

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Ibn Khaldoun –Tiaret-



Faculté des Sciences Appliquées

Département de Génie Civil

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

Spécialité : Génie Civil

Option : ouvrage d'art et infrastructure

Présenté par :

Laala Halima

Kortali Ilhem

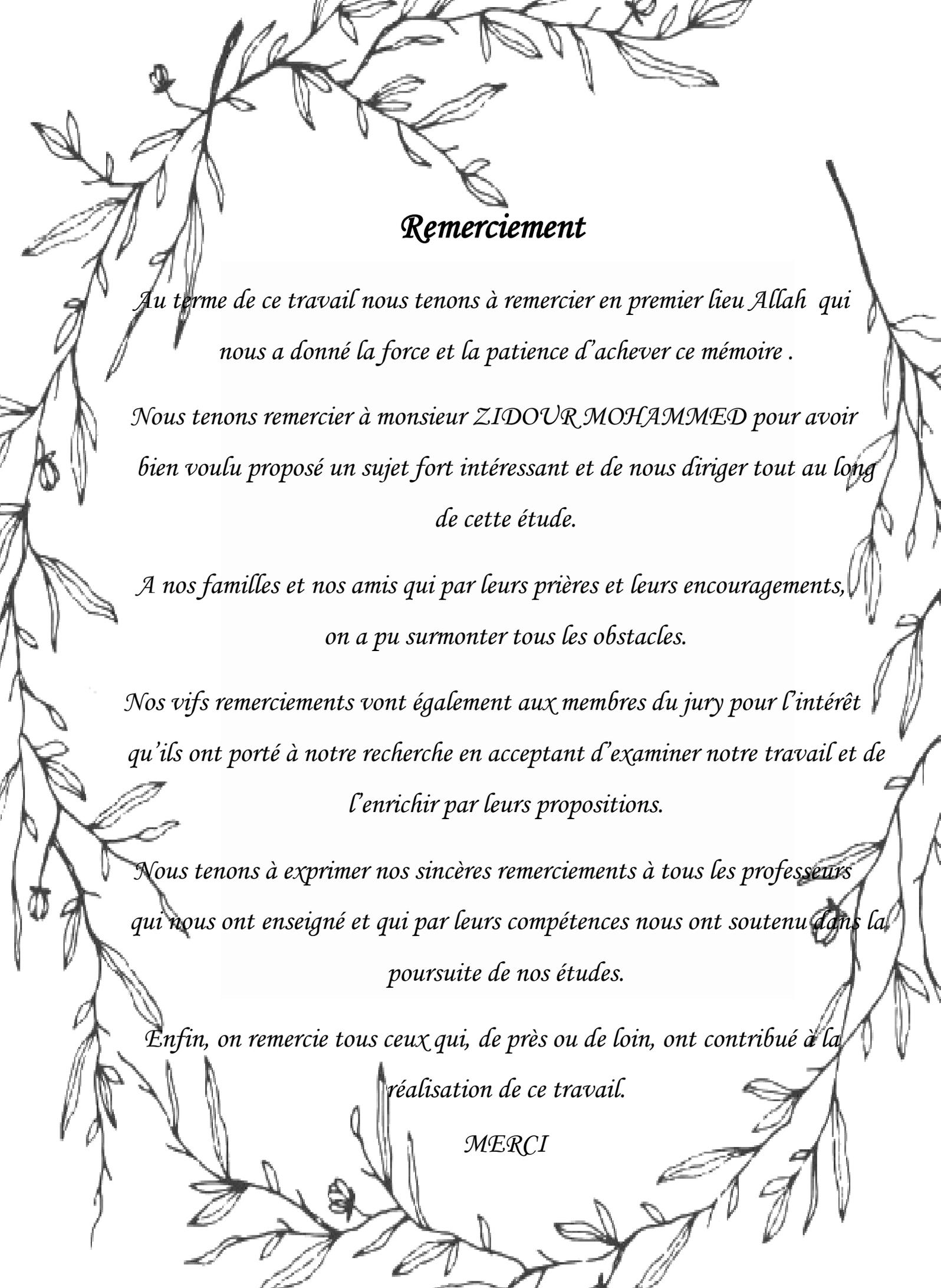
Sujet du mémoire

**Analyse de la charge critique de flambement d'un nanotube
de carbone monocouche type zigzag situé dans un milieu
élastique**

Soutenu publiquement le 07/06/2017 devant le jury composé de :

Mr : A.SAOULA	Président
Mr : M.ZIDOUR	Rapporteur
Mr: T.BENSATALAH	Examineur
Mr: T.D.HASSAINE	Examineur
Mr : A.RARAH	Examineur

Promotion 2016/2017



Remerciement

Au terme de ce travail nous tenons à remercier en premier lieu Allah qui nous a donné la force et la patience d'achever ce mémoire .

Nous tenons remercier à monsieur ZIDOUR MOHAMMED pour avoir bien voulu proposé un sujet fort intéressant et de nous diriger tout au long de cette étude.

A nos familles et nos amis qui par leurs prières et leurs encouragements, on a pu surmonter tous les obstacles.

Nos vifs remerciements vont également aux membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à notre recherche en acceptant d'examiner notre travail et de l'enrichir par leurs propositions.

Nous tenons à exprimer nos sincères remerciements à tous les professeurs qui nous ont enseigné et qui par leurs compétences nous ont soutenu dans la poursuite de nos études.

Enfin, on remercie tous ceux qui, de près ou de loin, ont contribué à la réalisation de ce travail.

MERCI

Dédicaces

A mes très chers parents qui m'ont guidé durant les moments les plus pénibles de ce long chemin, ma mère qui a été à mes côtés et ma soutenu durant toute ma vie, et mon père qui a sacrifié toute sa vie afin de me voir devenir ce que je suis, merci mes parents.

A ma princesse Rania

A mes très chers frères : Karime, Nouredine

A mes très chères sœurs: Rabiaa, Imen.M, Imen.R

A toute ma famille sans exception

A mes amis intimes : Amine, Sidali, Walid, Nasro

A monsieur YOUNI Radouan

A tous mes amis (es) : jimmy, Messaouda, Fatima, Hafidh, Bachir, Wafae,

Aicha, Abdelmalek, Khaled

A celui qui ma collaboré dans la réalisation de ce mémoire, à toi

ILHEM

A toutes personnes qui m'a aider à poursuivre mes études

A toute ma promotion de Génie Civil 2016/2017

Enfin à tous ceux qui nous sont très chers.

LAALA _Halima

Dédicaces

A mes très chers parents qui m'ont guidé durant les moments les plus pénibles de ce long chemin.

A mon petit frère

A mes grands-pères

A la famille : Kortali, Derkaoui

A mes tantes : Torkia, Bahdja, Mina, Nadia

A mes chères cousines : Bouchra, Maroi, Layla, Nadia

A mes très chères amies : Khadra.M, Khadra.S, Messaouda, Wafae,

Aicha

A celui qui m'a collaboré dans la réalisation de ce mémoire, à toi

Halima

A toutes personnes qui ma aider à poursuivre mes études

A toute ma promotion de Génie Civil 2016/2017

Enfin à tous ceux qui nous sont très chers.

KORTALI_Ilfhem

Résumé

Les charges critique de flambement d'un nanotube de carbone mono paroi de type zigzag (SWCNT, zigzag) sont étudiées, en tenant compte à la fois de la chiralité et de l'effet d'échelle. Sur la base de la théorie d'élasticité non locale et le modèle de poutre de Timoshenko, les équations régissant sont dérivées et les charges critiques de flambement sont obtenues.

L'influence de la chiralité du nanotube, l'effet nonlocal (e_0a), le paramètre du module Winkler (k_{win}), le rapport (L/d) et le nombre de mode (N) sur la charge critique de flambement sont analysés et discutés.

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

Mots clés: flambement; Timoshenko; chiralité; nanotube mono couche; Zigzag ; Winkler.

ملخص

يتم دراسة خصائص الحمل الحرج للانبعاج (الانحناء) لنانو أنابيب الكربون أحادية الطبقة متعرجة (SWCNTs) مع الأخذ بالاعتبار كل من شيراليتي (Chiralité) و تأثير السلم على أساس نموذج غير محلي لجيزان تيموشينكو، يتم اشتقاق معادلات التوازن و ويتم الحصول على الحمل الحرج للانبعاج

تأثير هيكل النانوتيب معامل خطي الغير محلي معامل وينكلر معامل (الطول/القطر) وعدد الموجات على الحمل الحرج للانبعاج قد تم تحليلها و دراستها.

هذا البحث يعتبر مهم من أجل تطبيق واستعمال النانوتيب نوع زيقراق.

كلمات مفتاحية: انبعاج، نانوتيب أحادي الطبقة، زيقراق ، تيموشينكو، شيراليتي، وينكلر.

Abstract

The critical buckling loads of a zigzag single-walled carbon nanotube (SWCNT) with both chirality and small scale effects are studied. Based on the nonlocal continuum theory and the Timoshenko beam model, the governing equations are derived and the critical buckling loads are obtained.

Influence of non-local small-scale coefficient (e_0a), the Winkler parameter (k_{win}), the mode number (N), the chirality of carbon nanotube and aspect ratio (L/d) on non-local critical buckling loads of the (DWCNTs) are studied and discussed.

These findings are important for the application and the use of zigzag carbon nanotube.

Key-words: Buckling, Timoshenko, chirality, Zigzag, single walled nanotubes; winkler.

Sommaire :

Résumé.....	I
Liste des figures	VII
Liste des tableaux.....	IX
Liste des abréviations.....	X
Liste des notations.....	XI
Introduction générale.....	-1-
Chapitre I : Généralités sur les nanotubes de carbone :	
I.1. Introduction	-3-
I.2. Carbone	-4-
I.3 Les formes traditionnelles du carbone	-5-
I.3.1 Le graphite.....	-5-
I.3.2Le diamant	-6-
I.3.3 Carbones "mal organisés"	-8-
I.4Les nouvelles formes du carbone	-8-
I.4.1Fullerènes	-8-
I.4.2 Du C 60 aux nanotubes monocouches	-9-
I.4.3 Les nanotubes de carbone monofeuillet	-13-
I.4.4 Les nanotubes de carbone multifeuillets	-14-
I.5 Méthodes de synthèse	-15-
I.5.1 Synthèse par arc électrique	-15-
I.5.2 Méthode d'ablation laser	-16-
I.5.3 Synthèse par dépôt chimique catalytique en phase vapeur (CVD)	-18-
I.6 Méthodes de purification	-20-
I.6.1 La microfiltration directe	-22-
I.6.2 La chromatographie d'exclusion stérique	-23-
I.6.3 La purification des nanotubes HiPco.....	-24-
I.7 Propriétés et applications des nanotubes de carbone	-25-
I.7.1 Propriétés et applications mécaniques	-25-
I.7.2 Propriétés et applications thermiques	-26-
I.7.3 Propriétés optiques	-26-
I.7.4 Propriétés de capillarité	-27-
I.7.5 Propriétés électroniques	-27-
I.7.6 Propriétés de forme	-28-
I.8 Applications des nanotubes de carbone	-29-
I.8.1Pointes AFM.....	-29-

I.8.2 Fibres à base de (NTC).....	-30-
I.9 Toxicité des nanotubes de carbone.....	-30-
I.10 Conclusion	-32-

Chapitre II: Les nanocomposites (polymère-nanotubes de carbone) :

II.1 Introduction	-34-
II.2 Généralités sur la structure des polymères	-34-
II.3 Importance économique et principaux domaines d'utilisation.....	-37-
II.4 Classification des polymères	-37-
II .4.1 Selon leur nature chimique.....	-37-
II.4.2 Selon l'origine	-37-
II .4.3 Selon leur domaine d'application.....	-38-
II.4.4 Selon leur structure des chaînes.....	-38-
I.4.5. Selon leur comportement thermique.....	-40-
I.4.6 Selon les usages technologiques	-42-
I.4.7 Selon l'importance économique.....	-43-
II.5 Propriétés des polymères	-43-
II.5.1 Propriétés physiques des polymères	-43-
II.5.2 Propriétés thermiques	-44-
II.6 Structures moléculaire des polymères	-44-
II.7 Les nanocomposites.....	-45-
II.8 Classification des nanocomposites.....	-45-
II.8.1 Classification suivant la nature de la matrice	-45-
II.8.2 Classification suivant la forme de nanocharge.....	-48-
II.9 Propriétés des nano composites	-48-
II.9.1 Les propriétés thermiques	-48-
II.9.2 Propriétés électriques	-48-
II.9.3 Propriétés barrière.....	-49-
II.9.4 Propriétés mécaniques.....	-49-
II.10 Elaboration des nano composites à matrice polymère	-49-
II.11 Dispersion des renforts.....	-50-
II.11.1 Utilisation des ultrasons.....	-50-
II.11.2 Dispersion mécanique par tri cylindre.....	-51-
II.12 Conclusion	-52-

Chapitre III : la charge critique de flambement d'un nanotube de carbone type zigzag

III.1 Introduction	-53-
III.2 Les nanotubes de carbone mono-paroi (SWCNTs).....	-53-
III.3 Modèle de Timoshenko	-55-
III.4 L'équation non local du modèle Timoshenko	-56-

III.5 Calcul de la charge critique de flambement (P)	-58-
III.6 Résultats et discussions	-58-
III.7 conclusion.....	-64-

**Chapitre IV : la charge critique de flambement d'un nanotube de carbone
type zigzag situé dans un milieu élastique**

IV.1 Introduction	-65-
IV.2 Le modèle Winkler.....	-65-
IV.3 Le modèle non local de la poutre Timoshenko.....	-66-
IV.4 Calcul de la charge critique de flambement (P)	-68-
IV.5 : Résultats et discussions.....	-69-
IV.6 Conclusion	-73-

Conclusion général.....	-74-
Références bibliographiques.....	-

Liste des figures

Figure I.1 : le carbone	-4-
Figure I.2 : a) Formes allotropiques du graphite, b) Graphite : empilement de feuillets de graphène.....	-5-
Figure I.3 : Structure du graphite.....	-6-
Figure I.4 : Formes allotropiques du diamant	-6-
Figure I.5: a) un diamant. b) Structure du diamant.....	-7-
Figure I.6 : Formes allotropiques du Carbone "mal organisés"	-8-
Figure I.7: Structure du C60.....	-9-
Figure I.8: Du C60 au C80	-9-
Figure I.9 : Image MET de l'extrémité d'un nanotube multicouche.....	-11-
Figure I.10: a) Un nanotube monocouche fermé par deux demi-fullerènes, b) : nanotubes mono feuillets.....	-13-
Figure I.11. Repliement d'un feuillet graphène, translation d'un bord parallèlement à l'axe du nanotube, puis raccordement de manière à former un nanotube chiral. Cette chiralité provient de son caractère hélicoïde.....	-14-
Figure I.12. Structures possibles des MWNT. a) croissance (1100 °C) après recuit (3000°C).....	-14-
Figure I.13: Schéma d'un réacteur de synthèse de nanotubes de carbone par la méthode de l'arc électrique.....	-16-
Figure I.14 : Schéma de l'appareillage d'ablation laser.....	-17-
Figure I.15 : Schéma d'un réacteur CVD pour la croissance des (NTC).....	-19-
Figure I.16 : Schéma de la cellule de microfiltration sous pression.....	-23-
Figure I.17: a) Fe encapsulé dans un MWNT, b) C82 encapsulé dans un (SWNT).....	-27-
Figure I.18 : Propriétés électroniques des nanotubes de carbone monocouche en fonction de leurs Indices de chiralité (n, m).....	-28-
Figure II.1 : exemple de la chaîne carbonée.....	-35-
Figure II.2 : Représentation de la chaîne d'un polymère linéaire.....	-39-
Figure II.3: Représentation schématique d'un polymère bidimensionnel : le carbone graphite.	-39-
Figure II. 4 : Représentation schématique d'un polymère Tridimensionnel.....	-40-

Figure II. 5 : Représentation schématique d'un polymère thermoplastique.....	-41-
Figure II. 6 : a)Tri cylindre Exact 80E.b) Schéma du circuit d'un fluide dispersé par tri cylindre.....	-51-
Figure III.1 : Repliement d'un feuillet graphène et raccordement de manière à former un nanotube zigzag.....	-54-
Figure III.2 : Structure d'un plan de graphène en deux dimensions. Le réseau hexagonal est décrit à partir des deux vecteurs de base \vec{a}_1 et \vec{a}_2	-54-
Figure III. 3 : la charge critique de flambement en fonction du nombre de mode (N) d'un NTC monocouche type zigzag, pour différents valeur de (e_0a).....	-59-
Figure III.4 : la charge critique de flambement en fonction du nombre de mode (N) d'un NTC monocouche type zigzag, pour différents valeurs de nombre de maille (n).....	-60-
Figure III.5 : l'effet du rapport L/d et la chiralité de NTC monocouche type zigzag, pour différents valeurs de la longueur (n) sur la charge critique de flambement.....	-61-
Figure III.6 : la charge critique de flambement en fonction du nombre de maille(n) d'un NTC monocouche type zigzag, pour différents valeurs de (e_0a), (N=1, L/d=10).....	-62-
Figure IV.1. Modèle de Winkler.....	-66-
Figure IV. 2 : la charge critique de flambement d'un nanotube de carbone mono-paroi en fonction du paramètre du module Winkler pour différente chiralité, pour différents valeur de (n). Ou $e_0a=2nm$, N=1 et (L/d=10).....	-69-
Figure IV.3 : la charge critique de flambement en fonction du nombre de maille (n) d'un NTC monocouche type zigzag, pour différents valeurs de (kw).....	-70-
Figure IV.4 : la charge critique de flambement en fonction du nombre de mode (N) d'un NTC monocouche type zigzag, pour différents valeur de (kw), ou $e_0a=2nm$, (L/d=10) et n=15.....	-71-

