52} = s_{25}, \\ s_{53} = s_{35}, \quad s_{54} = s_{45}, \quad s_{55} = -D_{44} - C_{66}\alpha^2 - C_{22}\zeta^2 \end{aligned} \quad (5.26)$$

Pour la simplification, les paramètres non dimensionnels suivants sont utilisés pour présenter les résultats numériques des analyses de flexion et de vibration des plaques (CNTRC).

Pour problème de flexion :

$$\begin{aligned} \bar{w} &= \frac{10^3 D_0}{q_0 a^4} w(a/2, b/2) & , & & \bar{u} &= \frac{10^3 D_0}{q_0 a^4} u(0, b/2, -h/2) & , & & \bar{v} &= \frac{10^3 D_0}{q_0 a^4} v(a/2, 0, -h/2) \\ \bar{\sigma}_{xx} &= -\frac{h^2}{q_0 a^2} \sigma_{xx}(a/2, b/2, -h/2) & , & & \bar{\sigma}_{xy} &= \frac{h^2}{q_0 a^2} \sigma_{xy}(0, 0, -h/2) & , & & \bar{\sigma}_{xz} &= -\frac{h^2}{q_0 a^2} \sigma_{xz}(0, b/2, -h/2) \end{aligned} \quad (5.27)$$

Où

$$D_0 = \frac{E_0^p h^3}{12[1 - (\nu^p)^2]}$$

Pour l'analyse des vibrations:

$$\bar{\omega} = \omega h \sqrt{\rho^p / E^p} \quad (5.28)$$

#### V.4. Conclusion

Le présent chapitre a été consacré pour la formulation théorique et le développement d'un modèle pour étudier les problèmes statiques et de vibration des plaques poreuse sandwich renforcée par des CNT en utilisant la théorie des plaques de déformation par cisaillement. Le principe d'Hamilton en conjonction avec les théories d'élasticité non locale et d'élasticité de surface d'Eringen sont utilisés pour obtenir des équations directrices. L'expression des équations de mouvement et le champ de déplacement est obtenus en utilisant la théorie des plaques de déformation par cisaillement du premier ordre (FSDT). La plaque poreuse sandwich est constituée de trois couches élastiques. La distribution uniforme (UD) et la distribution fonctionnellement graduée (FG) des (NTC) sont proposées pour renforcer les couches de face ou les couches centrales des plaques poreuses. La fraction volumique des (NTC) dans la zone varie selon l'épaisseur des couches.

# **CHAPITRE VI**

## **Résultats numériques et discussion**

## VI.1 Introduction

A partir des équations mécaniques de résistance des nanocomposites développées dans le chapitre précédent, on tente de les simplifier en fixant les conditions aux limites et de symétrie afin de les résoudre et trouver une solution générale du comportement statique et dynamique des plaques sandwichs poreuses. Dans cette phase de résolution on a choisi une parmi les trois théories qui existent dans la modélisation des plaques. On a opté pour la théorie de déformation par cisaillement du premier ordre FSDT. Également, de nombreux paramètres influents sont pris en compte, tels que la porosité, les rapports géométriques, la fraction volumique, les types de renforcement, le nombre de modes et l'épaisseur des couches de renforcement pour décrire les contraintes de flexion, de déplacement, ainsi que la fréquence des vibrations en fonction de l'indice de la porosité. Les solutions analytiques obtenues seront confrontées à celles calculées avec d'autres modèles issus de la littérature plus précisément les solutions de [Zhu et al. 2012] et de [Wattanasakulpong et al. 2015].

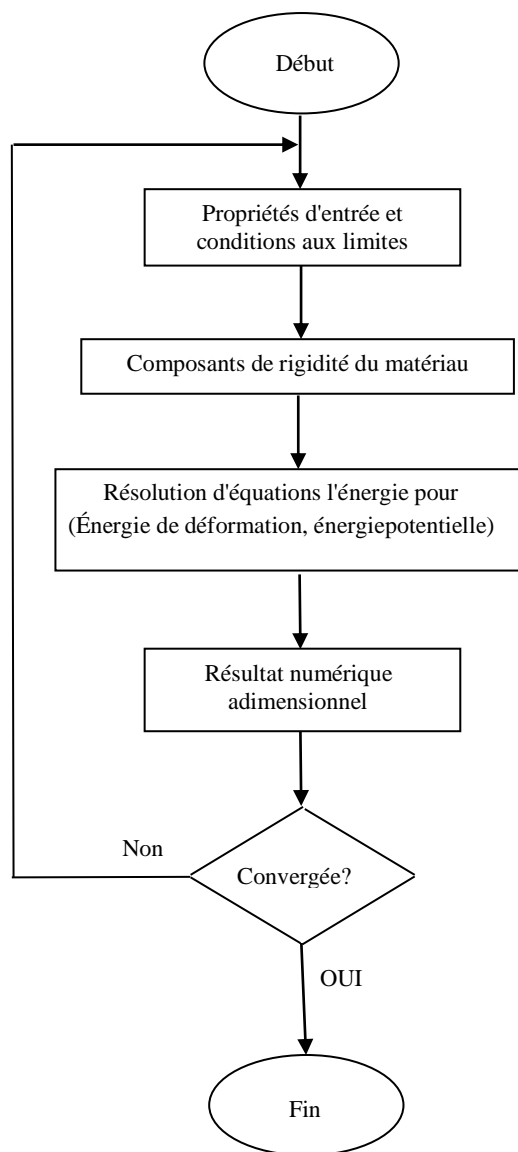
## VI.2 Résultats numériques et discussions

Les plaques poreuses sandwich (CNTRC) prises en compte sont à base du polymère poly(meta-phénylènevinylène) PMPV utilisé comme matrice dont les propriétés sont  $\nu^p = 0.34$ ,  $\rho_0^p = 1150 \text{ kg/m}^3$  et  $E_0^p = 2.1 \text{ GPa}$ . On utilise comme matériau de renforcement les nanotubes de carbone de type armchair (10, 10) monoparoi SWCNTs avec les propriétés mécaniques utilisées dans l'étude entreprise par Zhu et al. (2012). Les valeurs utilisées sont  $\nu_{12}^{cnt} = 0.175$ ;  $\rho^{cnt} = 1400 \text{ kg/m}^3$ ;  $E_{11}^{cnt} = 5.6466 \text{ TPa}$ ;  $E_{22}^{cnt} = 7.0800 \text{ TPa}$ ,  $G_{12}^{cnt} = G_{13}^{cnt} = G_{23}^{cnt} = 1.9445 \text{ TPa}$

Dans l'étude du comportement statique et dynamique de plaques sandwich poreuse de forme carrée renforcées par des nanotubes de carbone on utilise une approche analytique avec la théorie de déformation par cisaillement de la plaque du premier ordre (FSDT). Elle satisfait les conditions d'équilibre sur les faces supérieure et inférieure des plaques, en utilisant un facteur de correction de cisaillement, en vertu du principe d'Hamilton d'une part avec les conditions aux limites simplement appuyée sur les quatre côtés de la plaque en appliquant la méthode de Navier sur les équations différentielles couplées du mouvement d'autre part. Le problème est résolu pour donner une description de la contrainte de cisaillement à travers l'épaisseur, la déflexion et la fréquence adimensionnelle. Ces derniers sont déterminés pour les cas de distribution uniforme (UD-CNT) et de distribution fonctionnelle gradée (FG-CNT) de (SWCNT) avec et sans porosité.

### VI.2.1 Tests de convergence

Pour une optimisation des différents calculs on effectue des tests de convergence pour s'assurer de la représentativité des résultats qu'on obtiendra par la suite des différents paramètres caractéristiques. Le détail des différentes étapes de résolution des systèmes d'équations est décrit par l'organigramme dont la structure est représentée dans la figure ci-dessous.



*Figure VI.1 : Organigramme décrivant les différentes étapes des calculs numériques*

Le tableau VI.1 représente le cas le plus défavorables des valeurs issues des calculs numérique des paramètres de déplacement et de déflexion adimensionnels  $U$  et  $W$  pour 50 cycles de calculs ou itérations ( $M$  et  $N$ ) dans le cas d'une plaque sandwich poreuse (1-2-1)

renforcée sous charge uniforme et pour une fraction volumique des nanotubes de carbone de  $V_{cnt}^* = 0.17$  avec le rapport géométrique  $a/h = 10$ , pour trois valeurs de porosité 0 %, 1 % et 2%.

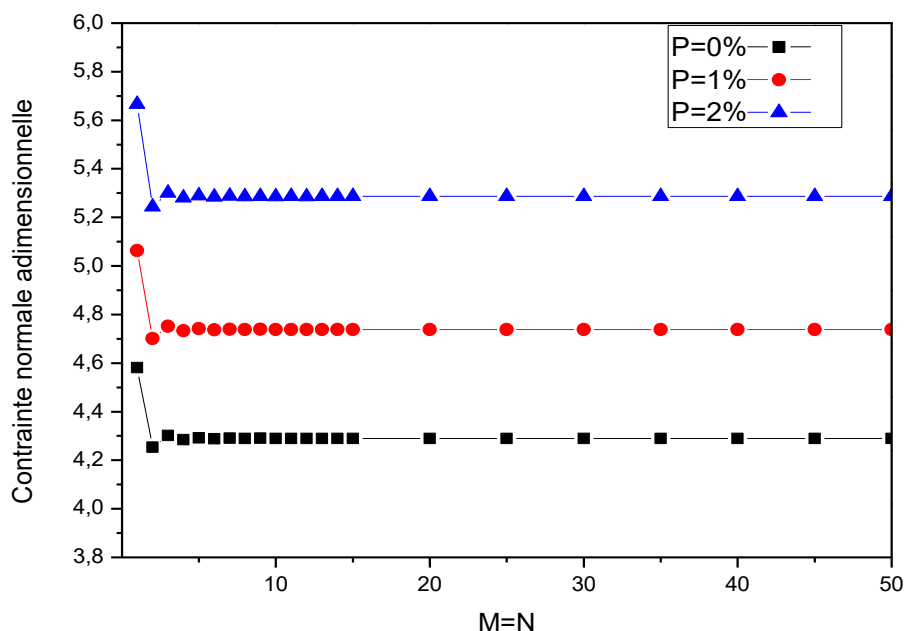
Il est important de mentionner que les valeurs de porosités considérées dans cette étude vont de 0 à 2 % avec un pas de 0.2 %, elles apparaissent dans les représentations graphiques. Pour des raisons de commodité et de clarté on ne représentera dans les tableaux que les valeurs de 0%, 1 % et 2 %.

**Tableau VI.1:** Etude de convergence pour le déplacement et la déflexion adimensionnelle de la plaque (1-2-1) sandwich carrée poreuse renforcée sous charge uniforme ( $V_{cnt}^* = 0.17$ ,  $a/h=10$ )

	Renforcement de l'âme						Renforcement des faces supérieure et inférieure						
	UD-CNT			FG-CNT			UD-CNT			FG-CNT			
	M=N	P=0	P=1%	P=2%	P=0	P=1%	P=2%	P=0	P=1%	P=2%	P=0	P=1%	P=2%
$\bar{U}$	1	0.1971	0.2190	0.2465	0.2826	0.3296	0.3955	0.0427	0.0436	0.0447	0.0355	0.0362	0.0369
	5	0.1959	0.2166	0.2420	0.2836	0.3295	0.3929	0.0408	0.0415	0.0421	0.0339	0.0344	0.0348
	15	0.1959	0.2167	0.2420	0.2837	0.3295	0.3929	0.0409	0.0415	0.0421	0.0339	0.0344	0.0348
	35	0.1959	0.2167	0.2420	0.2837	0.3295	0.3929	0.0409	0.0415	0.0421	0.0339	0.0344	0.0348
	50	0.1959	0.2167	0.2420	0.2837	0.3295	0.3929	0.0409	0.0415	0.0421	0.0339	0.0344	0.0348
$\bar{W}$	1	1.5045	1.7420	2.1178	2.0192	2.4077	3.0141	0.5721	0.6829	0.8990	0.5257	0.6338	0.8462
	5	1.4480	1.6690	2.0129	1.9571	2.3281	2.9006	0.5257	0.6223	0.8105	0.4812	0.5757	0.7611
	15	1.4477	1.6687	2.0124	1.9568	2.3277	2.9001	0.5254	0.6219	0.8099	0.4809	0.5753	0.7605
	35	1.4477	1.6687	2.0124	1.9568	2.3277	2.9000	0.5254	0.6219	0.8099	0.4809	0.5753	0.7605
	50	1.4477	1.6687	2.0124	1.9568	2.3277	2.9000	0.5254	0.6219	0.8099	0.4809	0.5753	0.7605

Les nombres (M, N) du tableau VI.1 montrent la convergence des résultats à partir de la 15<sup>ème</sup> itération pour les déplacements, la déflexion d'une plaque sandwich carrée poreuse renforcée (1-2-1) sous charge uniforme. Pour garantir la convergence de l'ensemble des paramètres à déterminer, on a opté alors dans nos calculs numériques le nombre de 50 itérations.

Certains paramètres convergent plutôt, comme c'est le cas de la figure VI.2 qui montre l'étude de la convergence des contraintes normales adimensionnelles de la plaque sandwich poreuse (1-2-1) renforcée sous une charge uniforme et pour une fraction volumique en CNT de  $V_{cnt}^* = 0.17$  et  $a/h=10$ .



**Figure VI.2:** Etude de convergence pour les contraintes adimensionnelle de la plaque (1-2-1) sandwich carrée poreuse renforcée sous charge uniforme ( $V_{cut}^* = 0.17$ ,  $a/h=10$ ) avec  $M=N=50$

Le calcul numérique converge après la cinquième itération ( $M=N = 5$ ) pour les différentes concentrations en porosité, représenté par les différents paliers horizontaux. Au dessous de la valeur de 5 itérations, les résultats seront érronés et non exactes du moment que les variations sont importantes. Cet exemple montre le choix valable de  $M = N = 50$  pour la fiabilité des résultats d'une part, de plus la covergence des résultats est valable pour les autres paramètres à savoir les contraintes normale et tangentielle, le déplacement ainsi que la fréquence de vibration.

## VI.2.2 Comportement statique

### VI.2.2.1 Détermination de la déflexion d'une plaque sandwich non poreuse

Afin de valider notre système d'équation analytique impliquant la théorie de déformation du premier ordre FSDT, on détermine la déflexion adimensionnelle  $\bar{W}$  pour les différents paramètres publiés dans les travaux de Zhu et al. (2012). Le tableau VI.2 présente une comparaison des valeurs de déflexions adimensionnelles  $\bar{W}$  trouvées avec celles publiées par Zhu dans le cas d'une plaque non poreuse  $P=0$ . Pour un rapport géométrique de la plaque  $a/h = 10$ , on varie les valeurs de la fraction volumique de nanotubes de carbone considérée comme renforcement. Ce dernier concerne soit l'âme du sandwich soit les faces inférieure et



supérieure de la plaque sandwich. Deux types de distribution de renforts sont étudiés, une distribution uniforme UD-CNT et une distribution fonctionnellement gradée FG-CNT. Dans la distribution fonctionnelle gradée FG-CNT, on choisit les configurations de renforcement de Zhu qui sont des distributions en O dans l'âme et en V dans les faces sous une charge de type uniforme.