Liste des tableaux

Tableau I.1: Des résultats de la synthèse de nanotubes de carbone réalisé par CVD.....	-19-
Tableau I.2 : représentation des quelque propriété de carbone.....	-25-
Tableau I.3 : Les propriétés thermique de nanotube.....	-26-
Tableau II 1 : les types des polymères et leur utilisation.....	-36-
Tableau II.2 : les composites à matrice métallique.....	-46-
Tableau II.3 représente quelques exemples de valeurs de facteur de forme pour divers types de nano charges.....	-48-
Tableau III.1 : liste des valeurs de la charge critique de flambement non local pour différente chiralité.....	-63-
Tableau IV.1 : la charge critique de flambement en fonction de module Winkler (k_{win}) pour le (SWCNTs) type zigzag.....	-72-

Liste des abréviations

AFM :	Atomic Force Microscope Microscope à Force Atomique.
C-C :	La liaison carbone-carbone.
CNT :	Carbone Nanotube Nanotube de Carbone.
CVD :	Chemical Vapor Déposition
C60 :	Fullerène C60.
C80:	Fullerène C80.
C70:	Fullerène C70.
DWCNT:	Double-walled Carbon NanoTube.
HIPCO :	Décomposition de CO à haute pression.
MD :	La dynamique moléculaire
MEB :	Microscope Electronique à Balayage.
MET :	Microscope Electronique à Transmission.
MMCs :	Metal-matrix composi
NC :	matériau Nanocomposites.
NTC :	Carbone NanoTube.
PA:	Polyamide.
PC:	Polycarbonate.
PE :	Polyéthylène.
PVC :	Le polychlorure de vinyle
PS:	Le polystyrene.
SEC :	Single Euler Bernoulli beam.
STM :	Microscopie à effet tunnel.
SWCNT:	Single-Walled Carbon NanoTube
TD :	Matrices thermodurcissables.
TP :	Matrices thermoplastiques

Liste des notations

- A : La surface de la section du nanotube.
- \vec{a}_1, \vec{a}_2 : Les vecteurs de base du graphène.
- a : La longueur de la liaison carbone-carbone.
- d : Le diamètre du nanotube interne.
- E : Le module de Young.
- e_0 : Une constante appropriée à chaque matériel.
- (e_0a) : Le coefficient de petite échelle.
- $f(x)$: Une charge répartie appliqué par le milieu élastique.
- G : Le module de cisaillement.
- I : Moment d'inertie du nanotube interne.
- K_{win} : Le module d'élasticité du ressort.
- L : La longueur du nanotube de carbone.
- M : Le moment de flexion.
- (n, m) : Un couple de nombres entiers qui définit la structure.
- R : Le rayon du nanotube.
- t : L'épaisseur de la couche d'un nanotube.
- w : Le déplacement transversal.
- ψ : L'angle de rotation de la section d'une poutre.
- β : Facteur de correction du cisaillement
- τ : Contrainte tangentielle.
- L/d : Le rapport longueur/diamètre.

Liste des notations

θ : L'angle chiral.

σ_x : contrainte normal.

τ_{xz} : Contraint tangentielle.

σ_{ij} et ε_{ij} : Les tenseurs des contraintes et déformations.

\vec{ch} : Vecteur de chiralité.

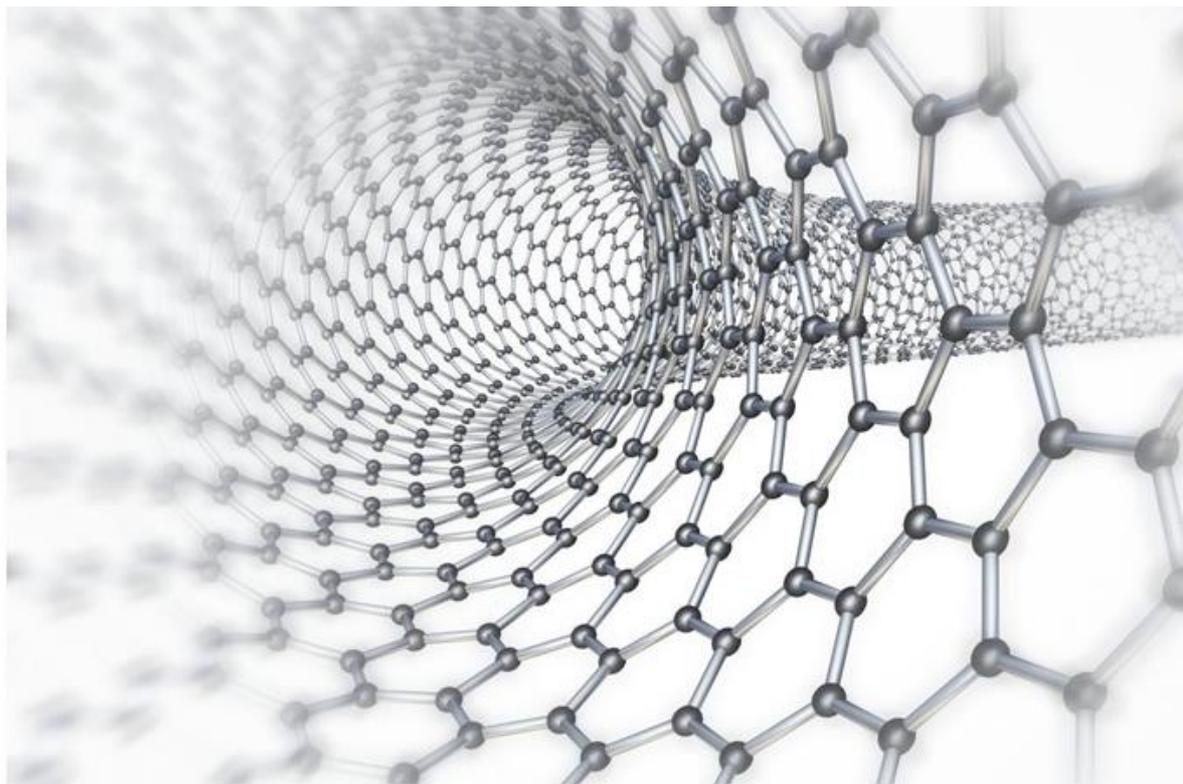
P : la charge critique de flambement.

n : le nombre de maille.

N : le nombre de mode.

T : L'effort tranchant.

\bar{w} : L'amplitude de déflexion du nanotube.



Introduction Général

Introduction générale

Le travail de recherche entrepris dans le cadre de ce mémoire se situe au centre de l'intérêt grandissant que portent les scientifiques aux nanotubes de carbone (NTCs). En effet, depuis leur découverte en 1991 par Iijima, les nanotubes de carbone ont pris une place très importante dans de nombreux domaines scientifiques (matériaux, électronique, chimie, biomédical, etc...). Grâce à leurs qualités et propriétés mécaniques, électroniques, thermique exceptionnelles, l'utilisation des nanotubes de carbone a été envisagé, pour des applications diverses.

Les nanotubes de carbone (NTCs) constituent l'une des classes de nanomatériaux les plus intensivement étudiées en raison de leur utilisation potentielle dans un certain nombre d'applications.

L'utilisation des nanotubes de carbone dans les matériaux permet d'obtenir des nouveaux composites (Nano-composites), dans lesquels les charges (NTC) sont organisées à l'échelle du nanomètre.

Ces composites présentent un grand intérêt dans différents domaines : renfort mécanique, application photovoltaïque, matériau conducteur,... Néanmoins, l'utilisation de NTC dans les composites à un problème majeur à savoir l'agglomération spontanée des NTC entre eux, ce qui limite leurs propriétés potentielles au sein du matériau.

Le but de ce travail est d'analyser le flambement d'un nanotube de carbone mono couche type zigzag (SWCNT), pour cela on a développé le modèle élastique nonlocal de la poutre Timoshenko sur la base de la théorie élastique nonlocal. De plus, on a développé le modèle élastique nonlocal de la poutre Timoshenko pour analyser le flambement d'un nanotube de carbone monocouche type zigzag (SWCNT) entourer par une matrice polymère (fondation de type Winkler).

Ce travail est Basé sur la théorie non local et le modèle de la poutre Timoshenko, les équations du modèle sont dérivées et les charges critiques de flambement sont obtenus, le coefficient à échelle réduite (e_0a) du nanotube de carbone, L'influence du rapport (L/d), le paramètre du module Winkler (k_{win}) et le nombre de mode (N) sont traités pour analyser la charge de flambement des nanotubes de carbone mono couche.

Ce travail est composé de quatre chapitres:

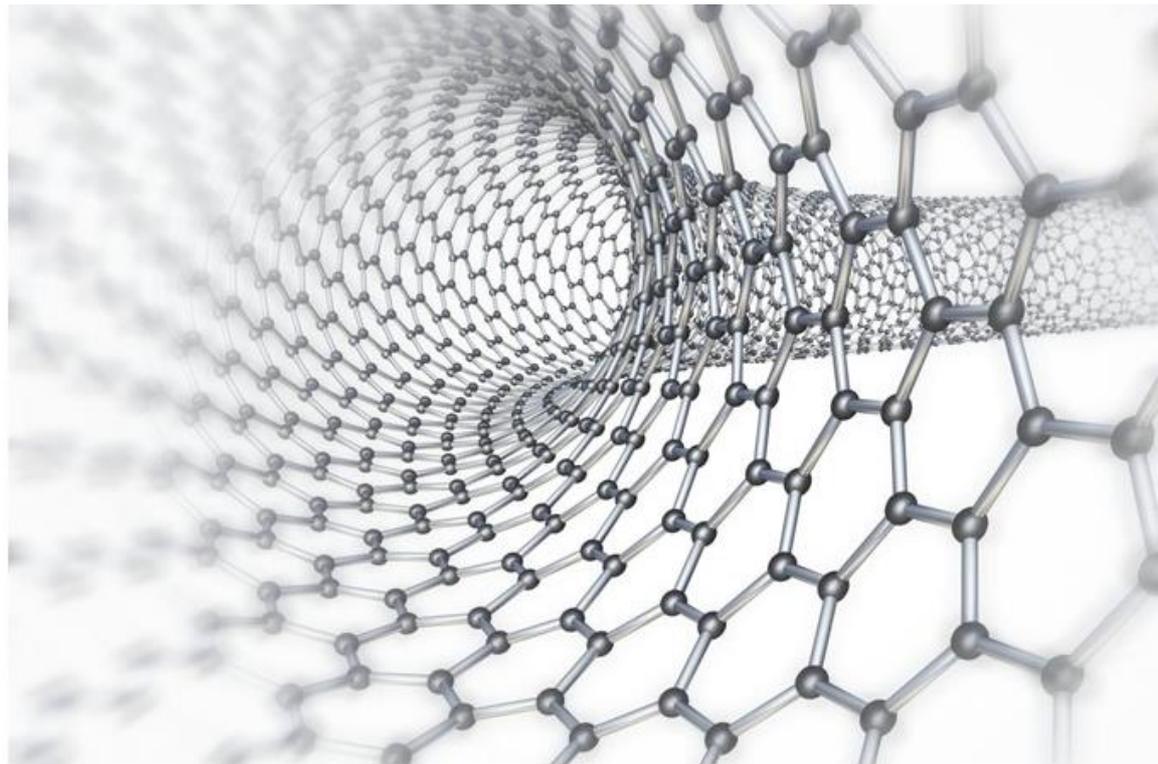
Le Premier chapitre, nous décrirons la structure des nanotubes de carbone en détaillant leurs propriétés mécaniques, électroniques et chimiques. De nombreuses applications seront ensuite présentées. Nous passerons en suite en revue les différentes techniques de synthèse des nanotubes de carbone.

Le Second chapitre, présentera une vue générale sur les nano-composites (nanotubes de carbone / matrice polymère). Leurs propriétés, leur utilisation, leur classification et les différentes techniques de mélange.

Le troisième chapitre, contient le développement du module élastique nonlocal de la poutre Timoshenko et l'effet de chiralité type zigzag sur la charge critique de flambement d'un nanotube de carbone monocouche.

Le Dernier chapitre, Nous présenterons le développement du modèle élastique non local de la poutre Timoshenko et l'effet du paramètre du module Winkler sur la charge critique de flambement des nanotubes de carbone mono couche situé dans une matrice polymère. Enfin nous interpréterons les résultats obtenus

Généralités sur les nanotubes de carbone



CHAPITRE : I

I.1. Introduction :

Les nanotubes de carbone ont été identifiés pour la première fois en 1991 par Sulio Iijima, alors qu'il observait par microscopie électronique à transmission à haute résolution le sous-produit, présent sous forme de suie, de fullerènes synthèses par la méthode dite de l'arc électrique. Dans cette suie, il a clairement mis en évidence la présence de tubes constitués uniquement de carbone graphitique, de quelque nanomètre de diamètre.

Plusieurs types de carbone filamenteux existent suivant leurs dimensions et l'arrangement des plans de graphène. Ils sont classiquement classés en deux grandes familles les nanotubes de carbone, mono-paroi (SWNTC) ou multi-parois (MWNTC). Des structures intermédiaires, comme les nanotubes de carbones multi-parois sont constituées d'au moins deux cylindres concentriques, parallèles à l'axe de croissance avec des interactions inter-tubes qui contribuent à stabiliser la structure globale.

Par ailleurs, les nanotubes de carbone mono-paroi peuvent aussi interagir entre eux par interaction, conduisant à des réseaux très structures à l'échelle nanoscopique. Ces réseaux, appelés fagots.

De par leur structure très simple et très stable, les nanotubes de carbone possèdent des propriétés physiques, mécaniques et électriques remarquables qui ont ouvert le champ à des applications nombreuses et prometteuses. Les NTC 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, de l'aéronautique, de l'automobile, de la défense, de la médecine, etc. La poudre de nanotubes présente également des applications potentielles multiples comme le stockage d'hydrogène et la fabrication de batteries pour les voitures électriques.

I.2. Carbone :

« Carbone » provient du latin carbone, qui signifie « charbon ». Sous forme de suie et de carbone déboisa, le carbone est connu depuis la Préhistoire. En 1772, Lavoisier démontra que le diamant est une forme de carbone. Il en sera de même pour le graphite en 1779 par Carl Wilhelm Scheele. C'est à nouveau Lavoisier qui répertoria le carbone comme un élément dans ses œuvres dès 1789.

Le carbone corps simple métalloïde de symbole C. il est le quatrième élément le plus abondant dans le système solaire et le sixième plus abondant dans l'univers, bien qu'il ne soit que dixième au niveau de l'abondance terrestre. Il existe dans la croûte terrestre à la teneur moyenne de 180 ppm [Butterworth Einmann.], la plupart du temps sous forme de composés, et dans l'atmosphère, sous forme de CO₂, CO et de méthane. Il y a trois isotopes: ¹²C (98,89 %), ¹³C (1,11 %) et des traces de ¹⁴C, lequel est formé à partir de ¹⁴N dans la haute atmosphère, du fait du bombardement de neutrons. [F. A. Cotton1998].

On peut distinguer trois formes allotropiques pour le carbone élémentaire : le graphite, le diamant et les fullerènes. [F. A. Cotton 1998] Sa structure électronique particulière (1s² 2s² 2p²), ses orbitales atomiques sont capables de s'hybrider avec d'autres atomes, de carbone ou des hétéroatomes, pour former des orbitales moléculaires de type (sp¹, sp² ou sp³), ce qui confère au carbone un caractère bi-, tri- ou tétravalent.

Il est donc possible de rencontrer des structures carbonées monodimensionnelles, bidimensionnelles ou tridimensionnelles.



Figure I.1 : le carbone.

I.3 Les formes traditionnelles du carbone :

Le carbone constitue l'un des atomes les plus répandus dans le monde du vivant puisqu'il est la base de la plupart des molécules biologiques (protéines, acides nucléiques, lipides, etc...). Cependant, le carbone existe également à l'état naturel sous d'autres formes cristallines ou moléculaires. Celles-ci sont appelées formes allotropiques et se divisent en deux catégories en fonction de leur provenance (naturelle ou synthétique).