**Tableau VI.2:** Comparaisons des déflexions adimensionnelles  $\bar{W} = -(w_0/h) \cdot 10^{-2}$  de la plaque carrée renforcée sans porosité sous une charge uniforme

$V_{cnt}^*$	Renforcement par Ame UD-CNT		Renforcement par Ame FG-CNT	
	Zhu et al (2012)	Présent	Zhu et al (2012)	Présent
	P= 0	P= 0	P= 0	P= 0
0.11	0.3739	0.3739	0.5216	0.5228
0.14	0.3305	0.3298	0.4512	0.4512
0.17	0.2394	0.2394	0.3368	0.3377
	Renforcement par Face UD-CNT		Renforcement par Face FG-CNT	
0.11	0.3739	0.3739	0.3176	0.3177
0.14	0.3305	0.3298	0.2842	0.2838
0.17	0.2394	0.2394	0.2011	0.2013

Sous une charge uniforme, les deux cas de renforcement soit par âme ou par face et en négligeant la porosité (P=0), les valeurs trouvées de la flexion adimensionnelle des trois cas de fraction volumique  $V_{cnt}^*$  (0.11, 0.14 et 0.17) sont en bon accord avec celles trouvées par Zhu et al. (2012), ceci permet la validation de nos résultats obtenus ainsi que le modèle utilisé. Ceci a permis une évolution considérable dans la compréhension du comportement des composite sous différentes sollicitations. Notre contribution sera l'exploitation de cette technique pour étudier le comportement statique et dynamique des plaques sandwich en impliquant la porosité.

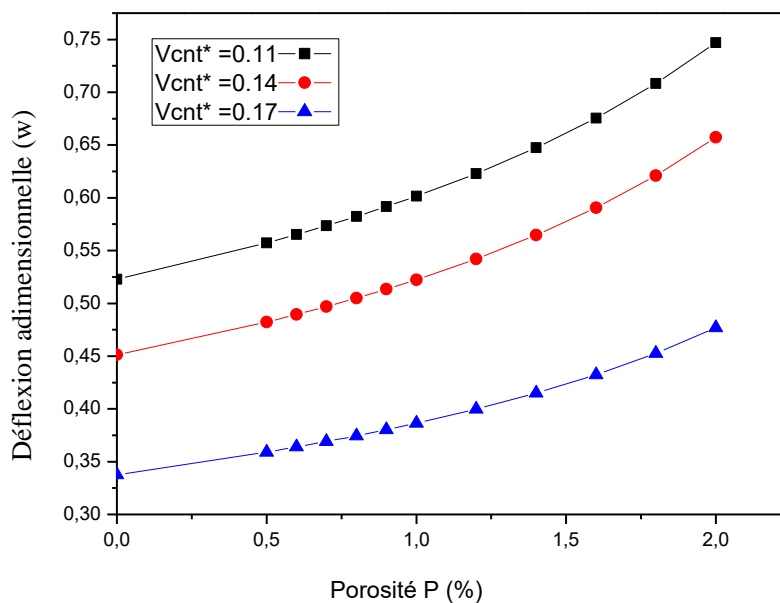
#### VI.2.2.2 Effet de la porosité sur la déflexion d'une plaque sandwich

Après la phase de validation du modèle existant et traité par Zhu et al. (2012), on l'exploite pour étudier le comportement des plaques sandwich poreuses pour les distributions UD-NTC ou FG-NTC et déterminer les valeurs de la déflexion adimensionnelle dans le cas de porosité non nulle  $P \neq 0$ , comme le montre le tableau ci-dessous.

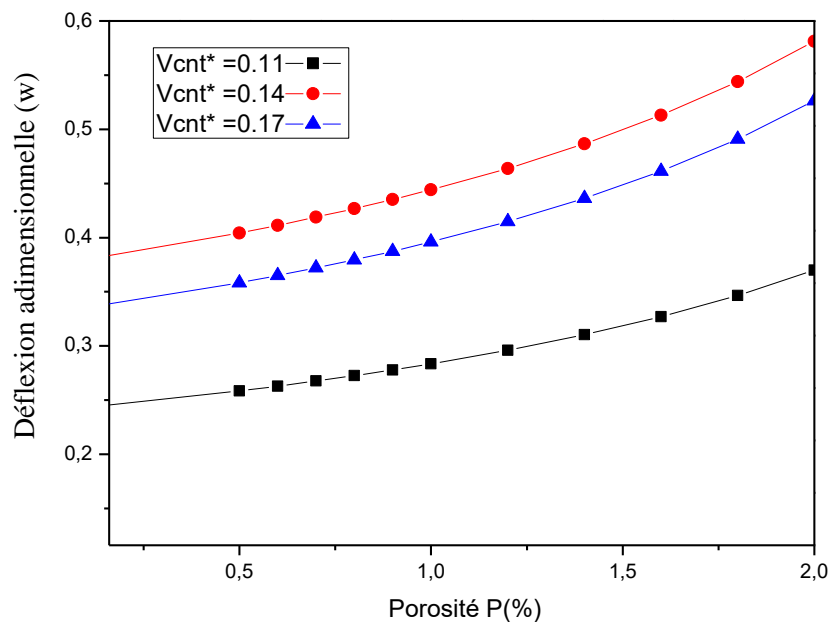
**Tableau VI.3** : L'effet de la porosité sur la déflexion adimensionnelles  $\bar{W} = -(w_0/h)10^{-2}$  de la plaque carrée poreuse renforcée sous une charge uniforme.

$V_{cnt}^*$	Renforcement par âme UD-NTC			Renforcement par âme FG-NTC		
	P= 0 %	P= 1%	P=2%	P=0 %	P= 1%	P= 2%
0.11	0.3739	0.4441	0.5812	0.5216	0.6014	0.7470
0.14	0.3298	0.3960	0.5264	0.4512	0.5224	0.6573
0.17	0.2394	0.2836	0.3699	0.3377	0.3864	0.4768
	Renforcement par Face UD-NTC			Renforcement par face FD-NTC		
	P= 0 %	P= 1%	P=2%	P=0 %	P= 1%	P= 2%
0.11	0.3739	0.4441	0.5812	0.3177	0.3858	0.5206
0.14	0.3298	0.3960	0.5264	0.2838	0.3485	0.4768
0.17	0.2394	0.2836	0.3699	0.2013	0.2439	0.3282

Il apparait clairement du tableau de valeurs, l'effet de la porosité qui a été introduite dans la structure sandwich, renforcée soit au niveau de l'âme ou au niveau facial. Chose valable pour les réponses aux différentes sollicitations comme les déflexions adimensionnelles ( $\bar{W}$ ), les contraintes ( $\bar{\sigma}_{xx}$ ,  $\bar{\sigma}_{yy}$ ) ainsi que les fréquences adimensionnelles ( $\bar{\omega}$ ).



**Figure VI.3** : Effet de la porosité sur la déflexion adimensionnelle ( $\bar{W}$ ) de plaque carrée poreuse sandwich renforcée par Âme (FG-NTC) pour différents fractions volumiques.



**Figure VI.4 :** Effet de la porosité sur la déflexion adimensionnelle ( $\bar{w}$ ) de plaque carrée poreuse sandwich renforcée par Face (UD-NTC) pour différents fractions volumiques

Pour les deux cas du renforcement, la déflexion adimensionnelle est déterminée pour trois différents pourcentages de la porosité ( $P=0\%$ ,  $1\%$  et  $2\%$ ), on observe une augmentation de la valeur de la déflexion par rapport à la plaque sans porosité et pour les trois fractions volumiques en CNT. Cela est peut être expliqué par le fait que la porosité influe sur le module de Young en provoquant un changement de rigidité de la plaque sandwich. Donc la porosité augmente la flèche et directement proportionnelle à la fraction volumique des nanotubes de carbone.

Pour une mise en évidence de l'influence des différents paramètres pris en considération sur le comportement de la plaque sandwich poreuse, on détermine la déflexion adimensionnelle en fonction de la porosité à différentes concentrations en CNT (0.11, 0.14 et 0.17) de la structure sandwich soumise aux différents renforcement âme et faces, comme le montre les figures VI.3 et VI.4. L'allure de l'ensemble des courbes de la déflexion est croissante, cela est dû à l'influence de la porosité sur la rigidité de la plaque. Des écarts de valeurs de déflexions entre les différentes courbes selon la fraction volumique en CNT. La variation de ces écarts n'est pas linéaire avec la fraction volumique en CNT traduisant son influence sur la résistance de l'ensemble de la structure de la plaque sandwich. Quantitativement, les valeurs de la déflexion adimensionnelles dans le cas du renforcement faciales sont relativement inférieures

à celles trouvées dans le cas de l'âme renforcée. Cette différence peut être expliquée par le fait que le renforcement facial consolide doublement la plaque sandwich par rapport au cas de l'âme renforcée. Il ressort de ces deux figures un résultat très significatif traduisant la concurrence simultanée de la fraction volumique en CNT avec celle de la porosité, où la fraction volumique en CNT l'emporte sur la porosité dans la diminution de la déflexion. Il est à noter que pour les deux types de renforcement des deux plaques sandwichs, la plus grande valeur de la déflexion pour  $P = 2\%$ , et  $V_{ntc} = 0.17$  est inférieure à celle de  $P = 0$  à  $V_{ntc} = 0.11$ . Autrement dit, l'inconvénient de la porosité qui est de favoriser la déflexion est compensé par la concentration en CNT. Les CNT renforcent les structures poreuse. Le caractère de renforcement est justifié et confirmé.

### VI.2.2.3 Effet de la géométrie sur la déflexion d'une plaque sandwich

Après avoir mis en évidence l'importance de la fraction volumique en CNT sur la déflexion de la plaque sandwich, on étudie l'influence d'un autre paramètre aussi important qui est le rapport géométrique  $a/h$ .

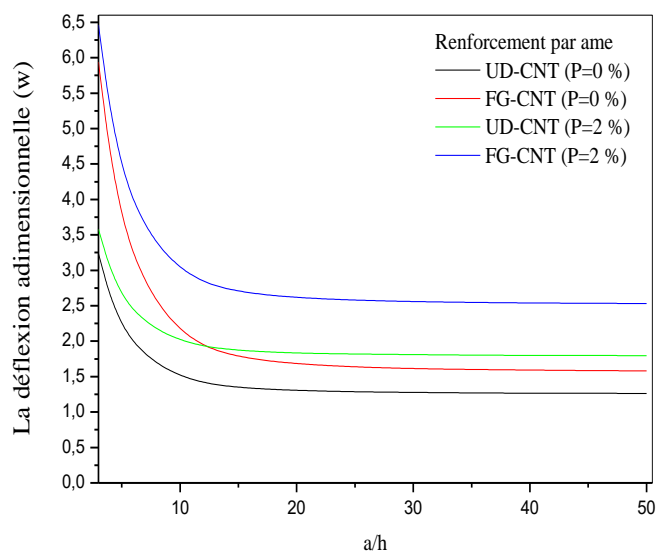
**Tableau VI.4:** L'effet du rapport géométrique  $a/h$  sur les déflexions adimensionnelle ( $\bar{w}$ ) de la plaque sandwich carrée poreuse renforcée (1-2-1) sous charge uniforme  $V_{cnt}^* = 0.11$

Renforcement par âme de plaque sandwich poreuse						
a / h	UD-NTC			FG-NTC		
	P= 0	P= 1%	P= 2%	P= 0	P= 1%	P= 2%
10	2.1638	2.5091	3.0480	2.8752	3.4437	4.3317
20	1.9383	2.1897	2.5288	2.6783	3.1671	3.8810
50	1.8744	2.0988	2.3806	2.6228	3.0890	3.7533
Renforcement par faces (inférieure et supérieure) de plaque sandwich poreuse						
10	0.8067	0.9554	1.2446	0.7417	0.8875	1.1734
20	0.5024	0.5419	0.6130	0.4349	0.4719	0.5407
50	0.4152	0.4239	0.4342	0.3471	0.3535	0.3622

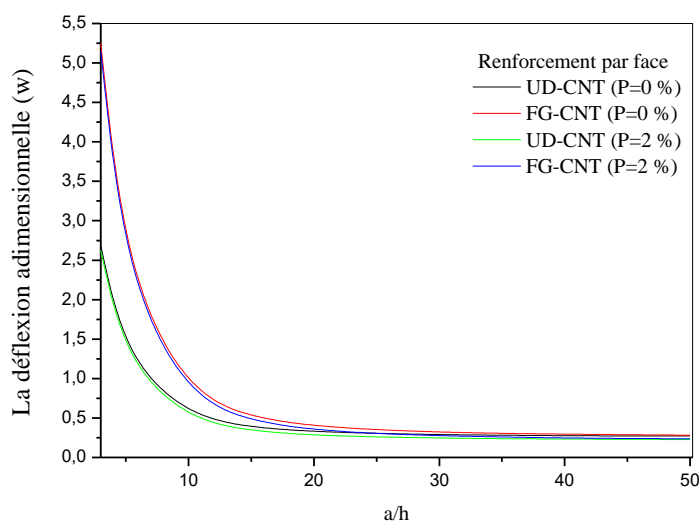
On considère trois valeurs de ce rapport, 10, 20 et 50 pour lesquels on détermine les valeurs des déflexions  $\bar{w}$  avec les memes configurations précédentes de renforcement facial et âme. Le tableau VI.4 récapitule l'effet du rapport géométrique  $a/h$  sur les déflexions adimensionnelle ( $\bar{w}$ ) de plaque sandwich carrée poreuse renforcée (1-2-1) sous charge uniforme. En tenant compte la fraction volumique des nanotubes de carbone  $V_{cnt}^* = 0.11$

Les résultats du tableau VI.4 montrent la dépendance de la déflexion adimensionnelle au rapport d'épaisseur  $a/h = 10$ ,  $\bar{w} = 0.9554$  et  $a/h=50$ ,  $\bar{w} = 0.4239$ , sont évidents.

Plus l'épaisseur est importante le moment d'inertie augmente et par conséquent la flèche diminue, et plus la plaque est mince la flèche augmente.



(a) Renforcement 1-2-1 par *Ame* de plaque sandwich.



(b) Renforcement 1-2-1 par *face* de plaque sandwich.

**Figure. VI.5 :** Effet du rapport  $a/h$  sur la déflexion adimensionnelle ( $\bar{w}$ ) de plaque carrée poreuse sandwich renforcée 1-2-1 par *Ame* et 1-2-1 par face sous charge uniforme ( $V_{cnt}^* = 0.17$ ) e coefficient de porosité ( $P$ ).

Considérons deux type de renforcement par âme et par face en fonction de la porosité, la figure VI.5 illustre l'évolution de la déflexion adimensionnelle ( $\bar{w}$ ) de la plaque carrée

poreuse sandwich 1-2-1 sous une charge uniforme en fonction du rapport géométrique ( $a/h$ ). Un exemple typique de la déflexion adimensionnelle des plaques sandwich poreuse est présenté en tenant compte des deux modes de renforcement par âme en utilisant la distribution en O-NTC et par face en utilisant V-NTC. Le dimensionnement d'épaisseur des couches de la plaque sandwich a été attribué à la combinaison (1-2-1) (Peau-Noyau-Peau) pour analyser l'effet du rapport géométrique ( $a/h$ ) et le coefficient de porosité sur la déflexion de plaque sandwich. D'une manière générale la déflexion diminue avec le rapport géométrique allant de 0 à  $a/h=15$  et au delà de 15, les différentes déflexions se stabilisent sous forme de paliers horizontaux pour le renforcement par âme. De même pour le renforcement des faces, la déflexion diminue pour se stabiliser au delà de  $a/h=20$ . On peut en déduire aisément que le rapport géométrique et la déflexion adimensionnelle sont inversement proportionnels. La raison de cette stabilité est attribuée à l'effet du moment d'inertie, Cela est dû à l'effet de l'épaisseur de l'âme qui joue un rôle très important dans les plaques sandwichs, car il peut affecter considérablement la rigidité à la flexion. D'autre part une augmentation du coefficient de porosité conduit à une augmentation de la déflexion.

Il ressort de ces résultats que l'âme du sandwich caractérise les différentes plaques sandwich définies par les combinaisons de la porosité avec la distribution des NTC, contrairement au renforcement des faces.

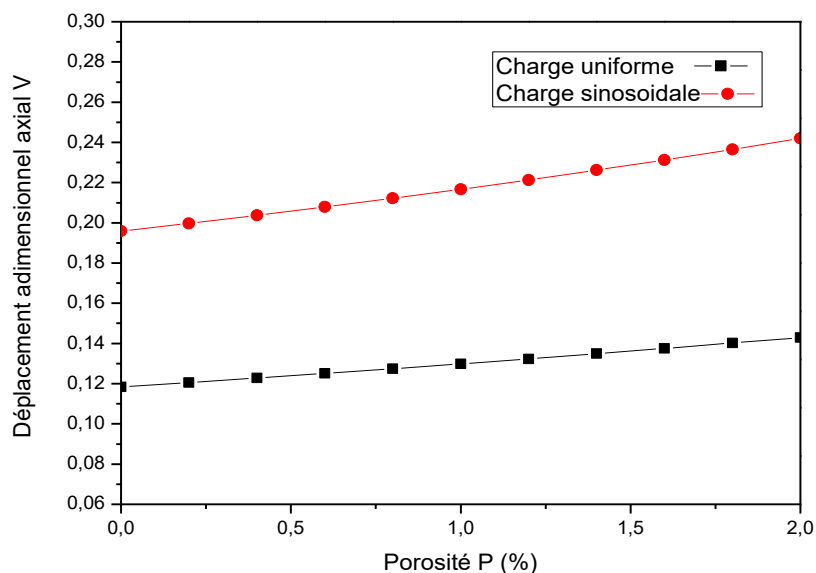
### VI.2.3 Effet de la charge sur la déflexion d'une plaque sandwich

Dans cette partie on s'intéresse à l'effet de deux types de charges appliquées sur la plaque sandwich, charge uniforme et sinusoidale. On prend en compte le comportement en déflexion ainsi que le déplacement transversal et longitudinal des plaques sandwichs pour différents types de renforcement par âme ou par face en tenant compte la distribution des nanotubes de carbone soit UD-NTC ou FG-NTC. Il est à noter que la distribution du renfort au noyau est sous forme O, tandis que dans les faces est sous forme V. L'ensemble des valeurs des réponses du déplacement adimensionnel longitudinal  $\bar{U}$ , transversal  $\bar{V}$  et la déflexion adimensionnelle  $\bar{W}$  de la plaque sandwich renforcée (1-2-1) en fonction de la porosité et le rapport  $a/h$ , sous une charge uniforme et sinusoidale avec une fraction volumique  $V_{cut}^* = 0.17$  sont représentées dans le tableau VI.5.

**Tableau VI.5** : Présentation des déplacements adimensionnelle de plaque sandwich carrée poreuse renforcée 1-2-1 sous charge uniforme et sinusoïdale avec  $V_{cnt}^* = 0.17$ .

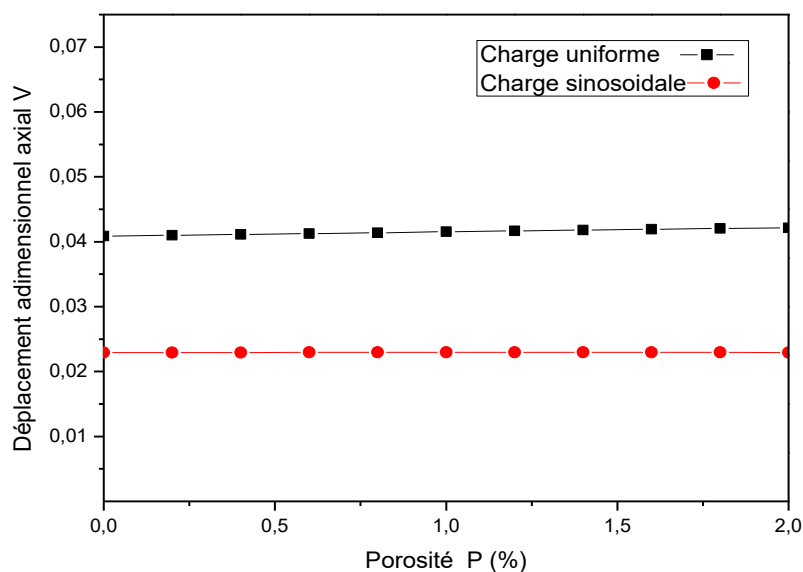
		Renforcement par âme de la plaque sandwich						Renforcement par faces de la plaque sandwich						
		Charge uniforme			Charge Sinusoïdale			Charge uniforme			Charge Sinusoïdale			
	a/h	Type de distribution	P=0	P=1%	P=2%	P=0	P=1%	P=2%	P=0	P=1%	P=2%	P=0	P=1%	P=2%
$\bar{U}$	10	UD-CNT	0.1959	0.2167	0.2420	0.1189	0.1298	0.1429	0.0408	0.0415	0.0421	0.0229	0.0229	0.0229
		FG-CNT	0.2837	0.3295	0.3929	0.1749	0.2015	0.2375	0.0339	0.0344	0.0348	0.0189	0.0189	0.0189
	20	UD-CNT	0.1000	0.1108	0.1240	0.0620	0.0660	0.0725	0.0207	0.0209	0.0211	0.0111	0.0109	0.0105
		FG-CNT	0.1439	0.1676	0.2005	0.0884	0.1021	0.1206	0.0172	0.0173	0.0173	0.0091	0.0089	0.0085
	50	UD-CNT	0.0402	0.0446	0.0499	0.0242	0.0265	0.0291	0.0083	0.0083	0.0083	0.0043	0.0042	0.0039
		FG-CNT	0.0578	0.0673	0.0806	0.0355	0.0410	0.0484	0.0068	0.0069	0.0068	0.0035	0.0034	0.0031
$\bar{V}$	10	UD-CNT	0.2414	0.2828	0.3507	0.1695	0.2022	0.2583	0.1019	0.1238	0.1665	0.0830	0.1028	0.1418
		FG-CNT	0.3178	0.3818	0.4844	0.2159	0.2626	0.3405	0.0940	0.1151	0.1567	0.0769	0.0959	0.1335
	20	UD-CNT	0.1134	0.1298	0.1542	0.0813	0.0954	0.1186	0.0359	0.0408	0.0498	0.0332	0.0395	0.0512
		FG-CNT	0.1547	0.1836	0.2276	0.1060	0.1279	0.1632	0.0318	0.0363	0.0448	0.0299	0.0358	0.0467
	50	UD-CNT	0.0445	0.0505	0.0592	0.0321	0.0375	0.0463	0.0125	0.0137	0.0156	0.0124	0.0144	0.0180
		FG-CNT	0.0614	0.0673	0.0893	0.0422	0.0507	0.0645	0.0108	0.0118	0.0136	0.0110	0.0128	0.0161
$\bar{W}$	10	UD-CNT	1.4477	1.6687	2.0123	0.8373	0.9573	1.1374	0.5254	0.6219	0.8099	0.2782	0.3239	0.4126
		FG-CNT	1.9568	2.3277	2.9000	1.1462	1.3577	1.6770	0.4809	0.5753	0.7605	0.2529	0.2978	0.3858
	20	UD-CNT	1.3029	1.4628	1.6763	0.7586	0.8443	0.9511	0.3277	0.3531	0.3991	0.1688	0.1760	0.1891
		FG-CNT	1.8319	2.1518	2.6118	1.0799	1.2633	1.5202	0.2830	0.3069	0.3514	0.1436	0.1505	0.1638
	50	UD-CNT	1.2619	1.4043	1.5803	0.7362	0.8120	0.8977	0.2711	0.2763	0.2826	0.1379	0.1348	0.1287
		FG-CNT	1.7968	2.1022	2.5302	1.0612	1.2366	1.4755	0.2263	0.2303	0.2357	0.1128	0.1098	0.1046

Le tableau VI.5 présente une comparaison des déflexions adimensionnelles  $\bar{W}$  de la plaque poreuse sandwich carrée (1-2-1) renforcée pour divers paramètres tels que la fraction volumique des nanotubes de carbone sous les charges uniforme et sinusoïdale pour deux types de renforcements par âme ou par face pour différentes valeurs de la porosité. On remarque que les flèches des plaques sous charge uniforme ont des valeurs élevées  $\bar{W} = 1.6687$  par rapport à celles des plaques soumises à une charge sinusoïdale  $\bar{W} = 0.9573$ , ceci est due au fait que la charge est uniformément réparti qui sollicite plus de résistance que celle de la charge sinusoïdale. Egalement, on a l'augmentation du coefficient de porosité qui entraîne une augmentation des déflexions adimensionnelles. Chose valable pour les deux autres paramètres  $\bar{U}$  et  $\bar{V}$ . On constate qu'il y'a des redondances dans l'ensemble des valeurs du tableau VI.5. La redondance concerne les paramètres calculés  $\bar{U}$ ,  $\bar{V}$  et  $\bar{W}$ . A partir du tableau de valeurs, on trace la figure VI.6 qui résume l'ensemble des valeurs en mettant en évidence l'effet de la porosité sur le déplacement axial adimensionnel  $\bar{V}$ . La tendance des valeurs sont similaires que cela soit pour  $a/h=10$  ou  $20$  ou  $50$ , pour cela on ne représentera que les graphiques du rapport géométrique  $a/h=10$ .



**Figure VI.6 :** Effet de la porosité sur le déplacement adimensionnel axial  $\bar{V}$  pour les charges uniforme et sinusoïdale avec  $a/h=10$  d'une plaque sandwich renforcée en CNT dans l'âme.

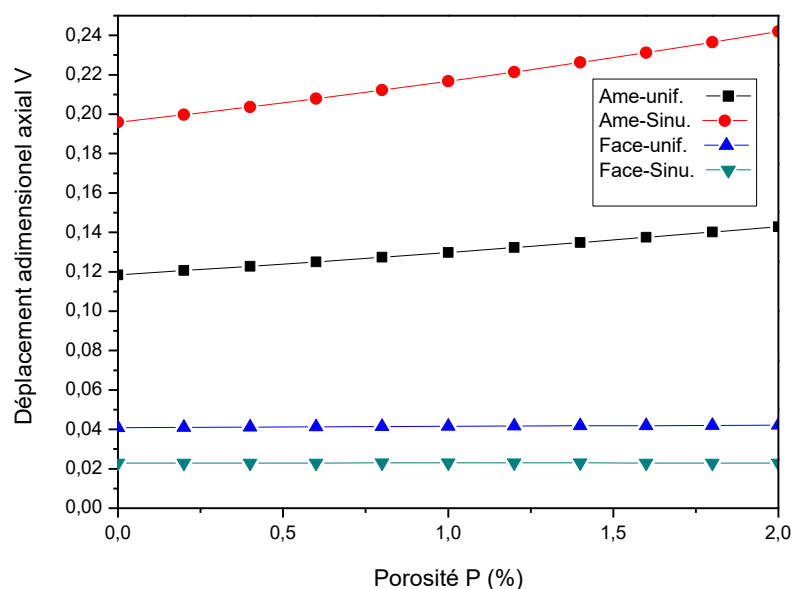
Les courbes montrent l'évolution du déplacement adimensionnel  $\bar{V}$  en fonction de la porosité sous une charge uniforme et une charge sinusoïdale avec le rapport géométrique  $a/h=10$ . Les valeurs du déplacement adimensionnel sous une charge uniforme sont supérieures à celles trouvées dans le cas de sollicitation sinusoïdale.



**Figure VI.7 :** Effet de la porosité sur le déplacement adimensionnel axial  $\bar{V}$  pour les charges uniforme et sinusoïdale avec  $a/h=10$  d'une plaque sandwich renforcée en CNT dans les faces.



Cet écart est dû principalement à la nature de la sollicitation qui dans le cas d'une sollicitation avec une charge uniforme, l'ensemble de la surface de la plaque sandwich subit l'action de la charge contrairement au cas de la sollicitation sinusoidale sous forme d'une coupole qui agit localement au centre de la plaque sandwich. Situation aussi valable dans le cas de renforcement des faces latérales qu'on peut voir sur la figure VI.7 avec un ordre de grandeur inférieur. En réunissant l'ensemble des courbes dans un meme graphique on réhausse une nouvelle fois autrement la différence entre le renforcement en CNT de l'âme par rapport à celui des faces supérieure et inférieure, comme indiqué dans la figure VI.8.



**Figure VI.8 :** Comparaison de l'effet de la porosité sur le déplacement adimensionnel axial  $\bar{v}$  pour les charges uniforme et sinusoidale avec  $a/h=10$  entre les plaques sandwich renforcée en CNT dans l'âme et les faces.

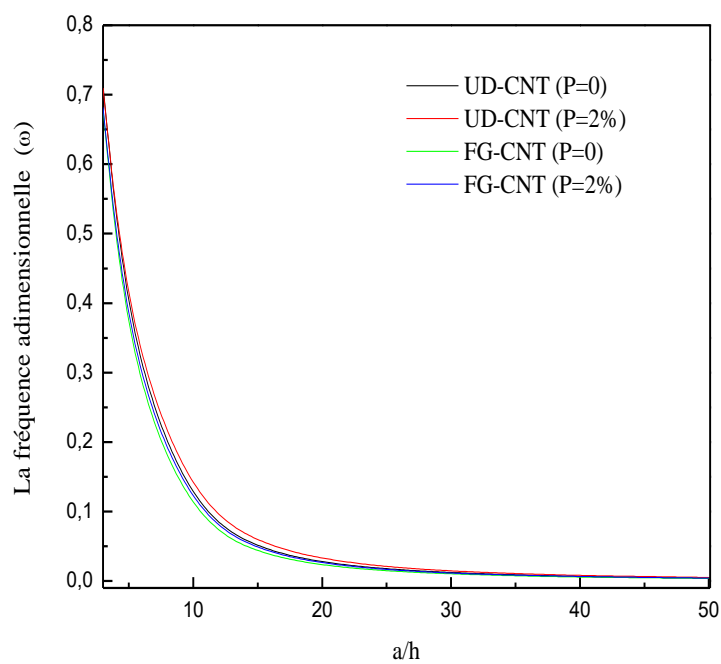
Les déplacements adimensionnels  $\bar{v}$  sont dans le cas de renforcement des faces sont les plus faibles pour les deux types de sollicitations et quasiment constant indépendamment de la porosité de la plaque sandwich ce qui pousse à dire que lors de la sollicitation se sont les faces de la plaque sandwich qui sont sollicités.

Pour valider les résultats du modèle mathématique des frequences adimensionnelles, une comparaison entre les résultats obtenus avec ceux de la littérature présentés par Zhu et al (2012) sont réunis dans le tableau VI.6.