A l'état naturel, deux formes cristallisées peuvent être rencontrées, le diamant et le graphite ainsi que des structures carbonées très désordonnées regroupées sous le nom de carbone désorganisé (mal organisés).

I.3.1 Le graphite :

Le graphite est un solide noir de structure hexagonale comme représenté sur la Figure I.2. Les plans, dits plans graphène, 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 graphène peuvent glisser les uns sur les autres. A l'intérieur d'un plan la longueur de la liaison C.C est de 1,415 Å. [J. E. Brady 1998].

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.

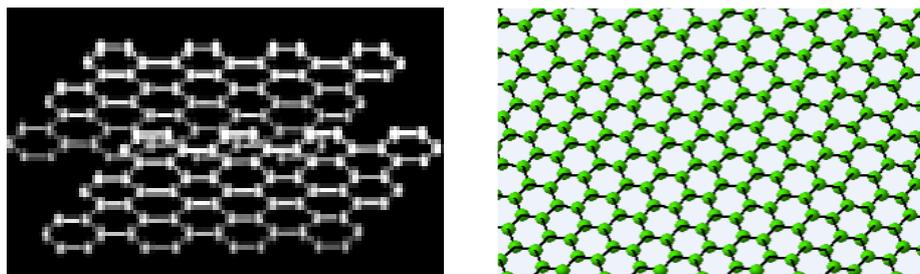


Figure I.2 : a)Formes allotropiques du graphite. b) Graphite : empilement de feuillets de graphène.

Le graphite est un bon conducteur. Tous les carbones sont hybrides sp^2 , autorisant ainsi une délocalisation des électrons 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 ca existe avec la forme hexagonale, que ce soit dans le graphite naturel ou synthétique. [American Scientist, 1997].

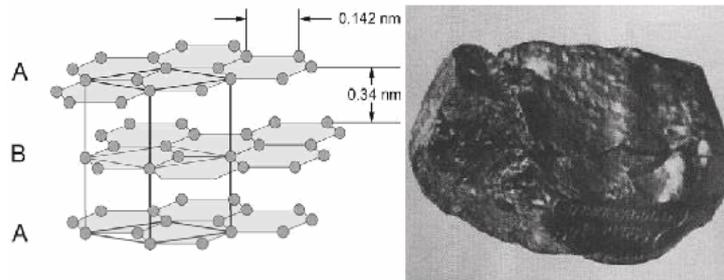


Figure I.3 : Structure du graphite.

I.3.2Le diamant :

Le diamant est la forme allotropique ne comportant que des carbones sp. Il consiste en des atomes liés comme indiqués sur la Figure I.5 Les liaisons C-C ont pour longueur 1,42 Å. Le diamant thermodynamiquement instable par rapport au graphite (la différence d'enthalpies libres est de 2,88 kJ.mo1), mais la transformation diamant graphité est extrêmement lente en conditions standards. Il y a principalement trois sortes de diamant : naturel, synthétique et fabriqué par CVD. Comme le graphite, le diamant possède également une autre forme cristalline métastable : il s'agit d'une forme hexagonale appelée long dualité. Notons que le diamant est beaucoup plus dense que le graphite (3,51 contre 2,22). [Iijima.Nature 1993].

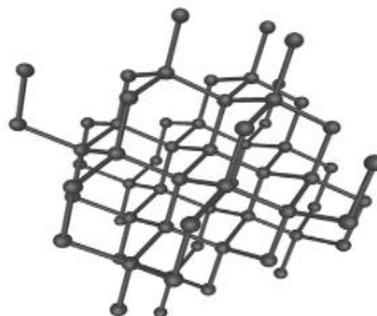


Figure I.4 : Formes allotropiques du diamant.

Le diamant est le matériau de dureté la plus élevée et a trouvé de nombreuses applications en tant qu'abrasif haute performance. Il possède la plus haute conductivité thermique connue

parmi les solides à température ambiante. C'est un excellent semi-conducteur lorsque son réseau est dopé avec de faibles quantités de lithium, bore, azote ou phosphore. Il a enfin un haut indice de réfraction et transmet la lumière depuis l'infrarouge lointain jusqu'à l'ultraviolet. [Saint-Auban 2010].

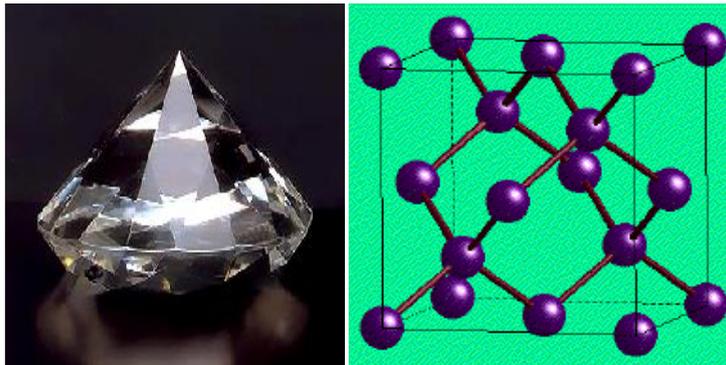


Figure I.5:a) un diamant. b) Structure du diamant.

I.3.3 Carbones "mal organisés":

Le carbone ne présente pas toujours une organisation cristalline. Des formes de carbone mal organisées peuvent exister. C'est notamment le cas du carbone amorphe.

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

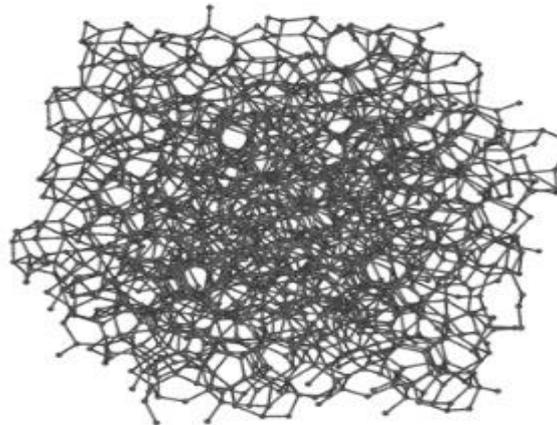


Figure I.6 : Formes allotropiques du Carbone "mal organisés".

I.4 Les nouvelles formes du carbone:

I.4.1 Fullerènes:

Considérons le graphite, phase thermodynamiquement stable du carbone : chacun de ses plans graphène possède un très grand nombre, disons une infinité, d'atomes de carbone. Si l'on réduit beaucoup ce nombre d'atomes, le nombre de liaisons pendantes sur les bords d'un plan graphène devient élevé : la structure doit alors « se refermer » sur elle-même. Si le nombre de carbones est inférieur à quelques centaines, les structures stables sont fermées : il s'agit des fullerènes. [Lanthanum complexes of spherical carbon shells].

En conséquence directe du théorème d'Euler, on peut calculer que 12 pentagones sont nécessaires pour donner la courbure permettant à la structure de se refermer sur elle-même. Avec 12 pentagones et 20 hexagones on forme le fameux C₆₀, ou Buckminster fullerène, du nom de Buckminster Fuller (architecte ayant conçu les dômes géodésiques, des structures spatiales offrant un grand volume, pour une résistance et une légèreté inégalées).

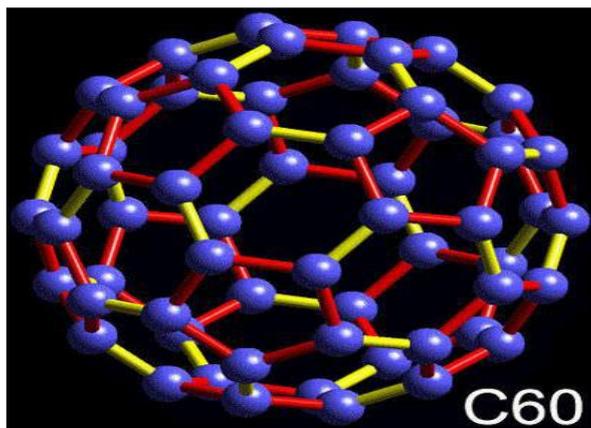


Figure I.7 : Structure du C₆₀.

Du fait de la délocalisation électronique des électrons π , les carbones sont tous chimiquement équivalents : un spectre RMN ¹³C du C₆₀ en solution ne comporte qu'un seul pic.

En coupant en deux parties égales le C₆₀ et en ajoutant des atomes de carbone avant de refermer la structure (Figure I.7), on peut construire le C₇₀ (25 hexagones, 12 pentagones) et le C₈₀ (30 hexagones, 12 pentagones).

En ajoutant encore des carbones, on arrive à un fullerène allongé avec plusieurs centaines à plusieurs millions d'hexagones et 12 pentagones : on obtient un nanotube de carbone monocouche. (Figure I.8) récapitule les différentes formes allotropiques du carbone abordées dans ce paragraphe.

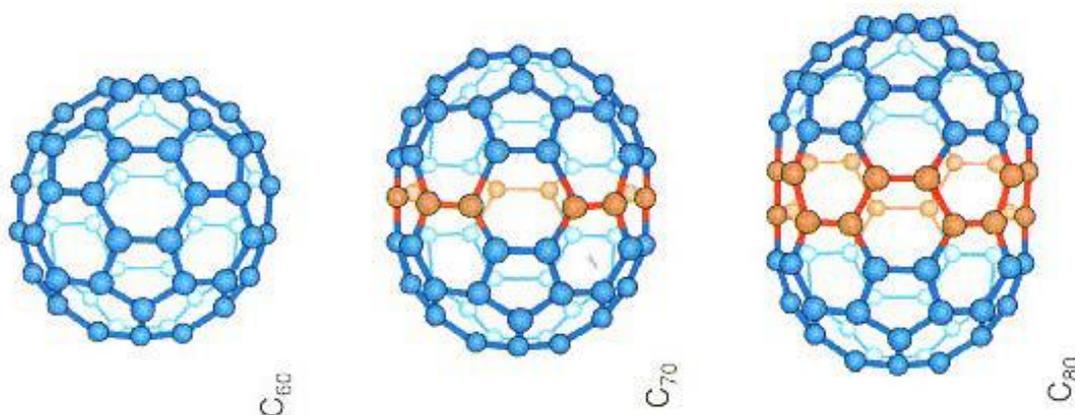


Figure I.8 : Du C₆₀ au C₈₀.

I.4.2 Du C 60 aux nanotubes monocouches :

L'histoire des fullerènes démarre avec la découverte du C60 à l'Université de Ric, publiée en 1985[Smalley, Nature, 1985,], et récompensée par le Prix Nobel de Chimie en 1996[web1]. Le C60 fut à l'origine produit par vaporisation laser d'une cible de graphite à basse pression. Un « nuage » de vapeurs de carbone se formait au-dessus de la cible. Une injection d'hélium entraînait ces vapeurs dans une tuyère jusqu'à des vitesses supersoniques. Puis le mélange des gaz était détendu et refroidi. C'est à ce moment que les molécules de C60 se formaient. Elles étaient ensuite ionisées par un faisceau d'électrons et accélérées jusqu'à un spectromètre de masse. Le pic dominant, à 720 u.m.a. était la seule preuve de la présence de C60.

Un pic considérablement plus faible, mais distinct, était observé à 840 u.m.a. et attribué à la présence de C70. Cette signature spectroscopique fut également découverte par une équipe d'Exon mais ils l'attribuèrent à une espèce poly âne. Peu de temps après, des considérations théoriques confirmaient l'existence de telles molécules sphériques constituées uniquement de carbone.

En outre, le groupe de Ric réalisa une expérience de vaporisation laser sur une cible de carbone dopée aLa. Un fort pic apparaissait dans le spectre à 859 u.m.a. Attribué à un atome de La encapsulé dans une cage de C60. Cela apportait une preuve supplémentaire de la nature sphérique du C60 et constituait le premier exemple de fullerène rempli.

En 1990 fut mise au point une méthode de synthèse de C60 en grosses quantités : il s'agissait d'une méthode d'arc électrique entre deux électrodes de carbone sous atmosphère inerte (100 torr). Le C60 et le C70 produits étaient isolés du carbone amorphe par sublimation. 13 Avec l'essor des méthodes de synthèse et de purification (chromatographie en phase liquide), il fut possible d'obtenir des données cristallographiques et spectroscopiques précises sur le C60. Bien qu'aucune application commerciale n'ait émergé des recherches sur le C60 et ses dérivés, il possède quelques propriétés intéressantes qui peuvent être potentiellement utiles. En 1991, un solide cristallin à base de C60 dopé, le K3C60, se révéla supraconducteur en dessous de 18 K. 14 Le C60 se révéla également subir une transition de phase vers le diamant à des pressions bien plus basses que le graphite [W. Krätschmer],

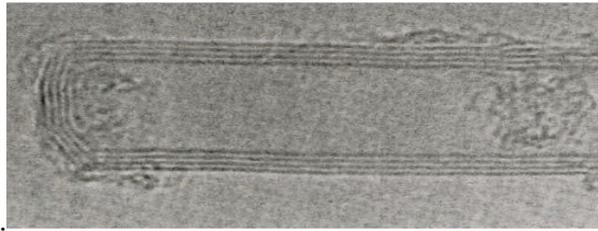


Figure I.9 : Image MET de l'extrémité d'un nanotube multicouche.

Les nanotubes de carbone furent découverts en 1991 par un microscopiste japonais de NEC, Sulio Iijima, dans des suies issues d'une synthèse de fullerènes par arc électrique. Des nanotubes multicouches (c'est-à-dire regroupant plusieurs parois cylindriques concentriques, (Figure I.9) furent alors observés par microscopie à transmission. L'année suivante, Thomas Ebbesen, un collègue d'Iijima chez NEC, mettait au point une méthode de synthèse de nanotubes multicouches en grandes quantités. 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.

Chez IBM. Ils étaient également synthétisés dans un réacteur à arc électrique sous atmosphère inerte (500 torr), mais le graphite était mélangé à un catalyseur métallique (Ni et Co). Lorsque le carbone gazeux se condensait, les nanoparticules de métal servaient de « Germes » à partir desquelles les nanotubes pouvaient Croître.

Il est à noter qu'aujourd'hui encore, les mécanismes de croissance des nanotubes sont relativement méconnus et demeurent un sujet d'étude de premier plan.

Un type de fullerène fut découvert avant le C60 et demeure peu étudié à l'heure actuelle : il s'agit des oignons de carbone, constitués de plusieurs couches de graphène empilées les unes sur les autres en une structure fermée .L'intérêt porté aux oignons, découverts dès 1980 par Iijima, se développa en 1992 21 lorsque D. Ugarte découvrit une technique de synthèse reproductible de ces nouvelles structures de carbone. La technique proposée par Ugarte, qui reste à ce jour la plus connue, consiste à irradier dans un MET des nanostructures de carbone qui se transforment progressivement en des objets nanométriques généralement décrits comme des arrangements de sphères de carbone concentriques séparées d'une distance de 3,4 Å. Les études portant sur leurs propriétés physiques sont assez peu nombreuses car les différents modes de synthèse (techniques de recuit, de dépôt CVD, implantation ionique) ne peuvent encore en produire que de très faibles quantités.

On peut jalonner la courte, mais déjà foisonnante.

Histoire des nanotubes de quelques publications, dont le choix bien entendu dépend du point de vue de chacun. Il s'agit ici des publications retenues par David Tománek sur sa page personnelle, auxquelles j'ai ajouté le Science du groupe de Riche en 1998 sur les fullerènes pipes :

1950 : Apparition des fibres de carbone (aéronautique...).

1962 : Graphite pyrolytique orienté (HOPG).

1991 : Nanotubes multi-feuillets (MWNTs).

1993 : Nanotubes mono-feuillets (SWNTs).

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

1996 – Synthèse de fagots de nanotubes monocouches par ablation laser. [Thèses 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. [Berbera 2000].

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

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

2001 – Supraconductivité intrinsèque de nanotubes de carbone monocouches. [Kociak 2001].

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

2008 - Sound wave propagation in single-walled carbone nanotubes using nonlocal élasticité. [Heireche 2008].

2008 - The thermal effet on vibration of single-walled carbone nanotubes using nonlocal Timoshenko beam théorie. [Benzair 2008].

2011 - Thermal buckling analysis of double-walled carbone nanotubes considérant the small-scale length effet. [Armani 2011].

2011 - A nonlocal Levinson beam model for free vibration analysis of zigzag single-walled carbone nanotubes inclusion thermal affects. [Manchou 2011].

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

2011 - Sound wave propagation in arm chair single walled Carbone Nanotubes under thermal environment. [Nacéri 2011].

I.4.3 Les nanotubes de carbone mono-feuillet :

Les nanotubes de carbones mono-feuillets (Single walled Nanotubes, SWNT) ont été découverts en parallèle par Béthune et Iijima en 1993. [Iijima 1993], [Bethune 1993] ils nommés également mono-paroi ou monocouche (Single Walled Carbone Nanotube SWCNT) sont constitués d'un feuillet de graphène enroulé sur lui-même et qui peut être fermé à ses deux extrémités par une demi -molécule de fullerène (extrémités conique, polygonale ou sphériques). Les nanotubes de carbone mono-feuillet se regroupent lors de leur synthèse sous forme de fagots, des cordes. Dans chaque faisceau, les tubes s'empilent de façon compacte et constituent un arrangement périodique de symétrie triangulaire comme schématisé sur la figure I.10. Leur nombre peut atteindre plusieurs dizaines dans un faisceau.

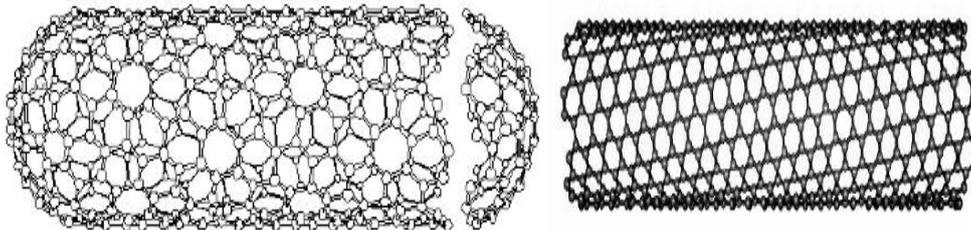


Figure I.10 : Un nanotube monocouche fermé par deux demi-fullerènes.

Les extrémités sont généralement fermées par deux dômes semblables à des demi fullerènes, mais pouvant comporter des défauts. Le diamètre d'un nanotube mono-paroi peut varier entre 1 et 2nm, la longueur est encore plus variable (100nm à quelques millimètres). [Buchoux 2011].

L'enroulement de la feuille de graphène définit la structure (zigzag, armchair et chiral) et les propriétés physico-chimique du nanotube et tous particulièrement les propriétés

électriques. C'est ainsi qu'on peut classer par chiralité des nanotubes conducteurs et d'autres semi-conducteurs.

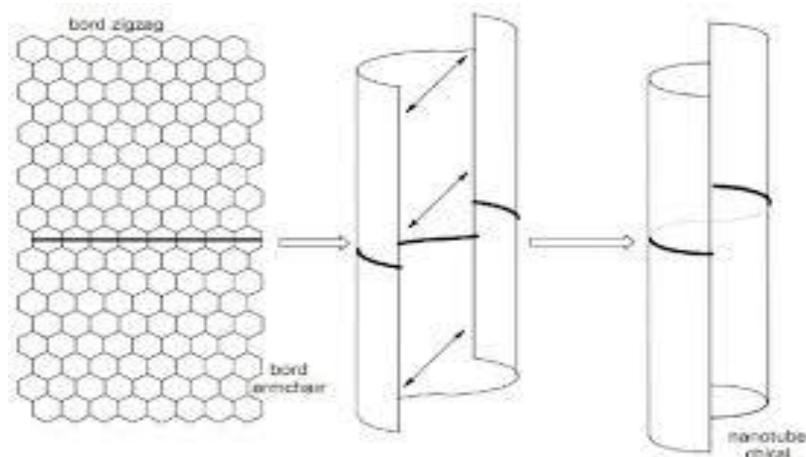


Figure I.11. Repliement d'un feuillet graphène, translation d'un bord parallèlement à l'axe du nanotube, puis raccordement de manière à former un nanotube chiral. Cette chiralité provient de son caractère hélicoïde

I.4.4 Les nanotubes de carbones multi-feuillets :

Les nanotubes de carbones multi-feuillets également appelés multi-parois ou multicouche (multi-Walled carbone nanotubes –MWNT) sont constitués de plusieurs feuillets de graphène enroulés les uns autour des autres. Deux configurations différentes, basées soit sur un emboîtement de feuillets de graphène arrangés en cylindres concentriques dit en «poupées russes», soit sur l'enroulement d'un unique feuillet de graphène en spirale dite en « parchemin», peuvent être rencontrées (figure I .12).

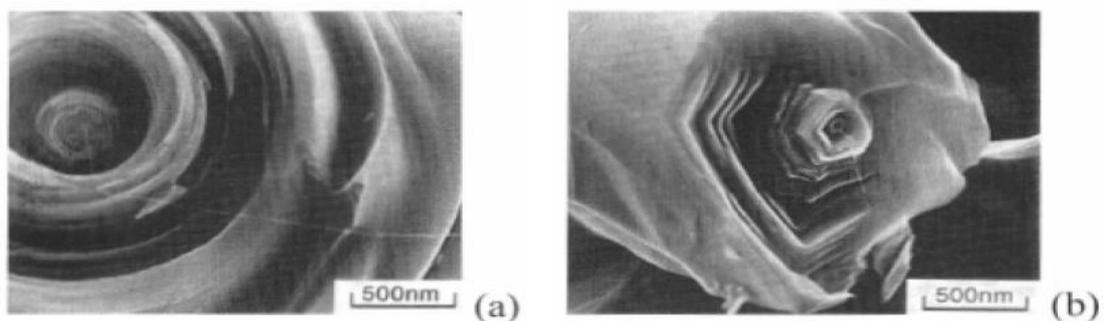


Figure I.12 : Structures possibles des MWNT. a) croissance (1100 °C), b) après recuit (3000 °C)

Dans les deux modes d'assemblage, la distance entre deux tubes adjacents est à peu près égale à la distance entre deux plans de graphite, signifiant ainsi que l'assemblage ne

modifie pas la nature des liaisons chimiques qui restent identiques à ce qu'elles sont dans le graphite. Les deux types d'assemblage des nanotubes de carbone sont exclusifs et s'obtiennent par des conditions de synthèse radicalement différentes. [Izard 2004].

I.5 Méthodes de synthèse :

Il existe deux grandes familles de méthodes pour l'élaboration des nanotubes de carbone : La première voie, nommée voie de synthèse à haute température, consiste à sublimer le carbone graphite et à le condenser dans une enceinte mise sous atmosphère inerte (sous hélium ou argon) et dans laquelle règne une température élevée (le graphite se sublime à une température de 3200°C). Les différentes méthodes utilisant ce principe se distinguent par le procédé de sublimation du graphite mis en œuvre. Parmi les méthodes de synthèse présentées ici, nous nous attarderons plus particulièrement sur la production des nanotubes monocouches utilisés lors de notre étude, à savoir : SWNT produits par arc électrique au Groupe de Dynamique des Phases Condensées de Montpellier ; SWNT commerciaux [web 1] produits par ablation laser ; SWNT commerciaux [Carbone Nanotechnologies Incorporated, Houston] produits par décomposition catalytique.

I.5.1 Synthèse par arc électrique :

Dans le procédé de Kretschmer et Hoffmann, historiquement utilisé par S. Iijima. Cette méthode consiste à créer un arc électrique entre deux électrodes en graphite, sous atmosphère inerte et faible pression.

Le plasma (dont la température peut atteindre 6000°C) alors engendré entre les deux électrodes permet la sublimation de l'anode, et les produits carbonés de différentes natures se condensent pour finalement se déposer dans le réacteur. La technique de synthèse par arc électrique était en premier lieu utilisée dans le cadre de la synthèse de fullerènes, jusqu'à ce que, en 1991, Iijima ait reporté la présence de produits secondaires, les MWNT. L'ajout de catalyseurs métalliques dans l'anode permis par la suite de synthétiser les premiers SWNT. Ce procédé de synthèse est difficilement adaptable à la production industrielle à cause de l'hétérogénéité des produits obtenus, du rendement faible en SWNTs et de la contamination des échantillons par toutes sortes de formes carbonées (fullerènes, suie, graphite, etc...).

La synthèse de nanotubes de carbone mono-feuillets nécessite l'emploi d'une anode en graphite contenant également des catalyseurs métalliques. Ces catalyseurs vont être sublimés avec le graphite lors de la création du plasma, et vont permettre aux fagots de nanotubes de croître. Les catalyseurs les plus employés sont (Ni, Fe, Co, Pt, Pd, Rh, Y, La, Lu...) À l'issue de la synthèse, la proportion la plus importante de nanotubes mono-feuillets se retrouve dans une zone appelée collerette, autour de la cathode, qui présente un aspect spongieux. [Izard 2004] En 1997, Journet et al [Journet 1997] ont amélioré la technique de l'arc électrique en employant un mélange de catalyseur a permis d'obtenir des rendements de synthèse élevés, ce qui a ouvert la voie à la production de masse des nanotubes mono-feuillets. [Izard 2004].

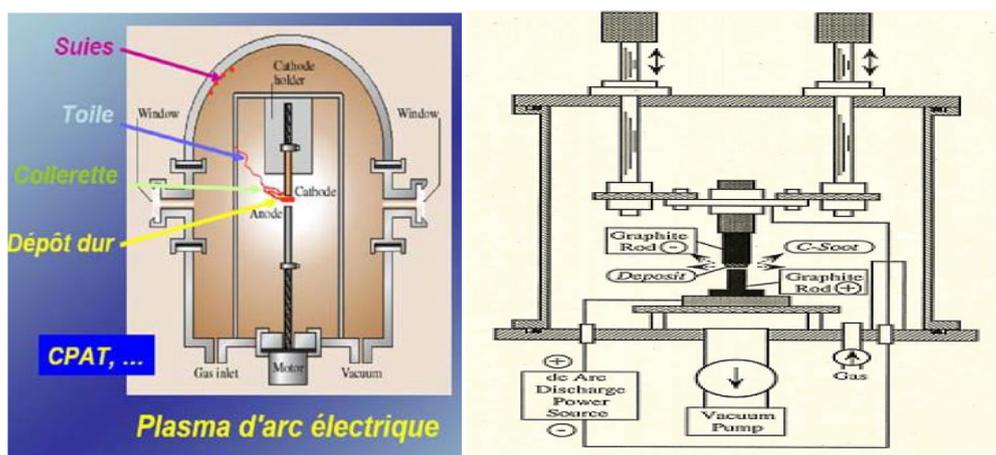


Figure I.13:Schéma d'un réacteur de synthèse de nanotubes de carbone par la méthode de l'arc électrique

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

I.5.2 Méthode d'ablation laser :

Une seconde technique performante pour la synthèse des nanotubes monocouches est l'ablation laser. Rappelons que l'ablation laser fut historiquement la première méthode pour générer des fullerènes en phase gazeuse. La sublimation du carbone est provoquée par un

laser pulsé et focalisé à la surface d'un disque de graphite sous un flux de gaz inerte. La cible de graphite est placée au centre d'un four permettant.

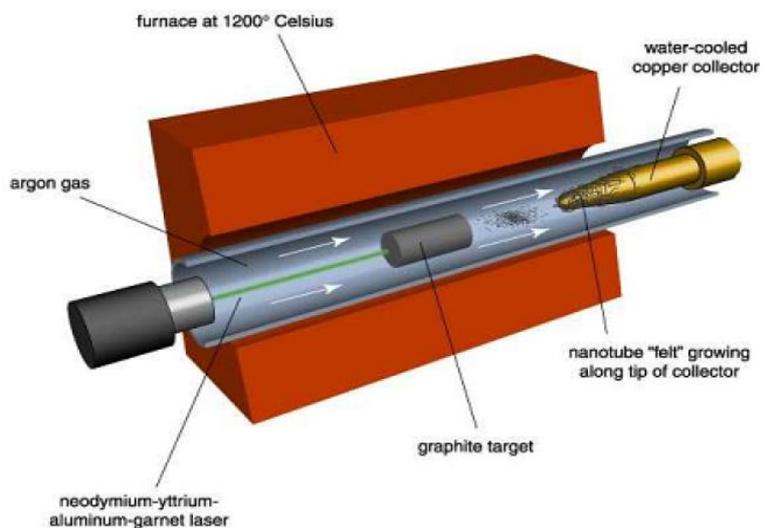


Figure I.14 : Schéma de l'appareillage d'ablation laser.

La synthèse par ablation laser est basée sur un principe proche de celui de la synthèse par arc électrique. En effet, dans un four chauffé à une température avoisinant les 1200°C, une pastille de graphite est vaporisée sous l'action d'un rayonnement laser (continu ou pulsé), de forte énergie. Les produits carbonés obtenus par la sublimation du graphite sont ensuite entraînés par un flux de gaz inerte et récupérés au niveau d'un collecteur en cuivre refroidi à l'eau. Des SWNT peuvent être synthétisés en ajoutant un catalyseur métallique dans la pastille de graphite. Cette méthode de synthèse par ablation laser permet d'obtenir des NTSC de pureté élevée, cependant elle reste très coûteuse avec des rendements de synthèse faibles. Contrôler la température autour de 1200°C. Les vapeurs de carbone sublimé sont entraînées jusqu'à un collecteur où elles se condensent.

Les nanotubes commerciaux [web 1] sont synthétisés par une méthode d'ablation laser qui présente la particularité d'utiliser deux faisceaux lasers. Les deux lasers pulsés sont synchronisés de manière 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 la quantité de carbone utilisable pour la production des nanotubes. Un tube de quartz de diamètre interne est placé au centre du four à 1100°C. Il contient une cible cylindrique

de graphite de longueur et de diamètre, avec pour 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 pulses (30 Hz, 1064 nm) fournissent des impulsions de 930 MJ, séparées par une durée de 40 ns. Avec en outre un débit de gaz de 750 Scom (sous une pression de 500 Torr), le système est capable dans ces conditions de produire en 48 heures 20 g de matériaux 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.

I.5.3 Synthèse par dépôt chimique catalytique en phase vapeur (CVD) :

Cette technique de synthèse est à ce jour l'une des méthodes de synthèse des NTCs la plus répandue, notamment à l'échelle industrielle, permettant de synthétiser des SWNT ou des MWNT, selon les conditions opératoires, et ce dans de grandes quantités (de l'ordre du kg), et le principe de cette méthode de synthèse des NTCs est basé sur la décomposition d'un gaz carboné sur des nanoparticules métalliques à des températures comprises entre 600 et 1200°C. Le carbone diffuse ainsi au sein ou à la surface des nanoparticules catalytiques, puis précipite lorsque la saturation est atteinte. Il se forme alors un chapeau de graphène sur le dessus de la particule. Alors que le carbone continue à diffuser dans la nanoparticule, le chapeau se décolle au moment où la paroi du SWNT commence à se former et croître. Plusieurs chapeaux superposés peuvent se former à la surface d'une même particule, conduisant ainsi à la formation d'un MWNT. La taille de la particule catalytique détermine le diamètre du NTC synthétisé. La nanoparticule métallique se retrouve à l'une des deux extrémités du NTC, en fonction du mécanisme de croissance.

Tableau I.1: Des résultats de la synthèse de nanotubes de carbone réalisé par CVD [Gohier 2007].sans forcément avoir besoin de purifier les NTCs par la suite.

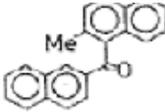
Référence	Catalyseur/Support	Température	Gaz	Produit
[Yudasaka 1995]	Ni (1-100 nm)	700°C		MWNT
[Dai 1996 (1)]	Mo	1200°C	CO	SWNT
[Fan 1999]	Fe (5 nm)/Si	700°C	C ₂ H ₄	MWNT
[Cassell 1999]	Fe-Mo/Al ₂ O ₃ -SiO ₂	900°C	CH ₄	SWNT
[Hongo 2003]	Fe (2 nm)/Al ₂ O ₃	650°C	CH ₄	SWNT
[Flahaut 2003]	MgxCoyMozO	1000°C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



Figure I.15 : Schéma d'un réacteur CVD pour la croissance des (NTC) [Gohier 2007].

Les sources de carbone généralement utilisées sont des gaz, tels que le monoxyde de carbone (CO) ou des hydrocarbures comme le méthane (CH₄), l'acétylène (C₂H₂), l'éthylène (C₂H₄) et le propylène (C₃H₆). Des synthèses ont également été réalisées à partir de sources carbonées liquides comme benzène (C₆H₆) ou l'éthanol (Et OH, C₂H₅OH).

Les types de catalyseur sont également très variés en forme et composition. Les catalyseurs sont généralement formés de particules métalliques, incorporées dans un substrat, soit directement mises en contact avec le gaz carboné, soit placées sous forme de précurseurs qui seront activées au cours de la synthèse. Les catalyseurs sont composés habituellement uniquement de nanoparticules d'un seul métal comme le fer (Fe), le cobalt (Co) et le nickel (Ni), ou de mélanges de nanoparticules métalliques Co/Mo, Fe/Co, Co/Ni. L'association de métaux permet d'éviter un regroupement du catalyseur métallique principal, mais aussi d'augmenter le rendement de la réaction, ce qui est le cas par l'ajout de Mo. Soit le catalyseur, sous forme solide, est synthétisé préalablement (cas le plus courant), soit il est injecté directement dans le milieu sous une forme gazeuse, comme le Ferrocène. Dans le cas des catalyseurs classiques solides, les nanoparticules métalliques sont mélangées dans un oxyde réfractaire, tel que la magnésie (MgO) ou l'alumine (Al₂O₃) ou la silice (SiO₂).