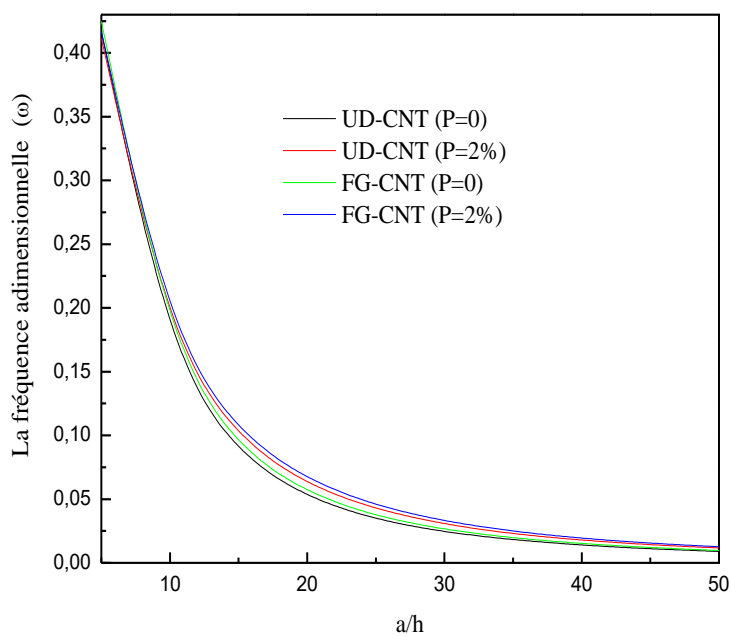
**Tableau VI.6:** Comparaisons des déformations de fréquences adimensionnelles ( $\bar{\omega}$ ) de plaque sandwich carrée poreuse renforcée sous charge uniforme ( $V_{cut}^* = 0.17$ ,  $a/h=10$ )

Renforcement par âme de plaque sandwich								
Renforcement type	UD-CNT				FG-CNT			
	Wattanasakulpong et al. (2015)TSDT	Present			Wattanasakulpong et al. (2015)TSDT	Present		
(m,n)	P= 0	P= 0	P= 1%	P= 2%	P= 0	P= 0	P= 1%	P= 2%
(1-1)	0.1683	0.1678	0.1716	0.1726	0.1409	0.1425	0.1483	0.1533
(1-2)	0.2201	0.2196	0.2187	0.2137	0.1993	0.1999	0.2001	0.1976
(2-2)	0.4383	0.4305	0.4241	0.4074	0.3992	0.4048	0.4035	0.3932
Renforcement par faces (inférieure et supérieure) de plaque sandwich poreuse								
(1-1)	0.1683	0.1678	0.1716	0.1726	0.1819	0.1824	0.1845	0.1829
(1-2)	0.2201	0.2196	0.2187	0.2137	0.2334	0.2343	0.2321	0.2249
(2-2)	0.4383	0.4305	0.4241	0.4074	0.4524	0.4463	0.4374	0.4176

L'effet des différents nombres de mode sur la fréquence sans dimension ( $\omega$ ) de la plaque poreuse sandwich renforcée carrée est présenté dans le tableau VI.6 sous des charges uniformes avec  $V_{cut}^* = 0.17$ . La faible variation de fréquence entre Wattanasakulpong et Chaikittiratana (2015) et les résultats actuels est due au modèle de déformation par cisaillement d'ordre élevé proposé par Wattanasakulpong et Chaikittiratana (2015). Cependant, on en déduit que les fréquences adimensionnelle augmentent en augmentant le nombre de modes. De plus, les résultats révèlent que les valeurs de fréquence adimensionnelle augmentent avec la porosité augmente. La variation des premières fréquences adimensionnelles de la plaque sandwich poreuse renforcée par âme et par faces sous des charges uniforme pour une fraction volumique en CNT,  $V_{cut}^* = 0.17$  est présentée dans la figure VI.9. L'ensemble des courbes des fréquences adimensionnelles sont décroissante avec le facteur géométrique  $a/h$  et l'effet de la porosité est relativement faible pour les deux types de distributions du moment que les courbes sont quasiment confondues que cela soit pour le renforcement de l'âme ou des deux faces. Ce que révèlent les deux figures (a) et (b) est que pour un rapport  $a/h = 0$ , la fréquence adimensionnelle dans le cas de renforcement de l'âme est largement supérieure à celle de renforcement des deux faces de la plaque sandwich.



(a) Renforcement (1-2-1) par Ame de plaque sandwich.



(b) Renforcement (1-2-1) par face de plaque sandwich

**Figure VI. 9 :** Premières fréquences adimensionnelle de la plaque carrée poreuse sandwich renforcée sous charge uniforme ( $V_{crit}^* = 0.17$ ).

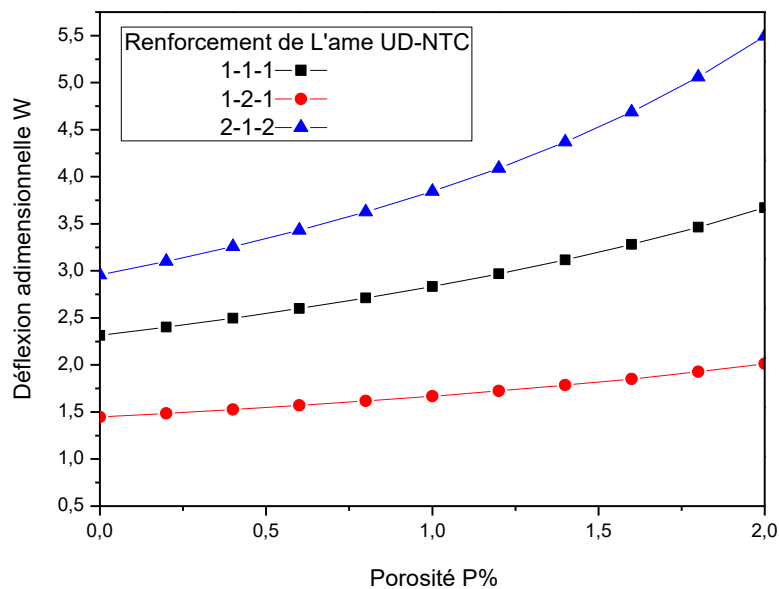
### VI.2.4 Effet de la combinaison d'épaisseurs sur la déflexion d'une plaque sandwich

On a voulu déterminer à différentes porosités, l'effet des épaisseurs des différentes couches de la plaque sandwich (peau-noyau-peau) en considérant quelques simples combinaisons (1-1-1), (1-2-1) et (2-1-2) sur la déflexion adimensionnelle  $\bar{W}$ , sur les déplacements adimensionnels  $\bar{U}$ ,  $\bar{V}$  et sur les contraintes adimensionnelles  $\bar{\sigma}_{xy}$ . Le tableau VI.7 réunit l'ensemble des résultats obtenus sur des couches de plaque poreuse avec deux rapports géométriques  $a/h = 10$  et  $20$  avec une densité en CNT de  $V_{cnt}^* = 0.17$ .

**Tableau VI.7** : L'effet de la combinaison d'épaisseurs de la plaque sandwich sur la déflexion et les contraintes adimensionnelle sous charge uniforme pour différentes valeurs d'épaisseur ( $V_{cnt}^* = 0.17$ )

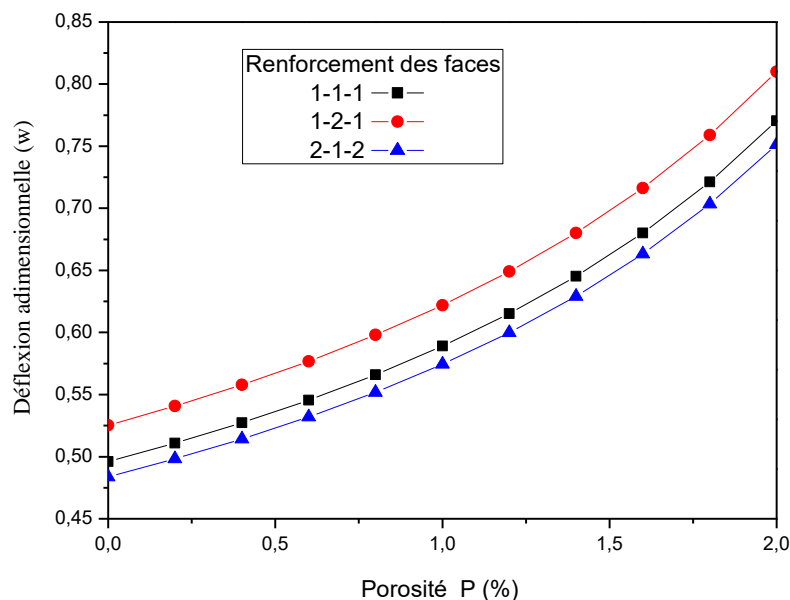
		Renforcement par âme de plaque sandwich						Renforcement par face de plaque sandwich						
		UD-CNT			FG-CNT			UD-CNT			FG-CNT			
a/h	Epaisseurs	P=0	P=1%	P=2%	P=0	P=1%	P=2%	P=0	P=1%	P=2%	P=0	P=1	P=2%	
$\bar{U}$	10	1-1-1	0.3452	0.4158	0.5228	0.4123	0.5164	0.6913	0.0374	0.0379	0.0384	0.0289	0.0291	0.0294
		1-2-1	0.1959	0.2167	0.2420	0.2837	0.3295	0.3929	0.0409	0.0415	0.0421	0.0339	0.0344	0.0348
		2-1-2	0.4636	0.5988	0.8461	0.4875	0.6390	0.9274	0.0364	0.0369	0.0373	0.0265	0.0267	0.0270
	20	1-1-1	0.1743	0.2105	0.2657	0.2071	0.2599	0.3490	0.0190	0.0191	0.0191	0.0146	0.0146	0.0146
		1-2-1	0.1000	0.1108	0.1240	0.1439	0.1676	0.2005	0.0208	0.0209	0.0211	0.0172	0.0173	0.0173
		2-1-2	0.2319	0.2999	0.4247	0.2435	0.3193	0.4640	0.0184	0.0185	0.0186	0.0134	0.0134	0.0134
$\bar{W}$	10	1-1-1	2.3135	2.8333	3.6720	2.6833	3.3962	4.6314	0.4962	0.5890	0.7705	0.4413	0.5318	0.7100
		1-2-1	1.4477	1.6687	2.0123	1.9568	2.3277	2.9000	0.5254	0.6219	0.8099	0.4809	0.5753	0.7605
		2-1-2	2.9582	3.8449	5.4923	3.0783	4.0498	5.9174	0.4839	0.5744	0.7513	0.4204	0.5082	0.6816
	20	1-1-1	2.1931	2.6669	3.4043	2.5690	3.2416	4.3917	0.3030	0.3268	0.3706	0.2480	0.2703	0.3126
		1-2-1	1.3029	1.4628	1.6763	1.8320	2.1518	2.6118	0.3277	0.3531	0.3991	0.2830	0.3069	0.3514
		2-1-2	2.8417	3.6893	5.2574	2.9621	3.8950	5.6852	0.2948	0.3178	0.3603	0.2312	0.2525	0.2935
$\bar{\sigma}_{xy}$	10	1-1-1	0.1632	0.1498	0.1294	0.0940	0.0890	0.0807	0.0357	0.0315	0.0272	0.0391	0.0350	0.0307
		1-2-1	0.1027	0.0891	0.0720	0.0857	0.0765	0.0638	0.0375	0.0331	0.0285	0.0426	0.0379	0.0330
		2-1-2	0.2106	0.2048	0.1944	0.0775	0.0763	0.0741	0.0350	0.0309	0.0267	0.0372	0.0334	0.0295
	20	1-1-1	0.1619	0.0848	0.0668	0.0937	0.0749	0.0616	0.0282	0.0237	0.0188	0.0296	0.0279	0.0223
		1-2-1	0.0992	0.1481	0.1270	0.0845	0.0886	0.0801	0.0301	0.0252	0.0200	0.0331	0.0250	0.0201
		2-1-2	0.2105	0.2046	0.1940	0.0775	0.0763	0.0740	0.0277	0.0232	0.0185	0.0278	0.0236	0.0190

On peut constater que les déformations et contraintes adimensionnelle dépendent de la combinaison d'épaisseur des couches de la plaque sandwich, dans le cas de la combinaison (1-2-1) ou la peau est mince, la flèche est importante contrairement à la combinaison (2-1-2) ou la peau des couches (supérieure et inférieure) est épaisse. C'est-à-dire un renforcement concentré dans les extrémités (peaux) de l'épaisseur de la plaque sandwich est plus significative en termes de rigidité que celui concentré sur le milieu de la plaque. La distribution des couches de l'épaisseur (peau-noyau-peau) a été considérées sous trois formes de combinaison (1-1-1), (1-2-1), (2-1-2), en tenant compte le type de renforcement de noyau présenté par la figure VI.9 et des peaux supérieure et inférieure de la plaque sandwich par la courbe de la figure VI.10. Un exemple typique pour montrer le comportement statique de la structure sandwich par la déflexion adimensionnelle en fonction de la porosité P pour les trois combinaisons d'épaisseurs considérées pour le cas de l'âme renforcé en CNT et pour un rapport géométrique  $a/h = 10$ .



**Figure VI.10** : L'effet de la combinaison des épaisseurs sur la déflexion en fonction de la porosité pour  $a/h=10$  (Renforcement de l'âme)

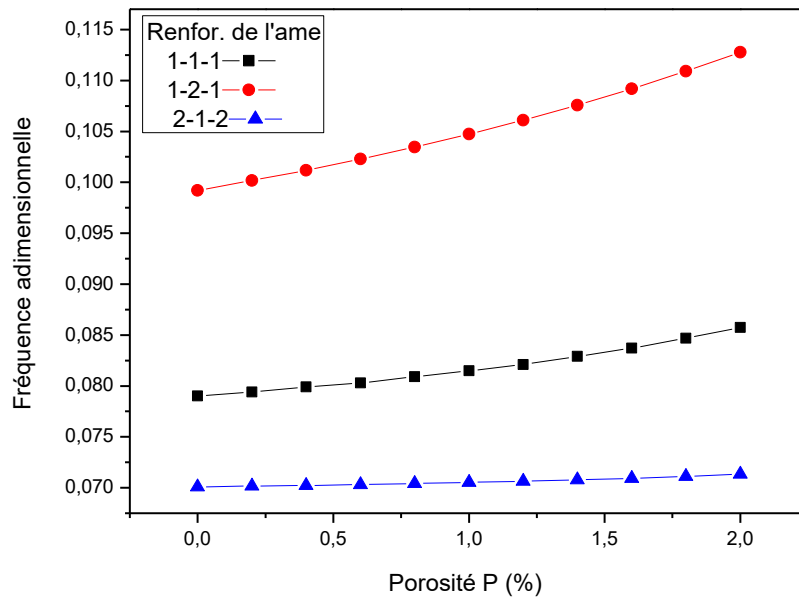
Les courbes de la figure montrent la dépendance de la déflexion en fonction des épaisseurs de différentes couches de la plaque sandwich poreuse. On constate que la courbe de la combinaison (2-1-2) enregistre des déflexions supérieures que celles des autres combinaisons d'épaisseurs, elle atteint une valeur de  $\bar{W} = 5.5$  pour une porosité de 2 %. Par contre les valeurs de la déflexion adimensionnelle de la combinaison d'épaisseurs (1-2-1) sont les plus faibles. L'allure des trois courbes est semblable et sont croissantes en fonction de la porosité. Cependant la plaque dont la combinaison (2-1-2) est moins rigide que celle (1-2-1). Cette figure confirme que le renforcement de l'âme à épaisseur doublée par rapport aux couches supérieure et inférieure augmente le moment d'inertie de la plaque sandwich qui influence sur le comportement de la structure vis-à-vis de la déflexion. De la même manière, on met en évidence l'impact du renforcement des deux faces en CNT sur la déflexion de la plaque pour les trois combinaisons d'épaisseurs. La figure VI.11 montre l'effet de la combinaison d'épaisseur sur la déflexion en fonction de la porosité et pour  $a/h=10$  dans le cas du renforcement de faces supérieure et inférieure.



**Figure VI.11** : L'effet de la combinaison d'épaisseur sur la déflexion en fonction de la porosité Avec  $a/h=10$  (Renforcement des deux faces supérieure et inférieure)

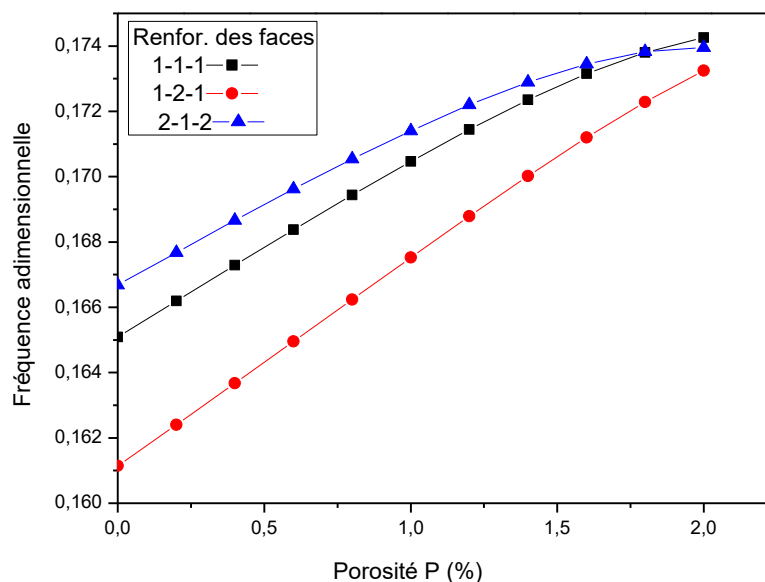
Les courbes de la figure montrent également la dépendance de la déflexion de plaque en fonction de la combinaison des différentes épaisseurs. La courbe de la combinaison (1-2-1) a subi une déflexion la plus importante relativement aux deux autres combinaisons. La combinaison (2-1-2) présente des valeurs de déflexion les plus faibles traduisant une rigidité élevée. Il est à noter que les valeurs maximales de déflexion dans le cas de renforcement des faces sont nettement inférieures à celles trouvées dans le cas de renforcement de l'âme. La valeur maximale de la déflexion quand les faces sont renforcées pour une porosité de 2 % ( $\bar{W} = 0.8$ ) est très inférieure à la valeur minimale de la déflexion dans le cas de l'âme renforcé à porosité nulle ( $\bar{W} = 1.48$ ). Ceci confirme le fait que le renforcement des faces supérieure et inférieure à épaisseur doublé par rapport celui de l'âme augmente la résistance des couches supérieure et inférieure, l'une des faces favorise la résistance à la compression et l'autre à la traction ce qui se traduit la résistance de la structure de la plaque sandwich à la flèche. Ceci appuie l'idée que la plaque sandwich est d'autant plus rigide que les faces sont renforcées en CNT par rapport à l'âme renforcée même si la porosité est de 2 %.

Avec les mêmes combinaisons des épaisseurs (peau-noyau-peau), (1-1-1),(1-2-1),(2-1-2), en tenant compte le renforcement de noyau présenté par la fig.VI.11 et des faces supérieure et inférieure de la plaque sandwich de la figure VI.12, on détermine le comportement dynamique de la structure sandwich par la fréquence de vibration en fonction de la porosité P.



**Figure VI.12:** L'effet de la combinaison d'épaisseur sur la fréquence en fonction de la porosité Avec  $a/h=10$  (Renforcement de l'âme en CNT)

La figure VI.12 représente les fréquences adimensionnelles des vibrations de la plaque sandwich pour différentes valeurs de la porosité et pour les trois différentes combinaisons d'épaisseurs, avec  $a/h=10$  et un renforcement de l'âme. La fréquence adimensionnelle semble très sensible à l'épaisseur de l'âme et quasiment insensible à l'épaisseur des faces. Le fait de doubler les épaisseurs des deux faces, la fréquence adimensionnelle est fixe aux alentours de la valeur de 0,070 quelque soit la porosité. Donc plus la partie âme est renforcée et épaisse, plus la plaque sandwich garde une fréquence adimensionnelle de vibration constante. La figure VI.13 montre les courbes des fréquences adimensionnelles en fonction de la porosité à différentes combinaisons d'épaisseur avec un renforcement des faces supérieure et inférieure de la plaque sandwich et pour un rapport de géométrie  $a/h=10$ .



**Figure VI.13** : La fréquence adimensionnelle en fonction de la porosité pour trois combinaisons d'épaisseurs, pour  $a/h=10$

Pour le cas de renforcement des couches supérieure et inférieure de la plaque sandwich, les réponses des fréquences adimensionnelles en fonction de la porosité se présentent sous forme de courbes croissantes qui tendent vers une valeur de la fréquence de vibration adimensionnelle d'environ 0.173 pour une porosité de 2 %. En comparaison entre les deux type de renforcement, il ressort que les valeurs les plus importantes des fréquences de vibration sont celles du renforcement de l'âme à double épaisseurs caractérisé par la combinaison (1-2-1), en outre les valeurs les moins importantes sont celles de la combinaison (2-1-2) dans le cas du renforcement des couches supérieure et inférieure. Donc, la plaque sandwich est plus stable au fur et à mesure que l'âme est épaisse et à renforcement près du plan médian de la structure.

Pour en conclure, le choix de la combinaison des épaisseurs, le type de renforcement soit des faces soit de l'âme dépend de ce qu'on souhaite obtenir avec les propriétés voulues. Pour le cas de la déflexion, si on souhaite avoir une plaque sandwich rigide, la combinaison (2-1-2) semble la plus adaptée avec le renforcement facial. Cependant la combinaison (1-2-1) pour le renforcement de l'âme convient pour les plaques sandwich sollicitées par des vibrations, ces résultats sont aussi valables dans le cas de plaques sandwich poreuses même à 2%.



### VI.3. Conclusion

Cette étude a mis en évidence un certain nombre de résultats pertinents qui auront des impacts très intéressants. Les plus importants de ces résultats sont principalement la dépendance de la déflexion, de déplacement et des contraintes de différents paramètres tels que le rapport géométrique, la fraction volumique, la combinaison de l'épaisseur de la plaque ainsi que le coefficient de porosité.

Les résultats obtenus par la présente étude sont :

- La déflexion et les déplacements augmentent à mesure que l'indice de porosité augmente.
- Le choix de renforcement par âme ou par face influe sur la déflexion ainsi que la fréquence de vibration
  - La comparaison établie entre les flèches des plaques sous la charge uniforme et la charge sinusoïdale montre que, les valeurs les plus significatives sont celle des plaques soumises à une charge uniforme.
  - Les fréquences adimensionnelles augmentent proportionnellement avec le nombre de modes et la porosité.
  - Les déplacements et les contraintes adimensionnels pour les combinaisons d'épaisseurs de la plaque poreuse sandwich dépendent du type de distribution des NTC.
  - Le rapport longueur sur épaisseur et la déflexion adimensionnelle sont inversement proportionnelles.
  - La combinaison (2-1-2) semble la plus adaptée avec le renforcement facial.
  - La combinaison (1-2-1) pour le renforcement de l'âme convient pour les plaques sandwich sollicitées par des vibrations.

# **CONCLUSION GENERALE**

### CONCLUSION GENERALE

Les objectifs fixés au début de cette thèse de doctorat ont été atteints sur l'étude de l'influence des différents paramètres sur le comportement statique et dynamique des plaques sandwich composites renforcées par des nanotubes de carbone avec porosité en utilisant la théorie de la déformation par cisaillement du premier ordre (FSDT). Les équations différentielles qui régissent notre système avec les différents paramètres sont résolues en mettant en œuvre le principe de Hamilton. Les résultats des analyses de flexion adimensionnelle et de vibrations de deux types de plaques poreuses sandwich sont obtenus. Grâce à une étude paramétrique, les résultats ont montré pour deux valeurs de porosité la dépendance du comportement statique et dynamique sur les différents paramètres tels que les rapports d'aspect, la fraction volumique, les types de renforcement et l'épaisseur de la plaque. À partir des résultats numériques, il est conclu que la concentration des nanotubes en haut et en bas de la plaque sandwich renforcée (FG-CNTRC) conduit à une résistance élevée contre les déformations par rapport à d'autres types de renfort en termes d'analyses de déformation et de vibration. Les résultats révèlent qu'avec l'augmentation du pourcentage de porosité, la déflexion augmente pour chaque type de plaque poreuse, chose évidente. La comparaison établie entre les flèches des plaques sous la charge uniforme et la charge sinusoïdale montre que les valeurs les plus significatives sont celles des plaques soumises à une charge uniforme, relativement à une charge sinusoïdale. Cette différence est due au fait que la charge uniforme sollicite l'ensemble de la plaque sandwich contrairement à la charge sinusoïdale dont l'action est localisée au centre de la plaque.

Egalement, il ressort de cette étude que les fréquences adimensionnelles augmentent avec le nombre de modes et avec la porosité. Les résultats de déflexion et des contraintes adimensionnelles pour les différentes combinaisons des épaisseurs des couches de la plaque poreuse sandwich sont en fonction du type de renforcements. Dans le cas d'une plaque poreuse sandwich renforcée par âme, les valeurs de la déflexion sont relativement faibles pour les couches d'épaisseur (1-2-1), tandis que les valeurs sont plus élevées dans le cas des couches d'épaisseur (2-1-2) et inversement dans le cas de renforcement facial supérieur et inférieur de la plaque poreuse sandwich.

Le rapport longueur sur épaisseur et la déflexion adimensionnelle sont inversement proportionnelles. La combinaison des longueurs (2-1-2) semble la plus adaptée avec le renforcement facial. La combinaison des longueurs (1-2-1) pour le renforcement de l'âme convient pour les plaques sandwich sollicitées par des vibrations.

Enfin, cette étude peut servir comme une base de données pour les futurs chercheurs dans le but de développer et d'approfondir les connaissances dans le domaine d'utilisation des nanocomposites à base de nanotube de carbone pour les applications futur. Comme perspectives à ce travail de recherche scientifique sur les composites en CNT, plusieurs axes tres intéressants s'ouvrent, à titre exemple, étudier des poutres et des plaques poreuses avec d'autres types d'appuis avec d'autres théories en introduisant les fondations élastiques, l'effet de la température ...etc.

**REFERENCES**

**BIBLIOGRAPHIQUES**

## Références Bibliographiques

### -A-

- [Avcar et al. Alwan 2017] Avcar, Mehmet et Alwan, Hyam Hazim Alsaid. Free vibration of functionally graded Rayleigh beam. *International Journal of Engineering and Applied Sciences*, 2017, vol. 9, no 2, p. 127-137.
- [Avcar et al. (2019)] Avcar, Mehmet. Free vibration of imperfect sigmoid and power law functionally graded beams. *Steel and Composite Structures, An International Journal*, 2019, vol. 30, no 6, p. 603-615.
- [A. Thess, 1996] Thess, Andreas, LEE, Roland, Nikolaev, Pavel, et al. Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes. *science*, 1996, vol. 273, no 5274, p. 483-487.
- [Arani et al. 2011] Arani, A. Ghorbanpour, Maghamikia, Sh, Mohammadimehr, M., et al. Buckling analysis of laminated composite rectangular plates reinforced by SWCNTs using analytical and finite element methods. *Journal of mechanical science and technology*, 2011, vol. 25, no 3, p. 809-820.
- [A. Adnan et al 2007] Adnan, Ashfaq, SUN, C. T., et Mahfuz, Hassan. A molecular dynamics simulation study to investigate the effect of filler size on elastic properties of polymer nanocomposites. *Composites Science and Technology*, 2007, vol. 67, no 3-4, p. 348-356.
- [R. Andrews et al. 2002] Andrews, Rodney, Jacques, David, Minot, Mickael, et al. Fabrication of carbon multiwall nanotube/polymer composites by shear mixing. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2002, vol. 287, no 6, p. 395-403.
- [N.D. ALBÉROLA et al 2001] Alberola, N. D., Benzarti, K., Bas, C., et al. Interface effects in elastomers reinforced by modified precipitated silica. *Polymer Composites*, 2001, vol. 22, no 2, p. 312-325.
- [M. Alexandre, et al 2000] Alexandre, Michael et Dubois, Philippe. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. *Materials science and engineering: R: Reports*, 2000, vol. 28, no 1-2, p. 1-63.
- [Alankaya et al. 2017] Alankaya, Veysel et Erdönmez, Cengiz. Bending performance of laminated sandwich shells in hyperbolic paraboloidal form. *Steel and Composite Structures, An International Journal*, 2017, vol. 25, no 3, p. 337-346.
- [Abdelaziz et al. 2017] Abdelaziz, Hadj Henni, Meziane, Mohamed Ait Amar, BOUSAHLA, Abdelmoumen Anis, et al. An efficient hyperbolic shear deformation theory for bending, buckling and free vibration of FGM sandwich plates with various boundary conditions. *Steel and Composite Structures, An International Journal*, 2017, vol. 25, no 6, p. 693-704.
- [Atmane et al. 2015] Atmane, H. Ait, Tounsi, Abdelouahed, Bernard, Fabrice, et al. A computational shear displacement model for vibrational analysis of functionally graded beams with porosities. *Steel Compos. Struct.*, 2015, vol. 19, no 2, p. 369-384.

### -B-

- [B. Yakobson et al. 1996] Yakobson, B. I., Brabec, C. J., et Bernholc, J. Structural mechanics of carbon nanotubes: from continuum elasticity to atomistic fracture. *Journal of Computer-Aided Materials Design*, 1996, vol. 3, no 1, p. 173-182.
- [B.C. Satishkumar 1996] Satishkumar, B. C., VOGL, Erasmus M., Govindaraj, A., et al. The decoration of carbon nanotubes by metal nanoparticles. *Journal of physics D: Applied physics*, 1996, vol. 29, no 12, p. 3173.
- [S. Bandow et al. 2005] Bandow, S., Yamaguchi, T., et Iijima, S. Magnetism of adsorbed oxygen on carbon nanohorns. *Chemical physics letters*, 2005, vol. 401, no 4-6, p. 380-384.
- [Buchoux et al. 2011] Buchoux, Julien, BELLON, Ludovic, MARSAUDON, Sophie, et al. Carbon nanotubes adhesion and nanomechanical behavior from peeling force spectroscopy. *The European Physical Journal B*, 2011, vol. 84, no 1, p. 69-77.
- [Benzair et al. 2008] Benzair, A., Tounsi, A., Besseghier, A., et al. The thermal effect on vibration of single-walled carbon nanotubes using nonlocal Timoshenko beam theory. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2008, vol. 41, no 22, p. 225404.
- [Bensattalah et al. 2016] Bensattalah, T., Daouadji, T. H., Zidour, M., et al. Investigation of thermal and chirality effects on vibration of single-walled carbon nanotubes embedded in a polymeric matrix using nonlocal elasticity theories. *Mechanics of Composite Materials*, 2016, vol. 52, no 4, p. 555-568.
- [Benadouda et al. 2017] Benadouda, Mourad, Atmane, Hassen Ait, TOUNSI, Abdelouahed, et al. An efficient shear deformation theory for wave propagation in functionally graded material beams with porosities. *Earthquakes and Structures*, 2017, vol. 13, no 3, p. 255-265.
- [Besseghier et al. 2015] Besseghier, Abderrahmane, Heireche, Houari, Bousahla, Abdelmoumen Anis, et al. Nonlinear vibration properties of a zigzag single-walled carbon nanotube embedded in a polymer matrix. *Advances in nano research*, 2015, vol. 3, no 1, p. 29-37.
- [Berrabah et al. 2016] Berrabah, Hamza Madjid, Zemri, Amine, et al. Study of the Transverse Vibration for The Carbon Nanotubes. *Journal of Materials and Engineering Structures «JMES»*, 2016, vol. 3, no 3, p. 95-106.