Afin d'éviter la coalescence des nanoparticules métalliques. La poudre de catalyseur peut ainsi être préparée par combustion pour donner une solution solide d'oxydes métalliques dans laquelle les nanoparticules catalytiques sont dispersées de manière homogène. Les oxydes métalliques sont par la suite activés au cours de la synthèse par un gaz réducteur tel que le dihydrogène (H₂). Un substrat solide supportant les nanoparticules métalliques peut également être utilisé afin de synthétiser des « forêts » de NTCs alignés, dont la densité et la longueur peuvent être contrôlée.

I.6 Méthodes de purification :

La nature et la quantité des impuretés dépendent de la méthode de production. On peut distinguer:

***Les impuretés solubles** : des fullerènes (C₆₀, C₇₀), des hydrocarbures aromatiques polycycliques.

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

Il est très facile de se séparer des impuretés solubles, un lavage au CS₂ 110 ou au toluène permet d'y parvenir. La question des impuretés insolubles est naturellement plus délicate et une grande variété de méthodes de purification ont été décrites, qu'on peut classer comme suit:

***Les méthodes chimiques** : elles reposent sur la différence de réactivité entre les nanotubes et les impuretés, le carbone amorphe et les espèces mal graphitosées étant plus réactives.

Les réactions mises en jeu sont des réactions d'oxydation, avec un oxydant liquide (la plupart du temps) ou gazeux. Elles doivent dégrader les impuretés en produits solubles ou gazeux. Elles permettent de se séparer du carbone amorphe et des particules métalliques, bien que les feuillets graphitiques entourant le métal constituent souvent un obstacle à son oxydation.

***Les méthodes physiques**: elles reposent sur la différence de forme entre les nanotubes, très longs et très anisotropes, et les nanoparticules d'impuretés, bien souvent de forme approximativement sphérique.

Les techniques utilisées sont principalement les microfiltrations, tangentielles ou directes, ou la chromatographie, d'exclusion stérique, ou de permutation de gel. Des séparations reposant sur la différence de densité existent également, il s'agit alors de purification par centrifugation. Ces méthodes physiques permettent de se séparer des nanoparticules (catalyseur, graphite, oignons), le carbone amorphe étant trop divisé pour pouvoir être éliminé par ces méthodes.

Quasiment tous les protocoles de purification sont une combinaison de plusieurs types de méthodes. Par exemple, la purification des nanotubes commerciaux [web 1] consiste en un traitement à l'acide pour oxyder le carbone amorphe (méthode chimique), suivi d'une microfiltration tangentielle pour séparer les nanoparticules des SWNTs (méthode physique). Un autre exemple de purification de SWNTs 76 décrit l'oxydation du carbone amorphe sous flux d'air (350°C), suivie de l'oxydation du catalyseur dans une solution de HCl concentrée.

Deux microfiltration directes (une à 1 μm \emptyset , l'autre à 0,2 μm), en phase aqueuse avec tensioactif, permettent enfin d'éliminer les nanoparticules.

Aucune de ces méthodes n'est sélective à 100 % et la purification reste aujourd'hui un problème tout aussi crucial que la synthèse. Les réactions d'oxydation n'attaquent pas entièrement le catalyseur et le carbone amorphe, alors même qu'elles oxydent partiellement Les parois des nanotubes. Les processus de filtration sont souvent rendues difficiles par le colmatage des membranes et enfin l'efficacité des centrifugations est diminuée par l'agrégation entre les nanoparticules et les nanotubes.

Nous allons dans la suite de ce paragraphe décrire brièvement quelques méthodes de purification de nanotubes monocouches.

I.6.1 La microfiltration directe :

Du fait des dommages induits par une oxydation, des méthodes de purification n'y recourant pas ont rapidement été l'objet de recherches. Une méthode de purification de nanotubes monocouches produits par ablation laser, 26 basée essentiellement sur une microfiltration directe et ne faisant pas intervenir d'oxydation, a été décrite en 1997. 110 Le procédé est schématisé Figure 39. Après une première étape de lavage au CS₂ éliminant les impuretés solubles, l'échantillon brut est dispersé en milieu aqueux à l'aide d'ultrasons basse densité, en présence d'un tensioactif cationique, le BKC La dispersion réalisée (0,02 %w SWNTs, 0,1 %w BKC) est ensuite filtrée sous pression ($\Delta P = 2$ bar) sur une membrane à 0,3 μm). Du fait de leur grande longueur, les fagots de nanotubes ne traversent quasiment pas la membrane, tandis que les nanoparticules (catalyseur et oignons de carbone) passent par les pores. Le filtrat contient donc principalement des nanoparticules et le solide récupéré sur la membrane est enrichi en SWNTs par rapport à l'échantillon initial. Il est ensuite suspendus en milieu aqueux avec du BKC pour une autre étape de filtration. A l'issue de 4 filtrations, la fraction finale récupérée présente 70 %v de SWNTs (fraction estimée d'après les images MEB).

La principale entrave à ce type de filtration réside dans le colmatage de la membrane : des agglomérats de nanotubes, de carbone amorphe et de nanocapsules s'adsorbent sur la membrane et bouchent progressivement ses pores, la rendant ainsi rapidement inefficace.

Pour ralentir ce phénomène, les auteurs ont choisi ici de poser sur la membrane un barreau aimanté qui agite la suspension à filtrer et ralentit la formation d'un dépôt à la surface du filtre. Un autre moyen d'éviter le colmatage des pores est de filtrer sous ultrasons haute

densité. Les ultrasons limitent l'agglomération des capsules avec les tubes et permettent un décapage de la surface de la membrane.

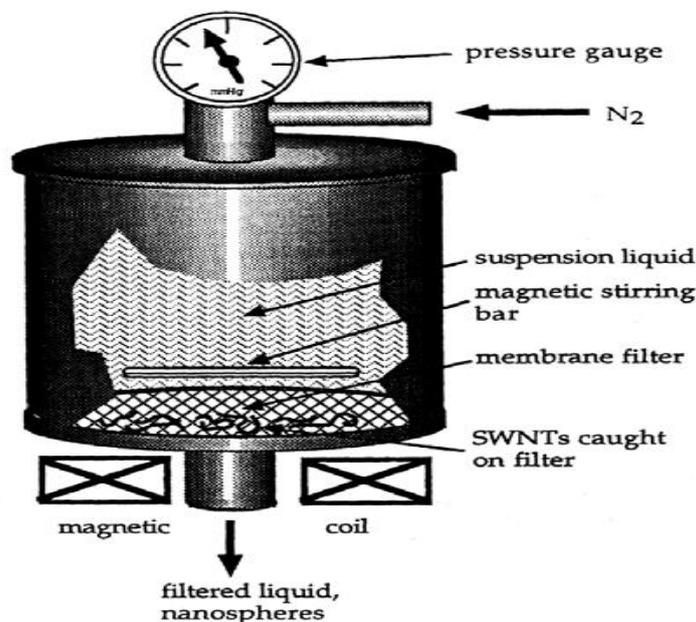


Figure I.16 : Schéma de la cellule de microfiltration sous pression.

I.6.2 La chromatographie d'exclusion stérique :

Le principe de la chromatographie d'exclusion stérique (ou SEC, size exclusion chromatographie) consiste à utiliser une phase stationnaire poreuse et chimiquement inerte sur laquelle on fait passer une dispersion aqueuse de SWNTs. La méthode, initialement mise au point avec des MWNT, a été ensuite étendue aux SWNTs.

Les nanotubes monocouches sont d'abord dispersés en milieu aqueux à l'aide d'ultrasons haute densité, en présence d'un tensioactif anionique, le SDS. La dispersion obtenue (2 ml de 0,05 %w SWNTs, 1 %w SDS) est déposée en haut d'une colonne remplie d'une phase de verre à porosité contrôlée (300 nm). L'élution est ensuite réalisée à un débit de 10 mL.h⁻¹ avec une solution de SDS 0,25 %w tamponnée à pH 7. Après un volume mort de 40 ml, des fractions de 3 ml sont collectées. Leur pureté est déterminée par TEM : les premières fractions sont riches en nanotubes et pauvres en nanoparticules, tandis que les dernières fractions sont riches en particules et pauvres en tubes.

En effet, les nanoparticules sont de petit diamètre et passent facilement à travers les pores de la phase stationnaire, leur parcours dans la colonne de chromatographie est donc plus

long. Les nanotubes, de rayon hydrodynamique plus élevé (quelques dixièmes de μm à quelques μm) passent préférentiellement à l'extérieur des grains de phase poreuse car ils ne peuvent passer à travers les pores. Leur chemin est donc plus court. Une étude en AFM des fractions révèle en outre que les SWNTs des premières fractions sont plus longs et ceux des dernières fractions plus courts.

I.6.3 La purification des nanotubes HiPco :

Un mode de purification de nanotubes produits par le procédé HiPco a été décrit en 2001. Il a été mis au point en vue de s'affranchir de deux difficultés majeures de la purification des nanotubes monocouches : Éliminer le carbone amorphe sans trop oxyder les nanotubes et éliminer les nanoparticules de catalyseur malgré les feuillets graphitiques qui les entourent et les protègent.

Dans le cas des nanotubes HiPco, il est difficile d'envisager une microfiltration tangentielle pour enlever les nanoparticules car elles sont de petit diamètre : la plupart ont une taille comprise entre 3 et 5 nm. La purification s'effectue donc en trois temps et repose avant tout sur l'utilisation des particules métalliques, en l'occurrence du fer, comme catalyseur de la réaction d'oxydation du carbone :

1. Une première étape consiste en une suite d'oxydations en phase gazeuse à des températures relativement basses (225°C à 425°C). L'oxydant est un mélange de vapeur d'eau et de O_2 dilués dans l'argon. Le fer catalyse la réaction d'oxydation du carbone qui se trouve dans son voisinage immédiat : un peu de carbone amorphe mais aussi, et surtout, les feuillets graphitiques au contact direct du métal.

Ces conditions douces permettent de garder les nanotubes en bon état. Le fer va également s'oxyder durant ces traitements en oxydes et hydroxydes de fer, ce qui s'accompagne d'une dilatation des particules métalliques car les oxydes sont moins denses que le fer lui-même.

2. Cette expansion entraîne une rupture des coques graphitiques, rendant possible un accès au métal. La deuxième étape consiste donc à oxyder en phase liquide le catalyseur : 15 minutes de signification dans l'acide chlorhydrique concentré permettent de dissoudre les oxydes et hydroxydes de fer.

3. Après rinçage et séchage, les nanotubes sont recuits à 800°C sous Ar pendant une heure, de manière à résorber l’HCl inséré au sein des fagots et à recristalliser le réseau graphène des parois.

I.7 Propriétés et applications des nanotubes de carbone :

I.7.1 Propriétés et applications mécaniques :

La structure, la forme tubulaire et le diamètre nanométrique confèrent aux NTC. Leur caractère unidimensionnel, les rendant très intéressants pour de multiples applications.

En effet les scientifiques se sont rapidement intéressés aux propriétés mécaniques de ces nanoparticules particulières et se sont rendus compte à quel point elles étaient exceptionnelles.

Leur résistance aux déformations, sans modification structurale, s’est révélée 100 fois supérieure à celle de l’acier, à section égale, avec une masse 6 fois plus faible. Les NTCs sont dotés d’une grande flexibilité, les SWNTs pouvant subir des déformations de flexion importantes et réversibles jusqu’à un angle critique de 110°, ainsi que d’une dureté supérieure à celle du diamant dans certains cas. Toutes ces caractéristiques en font de très bons candidats comme additifs à des matériaux composites utilisés dans les domaines de l’aérospatial et de l’automobile.

Tableau I.2 : représentation des quelque propriété de carbone.

Nanotube de carbone propriété	Mono-feuillet	Multi-feuillets
Limite d’élasticité	45 GPa	150 GPa
Module d’Younge	1a 1,4 a TPa	1,4a 1,6 TPa
Module de cisaillement	0,27 TPa	0,44 à 0,47 TPa
Module de flexion	0,2 à 1,2 TPa	3 à 30 GPa

Les propriétés électroniques des NTCs dépendent fortement de leur angle d’enroulement et leur diamètre, ce qui leur donne un caractère semi-conducteur ou métallique. Tous les NTCs de configuration « Armchair » sont métalliques, alors que les NTCs de types «

Zigzag » ou « chiraux » sont soit semi-conducteurs soit métalliques. Dans le cas des SWNTs, on retrouve 2/3 de NTCs semi-conducteurs pour 1/3 de NTCs métalliques. Avec les MWNTs, chacun des feuillets peut présenter des propriétés électriques différentes (soit semi-conductrice, soit métallique). Les NTCs présentent un grand potentiel dans le domaine de la microélectronique, ceux-ci pouvant transporter des densités de courant supérieures à 109 A/cm², donc 100 fois supérieures à celles transportées par les métaux couramment utilisés tels que le cuivre ou l'argent.

I.7.2 Propriétés et applications thermiques :

Les NTCs possèdent également des propriétés thermiques remarquables, supérieures à celles du cuivre, de l'argent et du diamant (entre 1000 et 2600 W.m-1.K-1) : ce sont ainsi les meilleurs conducteurs thermiques connus. Leur utilisation dans des matériaux composites en tant que dissipateurs de chaleur constitue l'une des nombreuses applications potentielles des NTCs.

Tableau I.3 : Les propriétés thermique de nanotube.

Nanotube de carbones propriétés	Mono-feuillet	Multi-feuillet
Stabilité thermique (K)	<2100	>3200
Conductivité thermique (w/mk)	6000	<2000

I.7.3 Propriétés optiques :

Les nanotubes possèdent des propriétés de limitation optique dans une large gamme de longueurs d'onde, depuis le visible jusqu'au proche infrarouge. Des seuils faibles de non linéarité et de grandes densités optiques ont été obtenues lors de l'étude de dispersions aqueuses de nanotubes monocouches.

Ces performances égalent ou surpassent celles d'autres bons limiteurs optiques, comme le C60 ou le noir de carbone, que ce soit dans le visible ou le proche infrarouge. Les dispersions liquides de nanotubes monocouches apparaissent donc comme des systèmes prometteurs pour une limitation optique à bande large. D'autres solvants ont été essayés,

comme l'éthylène glycol ou le chloroforme. Plusieurs phénomènes optiques non linéaires peuvent être à l'origine d'une limitation optique : réfraction, absorption, diffusion. L'origine de la limitation dans le cas des nanotubes est essentiellement une forte diffusion non linéaire engendrée par la formation de bulles de solvant à la surface des nanotubes et par une sublimation des tubes à plus forte fluence. Il est à noter que des MWNTs dispersés dans un film de polymère, en l'occurrence du PMMA, ont montré également des propriétés de limitation optique large bande.

I.7.4 Propriétés de capillarité :

Le nanotube peut être considéré comme un « nano fil » creux qu'il est possible de combler par capillarité. On peut ainsi encapsuler à l'intérieur du nanotube des métaux [Ajayan 1993], [Grobert 1999] ou bien des macromolécules comme des fullerènes [Suenaga 2000] (fig I.17.b). Ces structures à base de fullerène appelées « peapods » ont été observées la première fois par Smith et al. [Smith 1998] Des métallo fullerènes (un fullerène qui possède un ou quelques atomes métalliques emprisonnés dans sa structure cage carbonée) peuvent être aussi encapsulés dans les (SWNT) (fig. I.17b). De nombreux métaux (le plus souvent des terres rares) peuvent être ainsi isolés à l'état atomique et arrangés sous la forme d'une chaîne [Suenaga 2001]. Il s'agit là d'une des très rares structures où des atomes peuvent être observés et analysés de manière isolée. [Gohier 2007] Figure I.17.a. Fe encapsulé dans un MWNT [Grobert 1999]. C82 encapsulé dans un (SWNT). [Suenaga 2000].

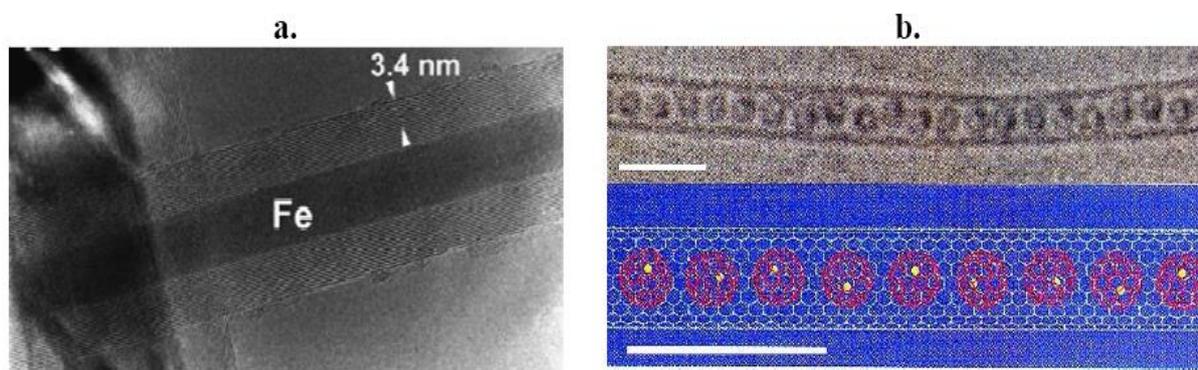


Figure I.17: a.) Fe encapsulé dans un MWNT [Grobert 1999]. b) C82 encapsulé dans un (SWNT). [Suenaga 2000]

I.7.5 Propriétés électroniques:

Du fait de leur unidimensionnalité, la structure électronique des nanotubes mono-feuillets présente plusieurs particularités.