- [Bouafia et al.2017] Bouafia, Khadra, Kaci, Abdelhakim, HOUARI, Mohammed Sid Ahmed, et al. A nonlocal quasi-3D theory for bending and free flexural vibration behaviors of functionally graded nanobeams. *Smart Structures and Systems*, 2017, vol. 19, no 2, p. 115-126.
- [Bakhadda et al.2018] BAKHADDA, Boumediene, Bouiadjra, Mohamed Bachir, Bourada, Fouad, et al. Dynamic and bending analysis of carbon nanotube-reinforced composite plates with elastic foundation. *Wind and Structures*, 2018, vol. 27, no 5, p. 311-324.
- [L. Boumia et al. 2016] Boumia.L, Zidour.M, Benzair.A, et al. A Timoshenko beam model for vibration analysis of chiral single-walled carbon nanotubes. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 2014, vol. 59, p. 186-191.
- [Bethune et al.1993] Bethune, D. S., Kiang, Ch H., Devries, M. S., et al. Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls. *Nature*, 1993, vol. 363, no 6430, p. 605-607.
- [D. Bonduel et al.2005] Bonduel, Daniel, Mainil, Michaël, Alexandre, Michaël, et al. Supported coordination polymerization: a unique way to potent polyolefin carbon nanotube nanocomposites. *Chemical Communications*, 2005, no 6, p. 781-783.
- [O.Breuer et al.2004] Breuer, Orna et Sundararaj, Uttandaraman. Big returns from small fibers: a review of polymer/carbon nanotube composites. *Polymer composites*, 2004, vol. 25, no 6, p. 630-645.
- [J.Berriot et al. 2003] Berriot, Julien, Montes, Hélène, Lequeux, François, et al. Gradient of glass transition temperature in filled elastomers. *EPL (Europhysics Letters)*, 2003, vol. 64, no 1, p. 50
- [L.L. Beecroft et al 1997] Beecroft, Laura L. et Ober, Christopher K. Nanocomposite materials for optical applications. *Chemistry of materials*, 1997, vol. 9, no 6, p. 1302-1317.
- [Boher 2012] Boher, Cedric. Etude expérimentale et modélisation de la diffusion gazeuse à travers des milieux poreux partiellement saturés en eau. Application aux verres Vycor, géopolymères et pâte de ciment CEM V. 2012. Thèse de doctorat. Toulouse, INSA.
- [Barrett et al 1951] Barrett, Elliott P., Joyner, Leslie G., et Halenda, Paul P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. *Journal of the American Chemical society*, 1951, vol. 73, no 1, p. 373-380.
- [BRUN 1977] Brun, Maurice, Lallemand, André, Quinson, Jean-François, et al. A new method for the simultaneous determination of the size and shape of pores: the thermoporometry. *Thermochimica acta*, 1977, vol. 21, no 1, p. 59-88.
- [Bréard et al, 2003] Bréard, Joël, Henzel, Yann, Trochu, François, et al. Analysis of dynamic flows through porous media. Part I: Comparison between saturated and unsaturated flows in fibrous reinforcements. *Polymer composites*, 2003, vol. 24, no 3, p. 391-408.
- [Boccacini 1996] Arnold, M., Boccacini, A. R., et Ondracek, G. Prediction of the Poisson's ratio of porous materials. *Journal of materials science*, 1996, vol. 31, no 6, p. 1643-1646.
- [Belkacem et al.2018] Belkacem, Adim, Tahar, Hassaine Daouadji, Abderrezak, Rabahi, et al. Mechanical buckling analysis of hybrid laminated composite plates under different boundary conditions. *Structural engineering and mechanics: An international journal*, 2018, vol. 66, no 6, p. 761-769.
- [Bellifa et al.2017] Bellifa, Hichem, Benrahou, Kouider.H, Bousahla.A, et al. A nonlocal zeroth-order shear deformation theory for nonlinear postbuckling of nanobeams. *Struct. Eng. Mech*, 2017, vol. 62, no 6, p. 695-702.
- [Belabed et al.2018] Belabed, Zakaria, Bousahla.A, Heirech.H, Mohammed S.A, et al. A new 3-unknown hyperbolic shear deformation theory for vibration of functionally graded sandwich plate. *Earthquakes and Structures*, 2018, vol. 14, no 2, p. 103-115.
- [Bouadi et al. 2018] Bouad.A, Bousahla.A, Heirech.H, Mohammed S.A, et al. A new nonlocal HSDT for analysis of stability of single layer graphene sheet. *Advances in nano research*, 2018, vol. 6, no 2, p. 147.
- [Bouhadra et al.2018] Bouhadra.A, Tounsi.A, Bousahla.A, et al. Improved HSDT accounting for effect of thickness stretching in advanced composite plates. *Structural engineering and mechanics: An international journal*, 2018, vol. 66, no 1, p. 61-73.

### -C-

- [C. Mercader 2010] Mercader, Célia. Filage continu de fibres de nanotubes de carbone: de la solidification aux propriétés finales. 2010. Thèse de doctorat. Université Sciences et Technologies-Bordeaux I.
- [Castignolles 2004] Castignolles, Marie. Etudes de la synthèse et de la structure par microscopie et spectroscopie électroniques de nanotubes de carbone purs et dopés à l'azote. 2004. Thèse de doctorat. Montpellier 2.
- [C.N.R.Rao 2009] Rao, C. emsp14N emsp14R, SOOD, A. emsp14K, Subrahmanyam, K. emsp14S, et al. Graphene: the new two dimensional nanomaterial. *Angewandte Chemie International Edition*, 2009, vol. 48, no 42, p. 7752-7777.
- [Chih-Chao Yen 1996] Yen, Chih-Chao. Studies on the preparation and properties of conductive polymers. X. Using metal plates to prepare metallized conductive polymer films. *Journal of applied polymer science*, 1996, vol.60, no 5, p. 693-696.
- [Chih-Chao Yen 1999] Yen, Chih-Chao. Studies on the preparation and properties of conductive polymers. XI. Metallized polymer films by plating out. *Journal of applied polymer science*, 1999, vol. 71, no 9, p. 1361-1365.

- [E. Chabert 2004] Chabert, Emmanuelle, Bornert, Michel, Bourgeat-Lami, Elodie, et al. Filler–filler interactions and viscoelastic behavior of polymer nanocomposites. *Materials Science and Engineering: A*, 2004, vol. 381, no 1-2, p. 320-330.
- [E. CHABERT 2002] Chabert, Emmanuelle. Propriétés mécaniques de nanocomposites à matrice polymère: approche expérimentale et modélisation. 2002. Thèse de doctorat. Lyon, INSA.
- [H.Cherif et al.2018]Hamza-Cherif, Riad, Meradjah, Mustapha, Zidour, Mohamed, et al. Vibration analysis of nano beam using differential transform method including thermal effect. In : *Journal of Nano Research*. Trans Tech Publications Ltd, 2018. p. 1-14.
- [Chikh et al.2017] Chikh, Abdelbaki, Tounsi, Abdelouahed, Hebali, Habib, et al. Thermal buckling analysis of cross-ply laminated plates using a simplified HSDT. *Smart Structures and Systems*, 2017, vol. 19, no 3, p. 289-297.
- [Chen et al. 2009] ,

### -D-

- [Dai 1996]Dai, Hongjie, Rinzler, Andrew G., Nikolaev, Pasha, et al. Single-wall nanotubes produced by metal-catalyzed disproportionation of carbon monoxide. *Chemical physics letters*, 1996, vol. 260, no 3-4, p. 471-475.
- [Duesberg G.S. 1999] Duesberg, G. S., Blau, W., Byrne, H. J., et al. Chromatography of carbon nanotubes. *Synthetic Metals*, 1999, vol. 103, no 1-3, p. 2484-2485.
- [A.Dihaj 2019] Dihaj , Ahmed, et al. Modélisation Numérique Du Comportement Mécanique D'un Nano-Composite A Matrice Polymère Et Nano-Renfort. 2019. Thèse de doctorat.
- [J-B. Donnet et al.2003]Donnet,J.B.Nano and microcomposites of polymers elastomers and their reinforcement. *Composites science and technology*, 2003, vol. 63, no 8, p. 1085-1088.
- [M.S. Dresselhaus et al 1996] Dresselhaus, Mildred S., Dresselhaus, Gene, et Eklund, Peter C. *Science of fullerenes and carbon nanotubes: their properties and applications*. Elsevier, 1996.
- [Draoui et al. 2019] Draoui, Aicha, Zidour, Mohamed, Tounsi, Abdelouahed, et al. Static and dynamic behavior of nanotubes-reinforced sandwich plates using (FSDT). In : *Journal of Nano Research*. Trans Tech Publications Ltd, 2019. p. 117-135.

### -E-

- [Emmenegger et al. 2003] Emmenegger, Ch, Mauron, Ph, Sudan, P., et al. Investigation of electrochemical double-layer (ECDL) capacitors electrodes based on carbon nanotubes and activated carbon materials. *Journal of Power Sources*, 2003, vol. 124, no 1, p. 321-329.
- [Ebbesen 1992] Ebbesen, Thomas W. et Ajayan, Pulickel M. Large-scale synthesis of carbon nanotubes. *Nature*, 1992, vol. 358, no 6383, p. 220-222.

### -F-

- [Fennimore et al. 2003]Fennimore, A. M., Yuzvinsky, T. D., Han, Wei-Qiang, et al. Rotational actuators based on carbon nanotubes. *nature*, 2003, vol. 424, no 6947, p. 408-410.
- [H.Fourn et al.2019] Fourn, Bennai, Riadh, , Hocine, Atmane, Hassen Ait, et al. Dynamic and wave propagation investigation of FGM plates with porosities using a four variable plate theory. *Wind and Structures*, 2019, vol. 28, no 1, p. 49-62.
- [M. Feldmann et al. 2016] Feldmann, Markus, Kopp, Maik, et Pak, Daniel. Composite dowels as shear connectors for composite beams–background to the German technical approval. *Steel Construction*, 2016, vol. 9, no 2, p. 80-88.
- [T.D. Fornes et al 2003] Fornes, T. D., Yoon, P. J., et Paul, D. R. Polymer matrix degradation and color formation in melt processed nylon 6/clay nanocomposites. *Polymer*, 2003, vol. 44, no 24, p. 7545-7556.
- [Feldblyum et al.2013] Feldblyum, Jeremy I., Dutta, Dhanadeep, wong-foy, Antek G., et al. Interpenetration, porosity, and high-pressure gas adsorption in Zn4O (2, 6-naphthalene dicarboxylate) 3. *Langmuir*, 2013, vol. 29, no 25, p. 8146-8153.
- [V. FAVIER et al 1995] Favier, V., Chanzy, H., et Cavaille, JrY. Polymer nanocomposites reinforced by cellulose whiskers. *Macromolecules*, 1995, vol. 28, no 18, p. 6365-6367.

### -G-

- [Guo et al.2004] Guo, Javey, Ali, , Jing, Farmer, Damon B., et al. Self-aligned ballistic molecular transistors and electrically parallel nanotube arrays. *Nano letters*, 2004, vol. 4, no 7, p. 1319-1322.
- [Garrido 2010]
- [G. Yamamoto et al. 2014] Yamamoto, Go, Shirasu, Keiichi, Nozaka, Yo, et al. Structure–property relationships in thermally-annealed multi-walled carbon nanotubes. *Carbon*, 2014, vol. 66, p. 219-226.
- [G. Overney et al.1993] Overney, G., Zhong, W., et Tomanek, David. Structural rigidity and low frequency vibrational modes of long carbon tubules. *Zeitschrift für Physik D Atoms, Molecules and Clusters*, 1993, vol. 27, no 1, p. 93-96.
- [Gohier et al. 2007] Gohier, A., Minea, T. M., Djouadi, M. A., et al. Impact of the etching gas on vertically oriented single wall and few walled carbon nanotubes by plasma enhanced chemical vapor deposition. *Journal of applied physics*, 2007, vol. 101, no 5, p. 054317.



- [Ghiorse 1993] Ghiorse, S. R. Effect of void content on the mechanical properties of carbon/epoxy laminates. SAMPE quarterly, 1993, vol. 24, no 2, p. 54-59.
- [A. Golbang et al 2017] Golbang, Atefeh, Famili, M. H. N., et Shirvan, M. Mokhtari Motameni. A method for quantitative characterization of agglomeration degree in nanocomposites. Composites Science and Technology, 2017, vol. 145, p. 181-186.
- [K.E. GECKELER et al 1999] Geckeler, K. E. et Samal, S. Syntheses and properties of macromolecular fullerenes, a review. Polymer international, 1999, vol. 48, no 9, p. 743-757.
- [Goueygou et al. 2009] Goueygou, Marc, Lafhaj, Zoubeir, et Soltani, Fethi. Assessment of porosity of mortar using ultrasonic Rayleigh waves. NdT & E International, 2009, vol. 42, no 5, p. 353-360.
- [GALLÉ 2001] Gallé, Cem. Effect of drying on cement-based materials pore structure as identified by mercury intrusion porosimetry: A comparative study between oven-, vacuum-, and freeze-drying. Cement and concrete research, 2001, vol. 31, no 10, p. 1467-1477.

### -H-

- [Hafner 1999] Hafner, Jason H., Cheung, Chin Li, et Lieber, Charles M. Growth of nanotubes for probe microscopy tips. Nature, 1999, vol. 398, no 6730, p. 761-762.
- [M. Holzinger et al 2000] Holzinger, M., Hirsch, A., Bernier, P., et al. A new purification method for single-wall carbon nanotubes (SWNTs). Applied Physics A, 2000, vol. 70, no 5, p. 599-602.
- [Heireche et al. 2008] Heireche, H., Tounsi, A., Benzair, A., et al. Sound wave propagation in single-walled carbon nanotubes using nonlocal elasticity. Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures, 2008, vol. 40, no 8, p. 2791-2799.
- [Hamada et al.1992] Hamada ,Sawada, Shin-ichi et, Noriaki. Energetics of carbon nano-tubes. Solid State Communications, 1992, vol. 83, no 11, p. 917-919.
- [N. Herron et al 1998] Herron, Norman et Thorn, David L. Nanoparticles: uses and relationships to molecular cluster compounds. Advanced Materials, 1998, vol. 10, no 15, p. 1173-1184.
- [K. Hachour 2010] Hachour, K., Zaïri, Fahmi, Nait-abdelaziz, Moussa, et al. Experiments and modeling of high-crystalline polyethylene yielding under different stress states. International journal of plasticity, 2014, vol. 54, p. 1-18.
- [Hashin 1962] Hashin, Zsht et Shtrikman, S. A variational approach to the theory of the elastic behaviour of polycrystals. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 1962, vol. 10, no 4, p. 343-352.
- [Hedayati, et al. 2012]Hedayati, H. et Aragh, b. Sobhani. Influence of graded agglomerated CNTs on vibration of CNT-reinforced annular sectorial plates resting on Pasternak foundation. Applied Mathematics and Computation, 2012, vol. 218, no 17, p. 8715-8735.
- [Hilderbrand et al, 1949] Hilderbrand, J. H. et Scott, R. L. The Solubility of Nonclectrolytes3rd Ed. 1949.

### -I-

- [Izard 2004] N. Izard, nanotubes de carbone : Systèmes pour la limitation optique, thèse de doctorat,l'Université Montpellier II, (2004).
- [Iijima 1991] S. Iijima, Nature, 354 :56 (1991).
- [Iijima 1993 (1)] S. Iijima, Helical microtubules of graphitic carbon, Nature, 354, 56 (1993).
- [Iijima 1993 (2)] S. Iijima, T. Ichihashi, Single-shell carbon nanotubes of 1 nm diameter, Nature, 363, 603 (1993).

### -J-

- [Jiang 2002]K. Jiang, Q. Li, S. Fan, Spinning continuous carbon nanotube yarns, Nature, 419 (2002) 801.
- [J.N.Coleman 2006] COLEMAN, Jonathan N., KHAN, Umar, et GUN'KO, Yurii K. Mechanical reinforcement of polymers using carbon nanotubes. Advanced materials, 2006, vol. 18, no 6, p. 689-706.
- [Jost 1999]O. Jost et al. Appl. Phys. Lett., 75 :2217, (1999)
- [J .Gavillet,2001] Gavillet, J., Loiseau, A., Journet, Catherine, et al. Root-growth mechanism for single-wall carbon nanotubes. Physical review letters, 2001, vol. 87, no 27, p. 275504.
- [Journet 1997] Journet, Catherine, Maser, W. K., Bernier, Patrick, et al. Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique. nature, 1997, vol. 388, no 6644, p. 756-758.
- [A. Jiménez et al 2012] Jiménez-suárez, A., Campo, M., Sánchez, M., et al. Influence of the functionalization of carbon nanotubes on calendring dispersion effectiveness in a low viscosity resin for VARIM processes. Composites Part B: Engineering, 2012, vol. 43, no 8, p. 3482-3490.
- [Jiang 2002] K. Jiang, Q. Li, S. Fan, Spinning continuous carbon nanotube yarns, Nature, 419 (2002) 801.
- [Jiang 2004] H. Jiang, R. Liu, Y. Huang, K.C. Hwang, J. Eng. Mater. Technol. 126 (2004) 265.
- [Jost 1999] O. Jost et al. Appl. Phys. Lett., 75 :2217, (1999).

- [Journet 1997] C. Journet, W. K. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, M. Lamy de la Chapelle, S. Lefrant, P. Deniard, R. Lee, J. E. Fischer, Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique, *Nature*, (1997), 388, 756-758.
- [Jung 2001] M. Jung, K.Y. Eun, J.-K. Lee, Y.-J. Baik, K.-R. Lee, J. W. Park, Growth of carbon nanotubes by chemical vapor deposition, *Diamond and related Materials*, 10 (2001) 1235.
- [Jung 2003] S.H. Jung, M.R. Kim, S.H. Jeong, S.U. Kim, O.J. Lee, K.H. Lee, J.H. Suh, C.K. Park, High-yield synthesis of multi-walled carbon nanotubes by arc discharge in liquid nitrogen, *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, Vol.76,No.2, pp.285-286, (2003).

### -K-

- [Kim Y. 2005] Kim, Yong Hwan SO, Hye-Mi, Won, Keehoon, , et al. Single-walled carbon nanotube biosensors using aptamers as molecular recognition elements. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, vol. 127, no 34, p. 11906-11907.
- [Kociak 2001] Kociak, M., Kasumov, A. Yu, Guéron, S., et al. Superconductivity in ropes of single-walled carbon nanotubes. *Physical review letters*, 2001, vol. 86, no 11, p. 2416.
- [P. Kim 2001] Kim, Philip, Shi, Li, Majumdar, Arun, et al. Thermal transport measurements of individual multiwalled nanotubes. *Physical review letters*, 2001, vol. 87, no 21, p. 215502.
- [Krättschmer 1990] Krättschmer, Wolfgang, Lamb, Lowell D., Fostiropoulos, K. h. d. r., et al. Solid C60: a new form of carbon. *Nature*, 1990, vol. 347, no 6291, p. 354-358.
- [Kroto et al. 1985] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature*, 318 162 (1985).
- [Koo 2006] J. H. Koo, *Polymer nanocomposites : processing, characterization, and applications*, Editeur.
- [Kashiwagi 2002] T. Kashiwagi, E. Grulke, J. Hilding, R. Harris, W. Awad, J. Douglas, *Macromolecular Rapid Communication*, 2002, 23, 761-765.
- [Kau 2001] H.-H. Kausch, N. Heymans, C. J. G. Plummer, P. Decroly, *Matériaux polymères: propriétés mécaniques et physiques*, Presses polytechniques et universitaires romandes (2001)
- [Khan 2007] U. Khan, K. Ryan, W. J. Blau and J. N. Coleman, *Composites Science and Technology*, vol.67, Issues 15-16, pp. 3158-3167, 2007.
- [Kim 2006] D. Kim, J.E. Bourrée, S.Y. Kim, Numerical study on the field emission properties of aligned carbon nanotubes using the hybrid field enhancement scheme, *Applied Physics A*, 83 (2006) 111.
- [Kim 2007] J.Y. Kim, H.S. Park, S.H. Kim, *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, 103, 1450-1457.
- [Kociak 2001] M. Kociak, A. Y. Kasumov, S. Guéron, B. Reulet, I. I. Khodos, Y. B. Gorbatov, V. T. Volkov, L. Vaccarini, H. Bouchiat, *Phys. Rev. Lett.*, 86, 2416 (2001).
- [Koo 2006] J. H. Koo, *Polymer nanocomposites : processing, characterization, and applications*, Editeur: McGraw-Hill, 2006.
- [Krättschmer 1990] W. Krättschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, *Nature*, 347, 354 (1990).
- [Krishnan 1998] A. Krishnan, E. Dujardin, T.W. Ebbesen, et al. Young's modulus of single-walled nanotubes. *Phys Rev B* 1998;58(20):14013-9.
- [Kroto 1985] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature*, 318 162 (1985).
- [Kumar 2002] S. Kumar, T.D. Dang, F.E. Arnold, A.R. Bhattacharyya, B.G. Min, X. Zhang, R.A. Vaia, C. Park, W.W. Adams, R.H. Hauge, R.E. Smalley, S. Ramesh, P.A. Willis, *Synthesis, Structure, and Properties of PBO/SWNT Composites*, *Macromolecules*, 35 (2002) 9039.

### -L-

- [Li 2000] C. Li, H.M. Cheng, Y.T. Xing, P.H. Tan, G. Su, *Carbon*, 38 2041 (2000).
- [Li 2004] Y.-L. Li, I.A. Kinloch, A.H. Windle, Direct Spinning of Carbon Nanotube Fibers from Chemical Vapor Deposition Synthesis, *Science*, 304 (2004) 276.
- [Lu 2007] Lu P, Lee H P, Lu C and Zhang P Q 2007 *Int. Solids. Struct.* 44 5289
- [Lee 1998] H.P. Lee, Dynamic response of a Timoshenko beam on a Winkler foundation subjected to a moving mass. *Applied Acoustics* 55 (1998), 203-215.
- [Lee 2008] S. H. Lee, M. W. Kim, S. H. Kim and J. R. Youn, *European Polymer Journal*, vol. 44, pp. 1620-1630, 2008.
- [Lanfant et al.2014] Lanfant, Briac. Élaboration et al.étude des propriétés thermomécaniques de composites à matrice SiC nanostructurée renforcée par des nanotubes de carbone. 2014. Thèse de doctorat. Université Paris Sud-Paris XI.

- [Liu 1998] J. Liu, A. G. Rinzler, H. Dai, J. H. Hafner, R. Kelley Bradley, P. J. Boul, A. Lu, T. Iverson, K. Shlimov, C. B. Huffman, F. Rodriguez-Macias, Y.-S. Shon, T. Randall Lee, D. T. Colbert, R. E. Smalley, Fullerene pipes, *Science*, 280, 1253-1256 (1998).
- [Liu 1999] C. Liu, Y. Y. Fan, M. Liu, H. M. Cheng, M. S. Dresselhaus, Hydrogen storage in single-walled carbon nanotubes at room temperature, *Science*, 286, 1127-1129 (1999).
- [Liu 2004] T.X. Liu, I.Y. Phang, L. Shen, S.Y. Chow, W.D. Zhang, *Macromolecules*, 2004, 37, 7214.
- [Liu 2008] J. Liu, A. Rasheed, M. L. Minus, S. Kumar, *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 112, pp. 142–156, 2009
- [J. P. Lu 1997],
- [K.J. LOH et al 2011] Loh, Kenneth J. et Chang, Donghee. Zinc oxide nanoparticle-polymeric thin films for dynamic strain sensing. *Journal of Materials Science*, 2011, vol. 46, no 1, p. 228-237.
- [Ledru 2009] Ledru, Yohann. Etude de la porosité dans les matériaux composites stratifiés aéronautiques. 2009. Thèse de doctorat.
- [Liberscu 1967] Liberscu, L. On the theory of anisotropic elastic shell and plates. *Int J Solids Structures*, 1967, vol. 3, p. 53-68.
- [Li 2000] C. Li, H.M. Cheng, Y.T. Xing, P.H. Tan, G. Su, *Carbon*, 38 2041 (2000).
- [Li 2004] Y.-L. Li, I.A. Kinloch, A.H. Windle, Direct Spinning of Carbon Nanotube Fibers from Chemical Vapor Deposition Synthesis, *Science*, 304 (2004) 276.
- [Lei et al. (2013)] Lei, Weiwei, Portehault, David, LIU, Dan, et al. Porous boron nitride nanosheets for effective water cleaning. *Nature communications*, 2013, vol. 4, no 1, p. 1-7.
- [Lv, P et al. 2011] LV, Peng, Feng, Yi-yu, Zhang, Peng, et al. Increasing the interfacial strength in carbon fiber/epoxy composites by controlling the orientation and length of carbon nanotubes grown on the fibers. *Carbon*, 2011, vol. 49, no 14, p. 4665-4673.

### -M-

- [M. Naya. 2012] Naya, Masato, Kobayashi, Norihiro, Endoh, Shigehisa, et al. In vivo genotoxicity study of single-wall carbon nanotubes using comet assay following intratracheal instillation in rats. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 2012, vol. 64, no 1, p. 124-129.
- [Muller 2008] Muller, D. A., Kourkoutis, L. Fitting, Murfitt, M., et al. Atomic-scale chemical imaging of composition and bonding by aberration-corrected microscopy. *Science*, 2008, vol. 319, no 5866, p. 1073-1076.
- [M. Yu 2000] Yu, Min-Feng, Files, Bradley S., Arepalli, Sivaram, et al. Tensile loading of ropes of single wall carbon nanotubes and their mechanical properties. *Physical review letters*, 2000, vol. 84, no 24, p. 5552.
- [M. V. Chernysheva 2007] Chernysheva, M. V., Eliseev, A. A., Lukashin, A. V., et al. Filling of single-walled carbon nanotubes by CuI nanocrystals via capillary technique. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 2007, vol. 37, no 1-2, p. 62-65.
- [Micah J. Green 2009] Davis, Virginia A., Parra-vasquez, A. Nicholas G., Green, Micah J., et al. True solutions of single-walled carbon nanotubes for assembly into macroscopic materials. *Nature nanotechnology*, 2009, vol. 4, no 12, p. 830-834.
- [Maachou 2011] Maachou, Mohamed, Zidour, Mohamed, Baghdadi, Habib, et al. A nonlocal Levinson beam model for free vibration analysis of zigzag single-walled carbon nanotubes including thermal effects. *Solid State Communications*, 2011, vol. 151, no 20, p. 1467-1471.
- [Marcoux 2002] P. Marcoux, Réactivité et manipulation de nanotubes de carbone monocouches : fonctionnalisation de surface par greffage covalent et mise en œuvre comme agent structurant, thèse de doctorat, Université d'Angers, (2002)
- [Meher et al. 2019] Mehar, Kulmani et Panda, Subrata Kumar. Multiscale modeling approach for thermal buckling analysis of nanocomposite curved structure. *Advances in nano research*, 2019, vol. 7, no 3, p. 181.
- [Mintmire 1992] Mintmire, John W., Dunlap, Brett I., et WHITE, Carter T. Are fullerene tubules metallic?. *Physical review letters*, 1992, vol. 68, no 5, p. 631.
- [A.A. Mamedov et al 2002] Mamedov, Arif A., Kotov, Nicholas A., Prato, Maurizio, et al. Molecular design of strong single-wall carbon nanotube/polyelectrolyte multilayer composites. *Nature materials*, 2002, vol. 1, no 3, p. 190-194.
- [L.J. MATHIAS, et al 1999] Mathias, Lon J., Davis, Rick D., et Jarrett, William L. Observation of  $\alpha$  and  $\gamma$  crystal forms and amorphous regions of nylon 6– clay nanocomposites using solid-state  $^{15}\text{N}$  nuclear magnetic resonance. *Macromolecules*, 1999, vol. 32, no 23, p. 7958-7960.
- [V. MARCADON 2005] Marcadon, Vincent. Effets de taille et d'interphase sur le comportement mécanique de nanocomposites particuliers. 2005. Thèse de doctorat. Ecole Polytechnique X.
- [MIDGLEY 2003] Midgley, Paul A. et Weyland, Matthew. 3D electron microscopy in the physical sciences: the development of Z-contrast and EFTEM tomography. *Ultramicroscopy*, 2003, vol. 96, no 3-4, p. 413-431.

- [Mintmire 1992] J. W. Mintmire, B. I. Dunlap, C. T. White, Are fullerene tubules metallic? Phys. Rev. Lett, 68, 631 (1992).
- [Mintmire 1993] J. W. Mintmire, D. H. Robertson, C. T. White, J. Phys. Chem. Solids, (1993), 54, 1835.
- [Mishra 2000] S. R. Mishra, H. S. Rawat, S. C. Mehendale, K. C. Rustagi, A. K. Sood, R. Bandyopadhyay, A. Govindaraj, C. N. R. Rao, Optical limiting in single-walled carbon nanotube suspensions, Chem. Phys. Lett., (2000), 317, 510-514.
- [Mizoguti 2000] E. Mizoguti, F. Nihey, M. Yudasaka, S. Iijima, T. Ichihashi, K. Nakamura, Purification of single-wall carbon nanotubes by using ultrafine gold particles, Chem. Phys. Lett., (2000), 321, 297-301.
- [Moreles 2005] Moreles M A, Botello S and Salinas R 2005 J. Sound Vib. 284 1119
- [Ma 2009] X. Ma, J.W. Butterworth, G.C. Clifton, Static analysis of an infinite beam resting on a tensionless Pasternak foundation. European Journal of Mechanics A/Solids 28 (2009), 697-703

### -N-

- [Nikolaev et al.1999] Nikolaev, Pavel, Bronikowski, Michael J., Bradley, R. Kelley, et al. Gas-phase catalytic growth of single-walled carbon nanotubes from carbon monoxide. Chemical physics letters, 1999, vol. 313, no 1-2, p. 91-97.
- [Naceri 2011] Naceri, Mokhtar, Zidour, Mohamed, Semmah, Abdelwahed, et al. Sound wave propagation in armchair single walled carbon nanotubes under thermal environment. Journal of applied physics, 2011, vol. 110, no 12, p. 124322.
- [A.A novakova et al 2003] Novakova, A. A., Lanchinskaya, V. Yu, VOLKOV, A. V., et al. Magnetic properties of polymer nanocomposites containing iron oxide nanoparticles. Journal of magnetism and magnetic materials, 2003, vol. 258, p. 354-357.
- [Nguegang 2010] Nguegang nkeuwa, William. Détermination de la porosité des parois cellulaires du bois. 2010.
- [Nguyen et al. 2004] Nguyen, Thanh X. et Bhatia, Suresh K. Probing the pore wall structure of nanoporous carbons using adsorption. Langmuir, 2004, vol. 20, no 9, p. 3532-3535.

### -O-

- [Ogasawara 2006] OGASAWARA, Toshio, ISHIDA, Yuichi, ISHIKAWA, Takashi, et al. Helium gas permeability of montmorillonite/epoxy nanocomposites. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2006, vol. 37, no 12, p. 2236-2240.