La structure de bandes d'un tube mono-feuillet, dans le modelées liaisons fortes de la structure de bandes du graphène [Salto 1998], [Ducastelle 2003], [Charlier 2003]. Les propriétés électroniques du nanotube sont calculées à partir de celles d'un feuillet de graphène bidimensionnel, mais en rajoutant des conditions périodiques selon leur vecteur de chiralité. [Izard 2004].

En ce qui concerne les nanotubes monocouches, les propriétés électroniques sont principalement liées aux deux nombres entiers n et m qui définissent l'hélicité du tube ainsi que son diamètre (fig. I.18). Les calculs théoriques sur des tubes infinis permettent de recenser les trois cas suivants: [Mintmire 1993]

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

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

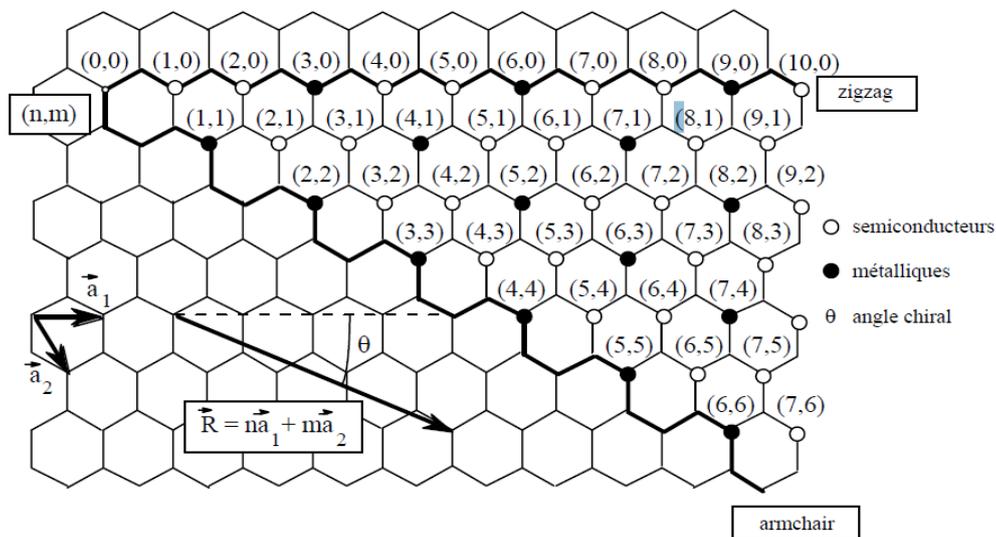


Figure I.18: Propriétés électroniques des nanotubes de carbone monocouche en fonction de leurs Indices de chiralité (n, m).

I.7.6 Propriétés de forme :

Nous allons aborder séparément les propriétés de forme des nanotubes car ces sont ces dernières qui ont motivé notre étude sur les SWNTs. On peut distinguer plusieurs éléments remarquables dans la morphologie des nanotubes :

Un nanotube de carbone monocouche constitue une macromolécule hautement anisotrope : avec un diamètre de l'ordre du nm et une longueur de l'ordre du fém., le rapport d'anisotropie est typiquement de plusieurs milliers.

Les SWNTs qui ne sont ni armchair ni zigzag sont des molécules chirales. Les nanotubes possèdent en leur centre un canal lisse, droit et unidimensionnel, que peut voir comme un réservoir nanométrique ou encore comme un moule ou un réacteur.

I.8 Applications des nanotubes de carbone:

Du fait de leur propriétés exceptionnelles, les nanotubes de carbone recèlent de potentialités très diverses et leur utilisation ouvrent de nombreuses perspectives.

L'application la plus directe envisagée consiste à les utiliser comme additifs pour polymères (thermoplastiques, thermodurcissables et élastomères). Les propriétés spécifiques des nanotubes sont transférées dans des matrices, à condition d'assurer une bonne dispersion de l'additif dans la composition.

Il est alors possible de choisir d'apporter une propriété bien précise des nanotubes (conductivité thermique ou électrique, renforcement mécaniquement...) ou, au contraire, une multifonctionnalité.

Les nanotubes de carbone utilisés comme émetteurs ou générateurs d'électrons semblent parfaitement adaptés pour concevoir la nouvelle génération d'écrans plats de télévision à effet de champ. Par ailleurs, la finesse des extrémités des nanotubes auxquelles s'ajoutent leurs propriétés mécaniques et électriques en font des pointes idéales déjà utilisées en microscopies en champ proche pour sonder les propriétés de la matière.

Ils présentent d'excellentes qualités en catalyse notamment en raison de leur inertie chimique et de leur stabilité à haute température sous atmosphère inerte. À ces propriétés similaires aux charbons actifs s'ajoute leur très grande surface externe. L'absence de microporosité permet, de surcroît, l'accès rapide aux sites. Ils permettent une activité

augmentée et une meilleure sélectivité .enfin, les propriétés mécaniques exceptionnelles ne limitent plus la durée de vie du catalyseur, qu'il s'agisse d'hydrogénation, d'oxydation sélective ou d'hydrodésulfuration.

I.8.1 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). Son premier atout est son facteur de forme (longueur/rayon) souvent supérieur à 100, son diamètre peut même être comparable dans le cas d'un 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].

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.8.2 Fibres à base de NTC):

La réalisation de fibres en NTC possédant des propriétés mécaniques se rapprochant au maximum de celle du NTC individuel intéresse au plus haut point la communauté scientifique. Le premier défi dans ce domaine a été de assembler les NTC sous forme de fibres macroscopiques.

Une avancée majeure dans ce domaine a été effectuée en 2000 par Vigolo et al [Vigolo 2000] qui ont confectionné les premières fibres (défunt diamètre de 15 μm) de (SWNT) alignés et intégrés dans une matrice polymère. Le procédé utilisé par Vigolo et al, a été amélioré depuis et a permis de fabriquer des fibres composites de 100 mètres de longueur. [Dalton 2003]. Des fibres exclusivement constituées de (MWNT) ont aussi été réalisées.

Pour ces dernières, la méthode consiste à • à filer • à des (NTC) orientés sur un substrat [Jiang 2002] ou bien directement les (NTC) produits pendant une synthèse par CVD (Chemical Vapor Déposition) [Li 2004]. Des • à tresses • à en (NTC) peuvent ainsi être produites par ces méthodes. [Zhang 2004].

I.9 Toxicité des nanotubes de carbone :

L'une des préoccupations majeures liée à l'utilisation des NTCs concerne la toxicité de ces nanoparticules *in vivo*. Les risques potentiels sur l'environnement et la santé d'une Production de NTCs à l'échelle industrielle n'ont pas encore été totalement déterminés, bien que de nombreux groupes de recherche s'attèlent toujours à répondre à ces questions.

D'une part, les résidus catalytiques (nanoparticules métalliques) peuvent également s'avérer toxiques pour l'organisme. En effet, les résidus de fer peuvent entraîner la formation de radicaux libres ($\text{OH}\cdot$) et ainsi endommager les protéines, les lipides et le matériel génétique contenus dans les cellules. Les résidus de cobalt également peuvent conduire à des défauts au niveau des chromosomes. D'autre part, la tendance des NTCs à s'agglomérer, du fait de leur composition et leur structure, dans les milieux aqueux, donc biologiques, pourrait rapidement devenir problématique, en rendant leur élimination difficile. La modification chimique des parois des NTCs (type et taux de fonctionnalisation) peut fortement influencer leur toxicité potentielle, les parois étant ce qui est directement au contact avec le milieu. Ce sont elles qui vont conditionner l'intégration des NTCs dans les milieux biologiques et les interactions avec les cellules et les tissus.

De manière générale, plus les NTCs ont un taux de fonctionnalisation élevé, plus ils sont dispersés et individualisés en solution et plus ils sont éliminés facilement à travers les reins. A contrario, les NTCs non ou peu fonctionnalisés ont tendance à former des agrégats qui s'accumulent alors dans les organes (foie, rate, poumons).

En outre, il a également été montré que le diamètre et la longueur des NTCs avaient une influence sur leur toxicité. En effet, plus les NTCs sont longs et plus les réponses inflammatoires sont importantes. Pour ce qui est du diamètre, les SWNTs provoquent plus d'effets toxiques que les DWNT et les MWNT.

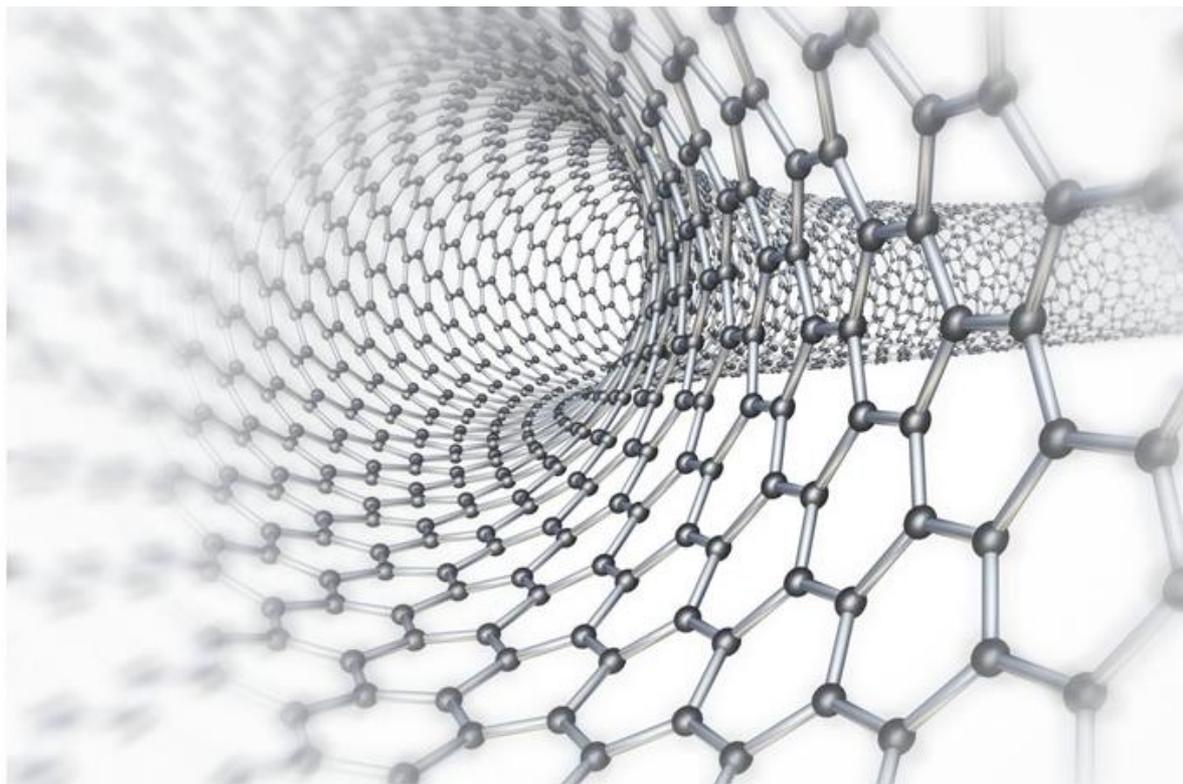
La fonctionnalisation des NTCs joue par conséquent un rôle crucial sur la toxicité des NTCs : d'une part, elle est essentielle afin d'éliminer au mieux toutes les nanoparticules métalliques résiduelles pouvant entraîner une perte de l'intégrité de l'information génétique, et d'autre part, elle permet d'individualiser et de raccourcir les NTCs permettant ainsi de les éliminer plus facilement.

I.10 Conclusion :

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

Nous avons vus que les propriétés des nanotubes de carbone sont tout à fait particulières. Ils peuvent être métalliques ou semi-conducteurs, sont très résistants aux contraintes, acceptent des déformations élastiques importantes.

Les nanocomposites (polymère- nanotubes de carbone)



CHAPITRE : II

4II.1 Introduction :

Un composite est un matériau hétérophile constitué d'un assemblage d'au moins deux phases non miscible[Sheldon 1982].la combinaison de ces deux phases est recherchée de façon à conduire à une synergie des propriétés qui ne pouvaient pas être induites individuellement ces matériaux sont formés d'une matrice et d'un renfort .la matrice peut être constituée d'une matière métallique, céramique ou polymère (thermoplastique ou thermodurcissable. élastomère).le renfort assure la tenue mécanique composites peuvent apporter de nombreux avantages fonctionnels :légèreté, résistance mécanique et chimique, liberté de formes ,meilleure résistance thermique et électrique.[Abidallah 2008]

Le terme nano composites fait référence à une nouvelle classe de matériaux composés de deux phases dont l'une présente une dimension nanométrique. les polymères nano composite sont réalisés en dispersant en général, de faibles quantités de nanoparticules organiques ou inorganiques a l'intérieur d'une matrice polymère. De nombreux nano composites polymérique sont élaborés à partir des nanoparticules. Ces charges sont classés suivant leur forme et type.

II.2 Généralités sur la structure des polymères:

Le terme polymère vient du grec "polus" plusieurs et "meros" parties, qui sont typiquement regroupe toute matériau formées par la répétition d'un très grand nombre n de petites molécules de faible masse moléculaire appelées monomères qui liés entre eux par des liaisons primaires (liaisons covalentes) sachent que le monomère est une molécule de base (pouvant être par exemple non saturée ou cyclique ou encore comportant des fonctions réactives à ses extrémités.

L'assemblage des monomères pour l'obtention de polymères (ou macromolécules) s'appelle la polymérisation. La réaction de polymérisation est également utilisée par les organismes vivants.

Le terme de structure ou de microstructure est bien commode en Science des Matériaux, car il permet de recouvrir sous un même vocable des aspects bien différents. Ainsi dans le cas des polymères convient-il distinguer :

- la structure moléculaire, héritée de la synthèse chimique,
- la structure conformation elle, organisation spatiale de la macromolécule,
- la structure des états amorphe et cristallin, correspondant respectivement à l'absence d'ordre à grande distance ou au contraire à une organisation périodique de la matière dans les trois directions de l'espace.

- la structure morphologique ou morphologie(s), qui concerne la description des cristaux et des arrangements cristaux-phase amorphe.

La liaison covalente est à la base de la notion de polymère :

-C'est une liaison forte, avec une énergie de liaison de 100 à 450 kJ/mol (348 kJ/mol pour C-C). Une conséquence importante est qu'un polymère possède intrinsèquement un module d'élasticité élevé dans la direction de la chaîne macromoléculaire.

-C'est une liaison dirigée. Outre une distance de liaison (distance entre atomes liés), il existe un angle de liaison. Par exemple, pour une chaîne carbonée :

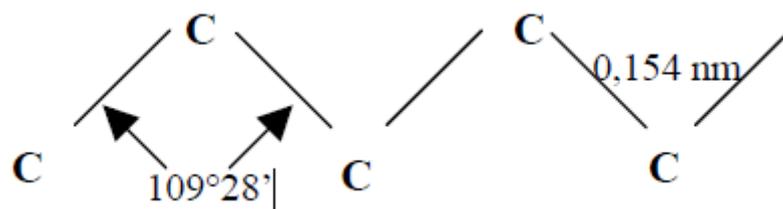
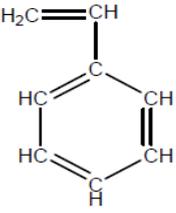
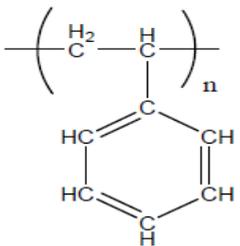
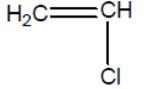
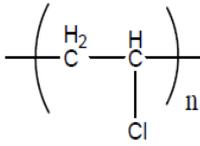
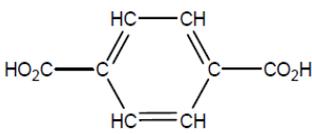
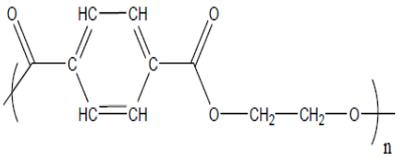
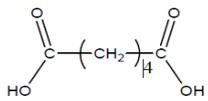
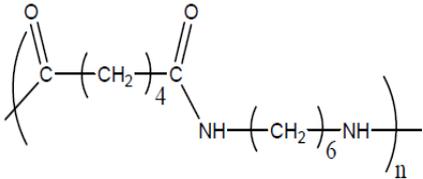


Figure II.1 : exemple de la chaîne carbonée.

L'angle de liaison est fixé, mais il existe des possibilités de rotations autour des segments de liaison. Ces rotations sont à la base de la notion de conformation.

Tableau II 1 : les types des polymères et leur utilisation.

	Monomère	Représentation	Utilisation
PE (Polyéthylène)	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$ éthène ou éthylène	$-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-$	Sac plastique Sac poubelle Bouteille de produit d'entretien
PS (Polystyrène)	 styrene		Isolant thermique Emballage
PVC (Polychlorure Devinyle)	 chloroéthène ou chlorure de vinyle		Revêtement de sol
Polyester Exemple : PET (Polyéthylène téréphtalate)	2 monomères : un diacide et un dialcool Diacide:  Diol ou dialcool : $\text{HOH}_2\text{CCH}_2\text{OH}$		Fibres textile : Tergal®, vêtement de sport, maillot de bain Bouteille d'eau minérale
Polyamide Exemple : Nylon 6,6	diacide et une diamine Diacide :  Diamine : $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$		Fibres textile Corde de guitare

II.3 Importance économique et principaux domaines d'utilisation :

Depuis le début des années 1950, la production des polymères est en continuelle ascension. Cette production croissante résulte d'une utilisation accrue dans le monde moderne. Les domaines d'utilisation sont très variés; le secteur d'utilisation le plus important étant l'emballage.

II .4 Classification des polymères :

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

II .4.1 Selon leur nature chimique : On distingue :

➤ Polymères minéraux :

Ils sont constitués soit de chaînes renfermant un seul corps simple : diamant, graphite, phosphore, soufre...Ou de chaînes renfermant plusieurs hétéroatomes : (silicates acides polyphosphoriques, chlorure de polyphosphonitrile).

➤ Polymères organiques :

C'est la classe la plus riche comme : les polydiène, les polyacryliques, les polyamides, les polyvinylyes.

➤ Polymères mixtes :

Doués de propriétés intéressantes dont une bonne résistance thermique (~300°C – 350°C) comme les silicones.

II.4.2 Selon l'origine :

On distingue les polymères naturels, les polymères Artificiels et les polymères Synthétiques :

➤ Les polymères naturels :

Issus des règnes végétal, animal ou minéral leur économique et le rôle qu'ils jouent dans les mécanismes vitaux leur assuré une place de premier choix depuis une trentaine d'années.

➤ Les polymères artificiels : (dérivés des polymères naturels)

Sont obtenue par modification chimique de polymères naturels de façon à transformer certaine de leurs propriétés.

➤ **Les polymères synthétiques :**

Les molécules monomères qui permettent de les obtenir n'existent pas dans la nature. Cependant, on peut remarquer que les structures réalisées par synthèse sont souvent proches de celles des polymères naturels.

II .4.3 Selon leur domaine d'application :

On le regroupe les polymères en 3 grandes catégories :

a)Les polymères de grande diffusion :

Encore appelés polymères de commodité, dont la production annuelle s'évalue par millions de tonnes, sont devenus d'un emploi quotidien pour tous. Le polyéthylène, le polystyrène, le poly (chlorure de vinyle) et quelques autres sont à classer dans cette catégorie d'une importance économique considérable.

b) Les polymères techniques :

Ont des caractéristique qui leur permettent de se substituer, de plus en plus aux matériaux traditionnels (métaux, céramiques...) pour nombreuses application; les polyamides, les polyacétales...fond partie de cette famille.

c)Les polymères spéciaux :

Ou polymères de fonction Présentent généralement une propriété qui induit leur utilisation pour une application particulière. C'est dans cette catégorie que se trouvent les polymères conducteurs, photo actifs, thermostables, adhésifs, etc.

II.4.4 Selon leur structure des chaines : (dimensionnalité)

Les polymères peuvent encore être classés en trois catégories :

a)Polymères linéaires ou monodimensionnels :

Pour lesquels, chaque chaine macromoléculaire est constituée d'un nombre (éventuellement) élevé mais fini d'unités monomères ; de tels systèmes correspondent à la polymérisation de monomères bivalents et une macromolécule linéaire peut être très schématiquement représentée par un trait continu divisé en intervalles figurant chacun une unité monomère (Fig. II. 02) chaines polymères est constitué de longueur variable, propriété désignée par le terme poly molécularité.

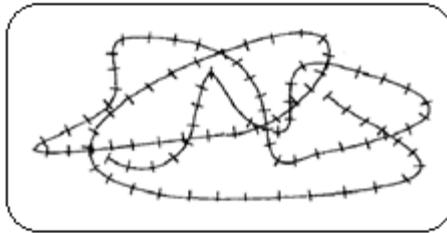


Figure. II. 02 : Représentation de la chaîne d'un polymère linéaire.

b) Polymères bidimensionnels :

Dont certains peuvent être produits par la nature (carbone graphite, kératine...) ; dans le domaine des polymères synthétiques ce sont encore des curiosités de laboratoire.ils se présentent sous la forme de feuillets bidimensionnels, d'épaisseur comparable à celle des molécules simples (Fig. II.03).

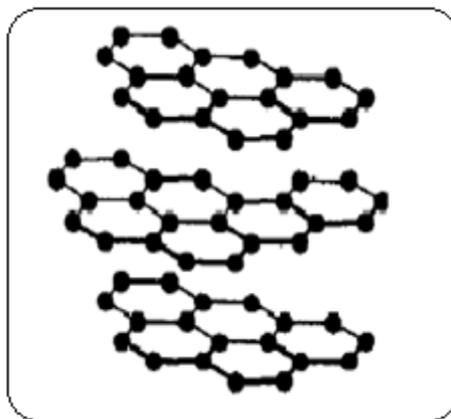


Figure. II. 03 : Représentation schématique d'un polymère bidimensionnel : le carbone graphite.

c) Polymères tridimensionnels :

Qui résultent de la polymérisation de monomères dont la valence moyenne est supérieure à deux ou encore de la réticulation (formation d'un réseau tridimensionnels), par voie physique ou chimique, de polymères linéaires.

Leur dimension moléculaire peut être considérée comme infini puisque toutes les unités monomères constituées d'un objet sont liées de façon covalente pour former une seul macromolécule.

Les liaisons se développent dans les trois dimensions et un élément de volume d'un tel peut être représenté sur la (figure. II.04).

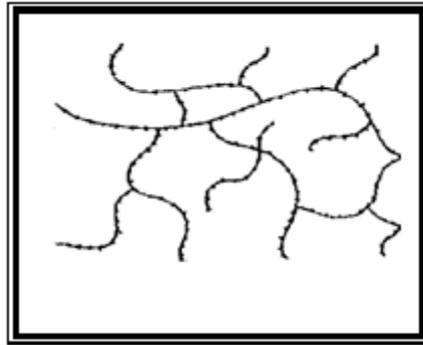


Figure II. 04 : Représentation schématique d'un polymère Tridimensionnel.

I.4.5. Selon leur comportement thermique :

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

- Les thermoplastiques.
- Les thermodurcissables,
- Les élastomères,
- Les élastomères thermoplastiques.

Tous ces polymères peuvent être des homopolymères ou des copolymères et peuvent être obtenus par polymérisation (polymérisation en chaîne ou polycondensation). Ils se différencient par l'architecture de leurs macromolécules (linéaire, ramifié ou réseau tridimensionnel), par leur mise en œuvre plus ou moins aisée et par leur propriété d'élasticité.

A) Les thermoplastiques :

Un thermoplastique est un polymère linéaire ou ramifié pouvant être ramolli par chauffage et durci par refroidissement dans un intervalle de température spécifique. Ces polymères peuvent cristalliser thermoplastes amorphes ou thermoplastes semi-cristallins comme le polyéthylène (PE), le poly (chlorure de vinyle) (PVC) ou le polystyrène (PS) sont mis en forme par diverses techniques comme l'injection, l'injection-soufflage, l'extrusion ou le roto moulage. (Voir Fig. II.05).

Dans la majorité des cas, le polymère ayant la forme désirée récupère son état partiellement cristallin ou amorphe après refroidissement.

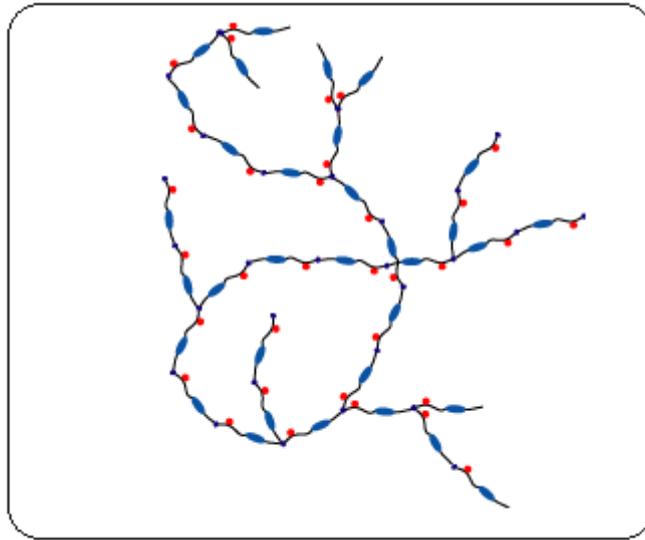


Figure. II. 05 : Représentation schématique d'un polymère thermoplastique.

B) Les thermodurcissables :

Un thermodurcissable est un produit (poudre à mouler solide ou résine liquide) transformé irréversiblement par polymérisation en un réseau tridimensionnel infusible et insoluble que l'on qualifie de thermo durci.

Il est souvent d'usage, dans l'industrie, d'employer abusivement le terme thermodurcissable pour désigner à la fois le système réactif initial, soluble et fusible et le produit final et infusible.

Le réactif initial peut être composé d'un monomère ou d'un mélange de monomères (résines aminoplastes et phénoplastes, silicone,...) ou plus fréquemment d'un mélange de polymère linéaire de faible masse molaire et de monomère (résine époxy, résines polyesters insaturés,...).

Dans tous les cas, la réticulation s'effectue sous l'action de la chaleur et / ou de catalyseurs. Ces polymères amorphes ont une température de transition vitreuse élevée (80 °C à + de 150 °C) mais, du fait de la réticulation, ne présentent pas d'état caoutchoutique ni d'état liquide.

La mise en œuvre des thermodurcissables est donc moins aisée que celle des thermoplastiques car il faut impérativement effectuer la mise en forme en même temps que la

réaction chimique de réticulation. Cependant, les thermodurcissables présentent une résistance mécanique, chimique et thermique plus élevées que les thermoplastiques.

C) les élastomères :

Un élastomère est un polymère linéaire ou ramifiée transformé par vulcanisation en un réseau tridimensionnel faiblement réticulé infusible et insoluble.

Les élastomères se différencient des thermodurcissables par leur propriété d'élasticité caoutchoutique, c'est-à-dire la capacité à subir de très grandes déformations réversibles sous l'action de contrainte mécaniques.

Ils peuvent atteindre de très grandes allongements (jusqu'à 500%) tout en étant capables de retrouver leur géométrie initiale en restituant au milieu l'énergie qui leur a été fournie lors de la déformation.

D) les élastomères thermoplastiques :

Un élastomère thermoplastique est un polymère linéaire ou ramifié présentant les propriétés d'élasticité caoutchoutique d'un élastomère et de facilité de mise en œuvre d'un thermoplastique.

Les élastomères thermoplastiques sont le souvent des copolymères à blocs (ou des mélanges d'homopolymères et /ou copolymère) dont la structure à l'état solide résulte toujours de l'association d'au moins deux phases distinctes non miscibles :

- Une phase souple (température de transition vitreuse comprise entre 90 °C et 40 °C) associée à une phase rigide (température de transition vitreuse ou température de fusion supérieure à 90 °C).

C'est donc un matériau multiphasique la phase rigide est dispersé dans la phase souple.

I.4.6 Selon les usages technologiques :

On peut distinguer :

- Les fibres synthétiques (nylon, tergal) ou naturelles (coton, soie).
- Les plastiques : ce sont les plastiques au sens large, regroupant les thermodurcissables et les thermoplastiques.
- Elastomères : Doués de propriétés élastiques et / ou caoutchoutiques.

- Caoutchoucs synthétiques : polymères du butadiène de l'isoprène chloroprène.
- Caoutchoucs naturels.

I.4.7 Selon l'importance économique :

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

- Les polymères de grande diffusion : dont le volume des ventes et de production est élevé et dont le prix est faible. Comme : PE, PP, PS, PVC.
- Les polymères à hautes performances : dont le volume des ventes est le plus faible et les prix les plus élevés.
- Les polymères techniques : dont le volume et le prix sont intermédiaires entre les deux catégories précédentes, comme : polyamides, Polyéthylène.

II.5 Propriétés des polymères :

Les propriétés des matériaux polymères sont beaucoup plus sensibles que celles des métaux aux influences extérieures telles que la température, la dureté, l'intensité de la contrainte appliquée, les radiations UV et les agents chimiques.

Les caractéristiques de résistance peuvent différer seulement d'un ordre de grandeur. Hormis les paramètres spécifiques ou matériaux (masse molaire, taux de ramification, mobilité des chaînes, taux de réticulation,.....), et les conditions extérieures (humidité, agents chimiques, température, vitesse de sollicitation, type et intensité des contraintes appliquées).

II.5.1 Propriétés physiques des polymères :

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

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

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

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

II.5.2 Propriétés thermiques :

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

La température de transition vitreuse est partiellement importante pour les polymères amorphes, notamment les thermoplastiques amorphes, pour lesquels, il n'existe aucune force de cohésion importante autre que l'enchevêtrement.

Les températures caractéristiques d'un seul et même matériau peuvent alors être classées de la façon suivante :

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

Selon la température à laquelle il est soumis, un matériau polymère peut présenter des comportements mécaniques différents.

II.6 Structures moléculaire des polymères :

Les macromolécules monodimensionnelles comportent d'abord les macromolécules linéaires décrites par la formule (-A-) _n. Le trajet de la chaîne dans l'espace est une courbe (Figure II.2). A cette catégorie appartiennent les grands polymères industriels : polymères polyvinyliques (PE, PP, PVC, PS), polyamides (PA6, 6-6, 11, 12), PET, polycarbonate, etc.

Une macromolécule linéaire peut présenter des accidents de structure sous la forme de chaînes latérales ou ramifications, de faible longueur par rapport à celle de la chaîne principale ou squelette (Figure 1b).

On parle alors de polymère ramifié (exemple : le polyéthylène basse densité ou PEBD). Polymères linéaires et polymères ramifiés sont des thermoplastiques.

Le graphite est un exemple de macromolécule bidimensionnelle ou lamellaire (Figure 1c). Il est formé de plans d'atomes de carbone liés par des liaisons covalentes. Sa structure en feuillets lui confère d'excellentes propriétés lubrifiantes.

Les macromolécules tridimensionnelles ont une structure en réseau (Figure 1d). La formation du réseau ou réticulation peut se faire pendant la synthèse des macromolécules ou à partir de chaînes linéaires déjà polymérisées (exemple : vulcanisation du caoutchouc). Deux grandes classes polymères sont associées à une structure en réseau : les élastomères (réseau lâche) et les thermodurcissables (réseau dense).

II.7 Les nanocomposites :

Les nanocomposites sont les matériaux renforcés par des particules de taille nanométrique. Leur particularité, par rapport aux autres composites, est de présenter une très grande quantité d'interfaces, et une petite distance interarticulaire. De fait, les phénomènes physiques, mis en jeu à la surface, vont jouer un rôle non négligeable dans le comportement mécanique des matériaux usinés. Les forces d'interaction entre particules de renforts mêmes faibles, peuvent donner lieu à une agrégation des charges, allant jusqu'à l'échelle de l'échantillon (percolation).

II.8 Classification des nanocomposites :

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

II.8.1 Classification suivant la nature de la matrice :

On peut appliquer la classification classique des composites suivant la nature de la matrice, dans l'ordre croissant de la température d'utilisation.

a) Composites à matrice organique : Elles se divisent en deux groupes :

Les matrices thermoplastiques et les matrices thermodurcissables : Ce type est aussi appelé Les matrices thermoplastiques englobes (Polyamide PA, Polyéthylène PE : Polypropylène PP, Polystyrène PS, Polycarbonate PC, etc. . . .) 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 ne peuvent être utilisés que dans un domaine de températures ne dépassant pas 200 à 300°C. Il existe des matériaux comme le

PEEK (Poly éther cétone) (dit thermoplastiques) qui peuvent être utilisés à $T > 300^{\circ}\text{C}$ de par sa haute température de fusion. Contrairement aux matrices thermoplastiques, les matrices thermodurcissables (ou résines thermodurcissables) ne peuvent être mises en forme qu'une fois. En effet, après polymérisation en présence d'un catalyseur, ces résines conduisent à un réseau très réticulé qui ne peut être détruit que par un apport important de chaleur. Ainsi, les matrices thermodurcissables possèdent des propriétés mécaniques et thermiques plus élevées que les matrices thermoplastiques. Les principales résines thermodurcissables sont: Les résines polyesters insaturées, les résines de condensation et les résines époxydes.

b) Composites à matrice métallique :

Dans 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 (Métal-matrix composites) sont développés grâce à la facilité et à la maîtrise des procédés de fabrication ainsi qu'à leur faible coût. Ils peuvent être utilisés jusqu'à 600°C .