### -P-

- [P. M. Ajayan 1993] Ajayan, P. M., Lambert, J. M., Bernier, P., et al. Growth morphologies during cobalt-catalyzed single-shell carbon nanotube synthesis. Chemical Physics Letters, 1993, vol. 215, no 5, p. 509-517.
- [P. Potschke et al.2003] PÖTSCHKE, Petra, BHATTACHARYYA, Arup R., JANKE, Andreas, et al. Melt mixing of polycarbonate/multi-wall carbon nanotube composites. Composite Interfaces, 2003, vol. 10, no 4-5, p. 389-404.
- [Penu 2008] Penu, Christian. Nanocomposites à matrice polyamide 6 ou polystyrène et à renforts de nanotubes de carbone: du procédé de synthèse aux phénomènes de percolation. 2008. Thèse de doctorat. Institut National Polytechnique de Lorraine.
- [PHANI 1987] Phani, Kalyan Kumar et Niyogi, S. K. Young's modulus of porous brittle solids. Journal of materials science, 1987, vol. 22, no 1, p. 257-263.
- [Payvar, 1987] Payvar, Parviz. Mass transfer-controlled bubble growth during rapid decompression of a liquid. International journal of heat and mass transfer, 1987, vol. 30, no 4, p. 699-706.

### -R-

- [Ricaud 2008] Ricaud, Myriam, Lafon, Dominique, et ROOS, Frédérique. Les nanotubes de carbone: quels risques, quelle prévention?. Hygiène et sécurité du travail (Paris), 2008, no 210, p. 43-57.
- [Rakrak et al.2016] Rakrak, Kaddour, Zidour, Mohamed, Heireche, Houari, et al. Free vibration analysis of chiral double-walled carbon nanotube using non-local elasticity theory. Advances in nano research, 2016, vol. 4, no 1, p. 031.
- [Rinzler 1995] Rinzler, A. G., Hafner, J. H., Nikolaev, P., et al. Unraveling nanotubes: field emission from an atomic wire. Science, 1995, vol. 269, no 5230, p. 1550-1553.
- [Ren 1998] REN, Z. F., HUANG, Z. P., XU, J. W., et al. Synthesis of large arrays of well-aligned carbon nanotubes on glass. Science, 1998, vol. 282, no 5391, p. 1105-1107.
- [Rols 2008] Rols, Stéphane, Cambedouzou, Jean, CHORRO, M., et al. How confinement affects the dynamics of C 60 in carbon nanopeapods. Physical review letters, 2008, vol. 101, no 6, p. 065507.

- [Roussel 2012] ROUSSEL, Frédérick, BRUN, Jean-François, ALLART, Alexandre, et al. Horizontally-aligned carbon nanotubes arrays and their interactions with liquid crystal molecules: Physical characteristics and display applications. *AIP Advances*, 2012, vol. 2, no 1, p. 012110.
- [Rinzler 1998] RINZLER, A. G., LIU, Jie, DAI, H., et al. Large-scale purification of single-wall carbon nanotubes: Process, product, and characterization. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 1998, vol. 67, no 1.
- [R. Sanderson 1976] Sanderson, R. J., Paul, G. W., Vatter, A. E., et al. Morphological and physical basis for lung surfactant action. *Respiration Physiology*, 1976, vol. 27, no 3, p. 379-392.
- [Ruoff 1995] Ruoff, Rodney S. et Lorents, Donald C. Mechanical and thermal properties of carbon nanotubes. *carbon*, 1995, vol. 33, no 7, p. 925-930.
- [O. Regev et al 2012] Peretz, Sivan et Regev, Oren. Carbon nanotubes as nanocarriers in medicine. *Current Opinion in colloid & interface science*, 2012, vol. 17, no 6, p. 360-368.

### -S-

- [Stevens 2000] Stevens, Ramsey MD, Frederick, Neil A., Smith, Bettye L., et al. Carbon nanotubes as probes for atomic force microscopy. *Nanotechnology*, 2000, vol. 11, no 1, p. 1.
- [Suenaga 2007] Suenaga, Kazu, Wakabayashi, Hideaki, Koshino, Masanori, et al. Imaging active topological defects in carbon nanotubes. *Nature nanotechnology*, 2007, vol. 2, no 6, p. 358-360.
- [S.RIZK 2009] Rizk, Sandra. Elaboration et caractérisation de nanostructures carbonées par procédé CVD assisté par plasma microonde. 2009. Thèse de doctorat. Université Henri Poincaré-Nancy 1.
- [S. Berber 2000] Berber, Savas, Kwon, Young-Kyun, et Tománek, David. Electronic and structural properties of carbon nanohorns. *Physical Review B*, 2000, vol. 62, no 4, p. R2291.
- [S. C. Tsang 1994] Tsang, S. C., Chen, Y. K., Harris, P. J. F., et al. A simple chemical method of opening and filling carbon nanotubes. *Nature*, 1994, vol. 372, no 6502, p. 159-162.
- [Smith 1998] Smith, Brian W., Monthieux, Marc, et LUZZI, David E. Encapsulated C60 in carbon nanotubes. *Nature*, 1998, vol. 396, no 6709, p. 323-324.
- [Saito 1992] Saito, S., Oshiyama, A., Miyamoto, Y., et al. Electronic structure of fullerenes and fullerides: artificial atoms and their solids. *Nanotechnology*, 1992, vol. 3, no 4, p. 167.
- [A. Sargsyan et al 2007] Sargsyan, Albert, Tonoyan, Anahit, Davtyan, Sevan, et al. Rigid Amorphous Fraction in Polymer Nano-Composites. *NATAS Notes*, 2007, vol. 39, no 4, p. 6.
- [Y.P. SUN, et al 2002] SUN, Ya-Ping, FU, Kefu, LIN, Yi, et al. Functionalized carbon nanotubes: properties and applications. *Accounts of chemical research*, 2002, vol. 35, no 12, p. 1096-1104.
- [J. SUN et al 2003] Sun, Joseph C. et Bevan, Michael J. Defective CD8 T cell memory following acute infection without CD4 T cell help. *Science*, 2003, vol. 300, no 5617, p. 339-342.
- [Sawa 2010 ] Ihab EL SAWI, Dispersion de nanotubes de carbone et intégration de la fonction de conductivité électrique dans les matériaux composites structuraux, l'Université Toulouse III - Paul Sabatier, 2010.
- [Schartel 2005] B. Schartel, P. Pötschke, U. Knoll, M. Abdel-Goad, *European Polymer Journal*, 2005, 41, 1061-1070.
- [Sébastien 2008] P. Sébastien, étude de potentialité des nanotubes de carbone dans le domaine hyperfréquence: Application à l'élaboration de matériaux nano-composites et contribution à l'aminaturisation de composants électromécaniques (NEMS), l'Université toulouse III, thèse de doctorat, (2008).
- [Shen 2001] H.S. Shen, *Int. J. Solids Struct.* 43 (2001) 1259.
- [Shi 1999] Z. Shi, Y. Lian, F. Liao, X. Zhou, Z. Gu, Y. Zhang, S. Iijima, Purification of single-wall carbon nanotubes, *Solid State Communications*, (1999), 112, 35-37.
- [Shih 1993] Y. S. Shih, B. T. Blotter, Non-linear vibration analysis of arbitrarily laminated thin rectangular plates on elastic foundations. *Journal of Sound and Vibration* 167(1993), 433-459.
- [Shintani 2003] K. Shintani, T. Narita. Atomistic study of strain dependence of Poisson's ratio of single-walled carbon nanotubes. *Surf Sci* 2003;532-535:862-8.

### -T-

- [Thess 1996] Thess, Andreas, Lee, Roland, Nikolaev, Pavel, et al. Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes. *science*, 1996, vol. 273, no 5274, p. 483-487.
- [Tans 1997] Tans, Sander J., Verschueren, Alwin RM, et Dekker, Cees. Room-temperature transistor based on a single carbon nanotube. *Nature*, 1998, vol. 393, no 6680, p. 49-52.
- [A. Tessema et al 2017] Tessema, Addis, Zhao, Dan, Moll, Joseph, et al. Effect of filler loading, geometry, dispersion and temperature on thermal conductivity of polymer nanocomposites. *Polymer Testing*, 2017, vol. 57, p. 101-106.

### -V-

[Vigolo 2002] VIGOLO, Brigitte, POULIN, Philippe, LUCAS, Marcel, et al. Improved structure and properties of single-wall carbon nanotube spun fibers. *Applied Physics Letters*, 2002, vol. 81, no 7, p. 1210-1212.

[B. Vigolo et al 2000] VIGOLO, Brigitte et HÉROLD, Claire. Processing carbon nanotubes. In : *Carbon Nanotubes-Synthesis, Characterization, Applications*. IntechOpen, 2011.

### -W-

[Wattanasakulpong et al. 2015] Wattanasakulpong, Nuttawit et Chaikittiratana, Arisara. Flexural vibration of imperfect functionally graded beams based on Timoshenko beam theory: Chebyshev collocation method. *Meccanica*, 2015, vol. 50, no 5, p. 1331-1342.

[W. Kang 2005] KANG, W. P., DAVIDSON, J. L., WISITSORA-AT, A., et al. Diamond and carbon-derived vacuum micro-and nano-electronic devices. *Diamond and related materials*, 2005, vol. 14, no 3-7, p. 685-691.

[WANG et al 1998] J. W. G. Wildöer, L. C. Venema, A. G. Rinzler, R. E. Smalley, C. Dekker, Electronic structure of atomically resolved carbon nanotubes *Nature (London)*, 391, 59-61 (1998).

[WANG et al 2002] WANG, Yao, WEI, Fei, LUO, Guohua, et al. The large-scale production of carbon nanotubes in a nano-agglomerate fluidized-bed reactor. *Chemical Physics Letters*, 2002, vol. 364, no 5-6, p. 568-572.

[W.K. WONG, et al 2003] WONG, Wai-Kin, LIM, Soon-Huat, et THONG, John TL. In situ observation of localized metallic nanocrystal growth on carbon nanotube templates in a scanning electron microscope. *Nanotechnology*, 2006, vol. 17, no 9, p. 2373.

[WADE 2015] WADE, Aidan, LOVERA, Pierre, O'CARROLL, Deirdre, et al. Luminescent optical detection of volatile electron deficient compounds by conjugated polymer nanofibers. *Analytical chemistry*, 2015, vol. 87, no 8, p. 4421-4428.

[Whitney 1973] whitney, david earle. the effects of temperature, light intensity, and day length upon growth and the release of newly assimilated carbon during photosynthesis in the marine alga, *dunaliella tertiolecta* (butcher). university of delaware, 1973.

### -X-

[XU et al 2005] XU, Xi-Jin, FEI, Guang-Tao, YU, Wen-Hui, et al. Preparation and formation mechanism of ZnS semiconductor nanowires made by the electrochemical deposition method. *Nanotechnology*, 2005, vol. 17, no 2, p. 426.

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

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

[Xu 2001] J. M. Xu, Highly ordered carbon nanotubes arrays and IR detection, *Infrared Physics & Technology*, (2001), 42, 485-491.

### -Y-

[Y. K. Chen 1997] CHEN, TSANG, Shik Chi, GUO, Zijian, , Yao Kuan, et al. Immobilization of platinated and iodinated oligonucleotides on carbon nanotubes. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 1997, vol. 36, no 20, p. 2198-2200.

[J. Sloan 1998] SLOAN, KISELEV, N. A., J., ZAKHAROV, D. N., et al. Carbon nanotubes from polyethylene precursors: structure and structural changes caused by thermal and chemical treatment revealed by HREM. *Carbon*, 1998, vol. 36, no 7-8, p. 1149-1157.

[A. Chu 1996] CHU, Andrew, COOK, Jessica, HEESOM, Rufus JR, et al. Filling of carbon nanotubes with silver, gold, and gold chloride. *Chemistry of Materials*, 1996, vol. 8, no 12, p. 2751-2754.

[Y. Jin 2003] JIN, Y. et YUAN, F. G. Simulation of elastic properties of single-walled carbon nanotubes. *Composites Science and Technology*, 2003, vol. 63, no 11, p. 1507-1515.

[Yudaska M 2000] YUDASAKA, Masako, IJIMA, Sumio, et CRESPI, Vincent H. Single-wall carbon nanohorns and nanocones. In : *Carbon nanotubes*. Springer, Berlin, Heidelberg, 2007. p. 605-629.

[Y. LEDRU 2009] LEDRU, Yohann. Etude de la porosité dans les matériaux composites stratifiés aéronautiques. 2009. Thèse de doctorat.

[M. Yu 2000] YU, Min-Feng, YAKOBSON, Boris I., et RUOFF, Rodney S. Controlled sliding and pullout of nested shells in individual multiwalled carbon nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2000, vol. 104, no 37, p. 8764-8767.

### -Z-

[M. Zhang 2005] Zhang, Mingfu et Müller, Axel HE. Cylindrical polymer brushes. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2005, vol. 43, no 16, p. 3461-3481.

[Zidour 2012] ZIDOUR, Mohamed, BENRAHOU, Kouider Halim, SEMMAH, Abdelwahed, et al. The thermal effect on vibration of zigzag single walled carbon nanotubes using nonlocal Timoshenko beam theory. *Computational materials science*, 2012, vol. 51, no 1, p. 252-260.

[Zhu et al 2012] ZHU, Lei et WANG, Qing. Novel ferroelectric polymers for high energy density and low loss dielectrics. *Macromolecules*, 2012, vol. 45, no 7, p. 2937-2954.

- [Zenkeur 2020] Zenkeur, Ashraf M. et EL-Shahrany, Hela D. Hygrothermal effect on vibration of magnetostrictive viscoelastic sandwich plates supported by Pasternak's foundations. *Thin-Walled Structures*, 2020, vol. 157, p. 107007.
- [Zhang 2004] M. Zhang, K.R. Atkinson, R.H. Baughman, Multifunctional Carbon Nanotube Yarns by Downsizing an Ancient Technology, *Science* 306 (2004) 1358.
- [Zhang 2005] Y. Zhang, Y. W. Tan, H. L. Stormer, P. Kim, *Nature*, 438 201 (2005).
- [Zhang 2005] Zhang Y Q, Liu G R, Xie X Y, *Phys Rev*, 71 (2005) 195404-1-195404-7.
- [Zhang 2006] Q. Zhang, S. Rastogi, D. Chen, D. Lippits, P.J. Lemstra, *Carbon*, 2006, 44, 778-785
- [Y. Zare 2016] ZARE, Yasser. Study of nanoparticles aggregation/agglomeration in polymer particulate nanocomposites by mechanical properties. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2016, vol. 84, p. 158-164.
- [Y. Zare et al 2017] Zare, Yasser, Fasihi, Mohammad, et RHEE, Kyong Yop. Efficiency of stress transfer between polymer matrix and nanoplatelets in clay/polymer nanocomposites. *Applied Clay Science*, 2017, vol. 143, p. 265-272.
- [Y. Zare 2015] ZARE, Yasser. Effects of interphase on tensile strength of polymer/CNT nanocomposites by Kelly–Tyson theory. *Mechanics of Materials*, 2015, vol. 85, p. 1-6.
- [Zečević 2013 ] Zecevic, Jovana, Van der eerden, Ad MJ, Friedrich, Heiner, et al. Heterogeneities of the nanostructure of platinum/zeolite Y catalysts revealed by electron tomography. *ACS nano*, 2013, vol. 7, no 4, p. 3698-3705.
- [Zhan 2002] Zhan-chun Tu, Zhong-can Ou-Yang, *Physical review B*, volume 65, 233407, June 2002.
- [Zhao 2003] Zhao Y, Ma C C, Chen G and Jiang Q 2003 *Phys. Rev. Lett.* 91 175.