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

symbole	Définition
CMAI	Composite à matrice aluminium
CMM	Composite à matrice métallique
CMMg	Composite à matrice magnésium
CMTi	Composite à matrice titane
PAN	Polyacrylonitrile
PCS	Polyarbosilane
PTCS	polytitanocarbosilane

c) Composites à matrice céramique :

Ils sont utilisés pour des applications à plus haute température jusqu'à 1000°C , commencent 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.8.2 Classification suivant la forme de nanocharge :

En général, il est couramment admis que le classement des nanocomposites se fait selon le facteur de forme de la charge incorporée (rapport entre la longueur et l'épaisseur ou le diamètre).

Dans la définition admise des nanocomposites les renforts doivent avoir au moins une de leurs dimensions morphologiques inférieure à 100 nm et peuvent être classés en fonction de leur géométrie. On trouve alors trois classifications qui sont possibles.

a) Nanocharges à une dimension nanométrique (feuilletés) :

Possèdent deux directions privilégiées. La particule possède une dimension de l'ordre du nanomètre et les deux autres de l'ordre du micromètre. Parmi ce type de matériaux, les argiles sont probablement les plus connues car elles sont naturelles donc faciles à extraire.

b) Nanocharges à deux dimensions nanométriques (nanofibres) :

Sont des particules ayant deux dimensions de l'ordre du nanomètre. La troisième est beaucoup plus grande. Il existe des fibres creuses, les plus connues étant les nanotubes de carbone qui possèdent en particulier des propriétés mécaniques et électriques exceptionnelles.

Ils peuvent être introduits dans une grande variété de matrices polymères (polyamide PA, polyester PE, polycarbonate PC....). La dispersion des nanotubes dans le polymère est essentielle pour obtenir les propriétés désirées. L'ajout de ces derniers dans la matrice peut augmenter la viscosité du polymère mais l'effet est moins prononcé que celui observé avec des fibres conventionnelles.

c) Nanocharges à trois dimensions nanométriques (nanoparticules) :

Les trois dimensions de la particule sont de l'ordre du nanomètre. Il s'agit le plus souvent de particules de forme sphérique dont le diamètre est compris entre 30 et 150 nm.

Dans cette catégorie on compte, par exemple, les agrégats d'atomes, les nanoparticules métalliques (or, fer, cobalt, argent, platine...) et les fullerènes. Le gain des propriétés physiques particulières (optiques, électriques, magnétiques...) sont recherchés lors de l'ajout de ce type de particule. En plus de sa nature, la capacité d'une particule à s'organiser au sein

d'une matrice polymère dépend de sa taille et surtout de sa géométrie. Celle-ci caractérise le facteur déforme qui est défini comme le rapport de la plus grande et la plus petite dimension de la charge.

Tableau II.3 représente quelques exemples de valeurs de facteur de forme pour divers types de nanocharges.

Géométrie	Renforts	Dimensions caractéristique	Facteur de forme (L / ϕ , L/e)	Surface spécifique (m ² /g)
Sphérique	TiO ₂	ϕ =8-40 nm	1	7-160
	Noire de carbone	ϕ =250 nm	1	7-12
	silice pyrogène	ϕ =5-40 nm	1	50-400
tubulaires	Nanotube de carbone	ϕ =1-5 nm L=10-100 μ m	>1000	6
lamellaires	Talc montmorillonite	L=1-20 μ m	5-20	2-35
		e=0.2-6 μ m L=0.6-1 μ m e= 1 nm	600-1000	700-800

II.9 Propriétés des nano composites :

II.9.1 Les propriétés thermiques :

Les principales améliorations recherchées par l'incorporation de l'argile à des polymères sont la stabilité thermique et la tenue au feu. En effet, l'ajout de ces charges améliore et stabilise les Polymères thermiquement. Cette stabilité thermique est généralement évaluée par analyse thermogravimétrie sous atmosphère inerte ou oxydante. L'existence d'une argile ou silicates lamellaires exfoliés dans une matrice polymérique augmente sa température de dégradation [Zhu 1999], ce qui valorise le polymère et permet son utilisation à de plus hautes températures.

II.9.2 Propriétés électriques :

Les polymères sont caractérisés par leurs effets isolants notamment les thermoplastiques, dans le but de diminuer leurs résistivités afin d'assurer des propriétés conductrices et antistatiques, ils sont renforcés par des amochages de noir de carbone ou des particules métalliques qui ont de bonnes propriétés électriques, permettant la réduction de l'accumulation de charges statiques de surface, et la diminution des effets des radiations

électromagnétiques sur les équipements électroniques [AVL 99]. Un autre exemple est l'ajout des charges est dans les peintures pour colorer, mais également pour améliorer la conduction électrique et permettre les dépôts par cataphorèse [Amarelis 2005]

II.9.3 Propriétés barrière :

L'incorporation de petites quantités d'argile augmente les propriétés barrière vis-à-vis de l'eau et des gaz. En effet, les lamelles de silicate que l'on retrouve dans la structure des argiles sont imperméables à l'eau et aux gaz. Ainsi, elles augmentent la distance à parcourir pour les molécules qui diffusent. La quantité d'argile incorporée dans les polymères et le rapport de forme des renforts contribuent à l'amélioration des propriétés barrière.

II.9.4 Propriétés mécaniques:

Comportement au feu: L'utilisation de nanocharges comme alternative aux agents retardateurs de flamme conventionnels permet d'améliorer fortement le comportement au feu des polymères. La charge la plus communément utilisée à cet effet est l'argile.

II.10 Elaboration des nanocomposites à matrice polymère :

Nanotechnologie des polymères. Il existe trois grandes voies pour l'élaboration des nanocomposites à matrice polymère.

a) Polymérisation in situ :

Historiquement, cette méthode fut la première ayant permis d'obtenir des nanocomposites à charge lamellaire au sein du centre de recherche de Toyota, par la polymérisation d' ϵ -caprolactame (monomère du nylon-6) en présence de montmorillonite. Les phases organiques et inorganiques sont mélangées sous forme de monomère polymérisable. La synthèse des deux phases se fait alors simultanément. Et provoquent une réaction de polymérisation in situ. La réaction de polymérisation peut aussi être déclenchée par chauffage ou par rayonnement.

b) Mélange en solution :

Le principe d'élaboration repose sur la possibilité de disperser la silice dans un solvant dans lequel le polymère est soluble, le solvant est ensuite évaporé lentement afin d'éviter la

formation de bulles d'air, on obtient le nanocomposite. L'avantage de cette méthode est qu'elle permet d'abaisser la viscosité et la température de mise en œuvre.

En revanche, l'étape d'extraction du solvant est cruciale car il faut empêcher les nano charges de s'agréger à nouveau.

c) Mélange à l'état fondu :

Le procédé d'obtention par mélange à l'état fondu est reporté pour la première fois par Varia et col, en 1993. Le principe repose sur le mélange de la matrice polymère à l'état fondu avec les nanocharges modifiées ou non. Dans ces conditions, la mobilité des chaînes de polymère est suffisante, si l'interaction entre la matrice polymère et les nanocharges est bonne pour former un nanocomposites intercalé ou exfolié.

Le grand intérêt de cette méthode est de s'affranchir de l'utilisation d'un solvant et de permettre l'utilisation des techniques de mise en œuvre classiques des polymères. De par sa simplicité et sa rentabilité, cette méthode est préférée dans le milieu industriel.

II.11 Dispersion des renforts:

II.11.1 Utilisation des ultrasons:

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

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

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

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

II.11.2 Dispersion mécanique par tricylindre:

À l'origine, cet appareil a été conçu pour broyer dans l'industrie pharmaceutique ou alimentaire. Son utilisation pour disperser les CNT est récente. On a montré que le tricylindre est un outil assez performant pour disperser de manière homogène les CNT dans une résine époxy [Bozlar 2009]. Ils ont pu ainsi obtenir des niveaux de conductivité électrique et thermique supérieurs à d'autres travaux (utilisant notamment l'ultrason) cités dans la littérature.

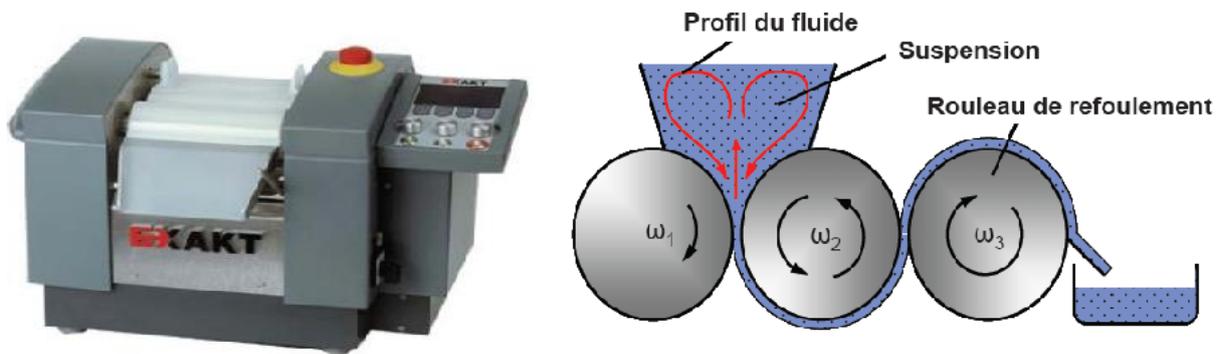


Figure II.6 a) Tri cylindre Exact 80E b) Schéma du circuit [Bozlar 2009]

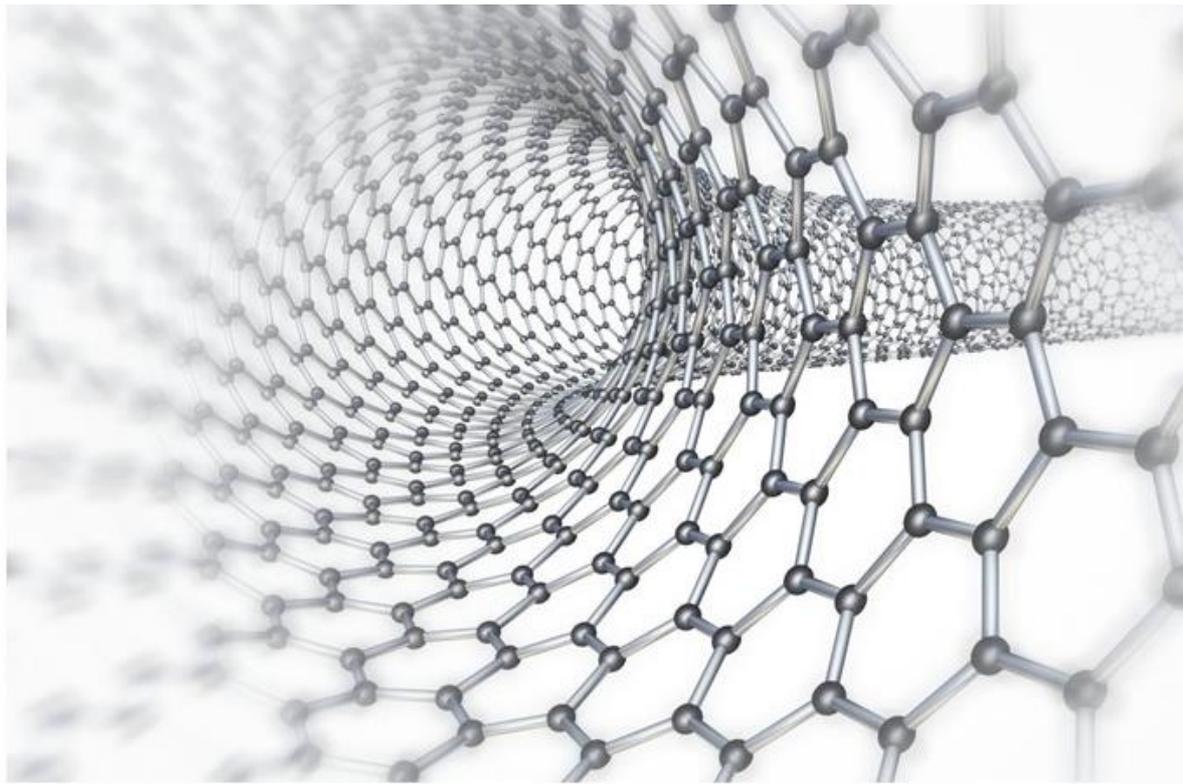
II.12 Conclusion:

L'étude sur les nanocomposite NTC/polymère suggère que le nanotube de carbone agrandie potentiel pour modifier les propriétés des matrices de polymère. La quantité de la NTC/polymère nanocomposites dépend de nombreux facteurs comme le type de la NTC, chiralité, pureté, densité des défauts, rapport/ longueur, chargement, dispersion, alignement et adhérence interraciale entre la matrice de nanotubes et de polymères.

Le plus grand défi dans la réalisation du plein potentiel de la NTC est à réaliser la dispersion homogène de NTC. La tâche réelle de disperser les NTC à matrice polymère est effectuée au cours de sa fabrication. Les trois principales techniques de traitement, nommément, polymérisation de solution, fondu et in situ ont leurs avantages uniques : fabrication nano composites NTC /polymère. Bien que les solutions mélange composite de haute qualité de produit mais le compound âge de fondu est beaucoup plus simple et option pour la production à grande échelle.

Récemment, la polymérisation in situ est aussi présente beaucoup de potentiel en fabrication nano composites NTC /polymère. Le succès de la technique de traitement est directement lié à la performance du composite. L'amélioration maximale des propriétés mécaniques de la matrice de polymère est observée dans le cas de polymérisation in situ qui produit la liaison covalente entre le NTC et polymère de matrice. Cependant il négativement influence les propriétés électroniques du composite. Donc finalement, nous pouvons conclure que NTC est idéal pour la fabrication de polymères composites, mais certains problèmes doivent être abordés avant de réaliser pleinement les propriétés extraordinaires de NTC en polymère nano composites.

*la charge critique de flambement d'un
nanotube de carbone type zigzag*



CHAPITRE : III

III.1 Introduction :

Les nanotubes de carbone (NTCs) sont des macromolécules cylindriques composés d'atomes de carbone dans une structure hexagonale périodique.

La recherche sur les propriétés mécaniques des nanotubes de carbone est proposée depuis que les NTCs ont été découverts par Iijima [Iijima 1991]. Les résultats de la recherche prouvent que les propriétés mécaniques des nanotubes de carbone exposées sont très supérieures. Bien qu'il y ait de divers rapports dans la littérature sur les propriétés exactes des NTCs, des résultats théoriques et expérimentaux ont montré un module élastique pour les NTCs extrêmement haut, plus grand que 1 TPa. Ainsi, le comportement mécanique des NTCs a été le sujet de nombreuses études récentes [Poncharal 1999].

La charge critique de flambement d'un nanotube de carbone mono-paroi de type zigzag (SWCNT) sont étudiées, en tenant compte à la fois de la chiralité et de l'effet d'échelle. Sur la base de la théorie d'élasticité non locale et le modèle de poutre de Timoshenko. La solution pour la charge critique est obtenu dans l'influence de la chiralité du nanotube de carbone, le coefficient à petite échelle, le nombre de mode, et le rapporte de (L/d) de (SWCNTs).

III.2 Les nanotubes de carbone mono-paroi (SWCNTs) :

Le nanotube de carbone mono-paroi (SWCNTs) pour « Single Walled Carbon Nanotube » peut être vu comme l'enroulement d'une forme stable de feuille de graphène sur elle-même produisant ainsi un cylindre. Les nanotubes de carbone mono-feuille (Single Walled Carbon Nanotube « SWCNTs ») ont découverts par Béthune et Iijima en 1993.

Les hexagones décrivent des cercles perpendiculaires à l'axe du tube pour obtient un nanotube zigzag (Figure III.1).

Les nanotubes multicouches ont un diamètre variant bien entendu avec le nombre de feuillets : entre 2 et 25 nm, pour une longueur allant de 20 à 80 μm .

Les atomes de carbone restent dans un état d'hybridation (sp^2). Sa géométrie est déterminée par son diamètre et son hélicite. Cette dernière dépend des conditions d'enroulement de la feuille de graphène. Elles sont définies par un vecteur de chiralité noté (\vec{ch}) ou bien par un angle d'hélicite et un diamètre.

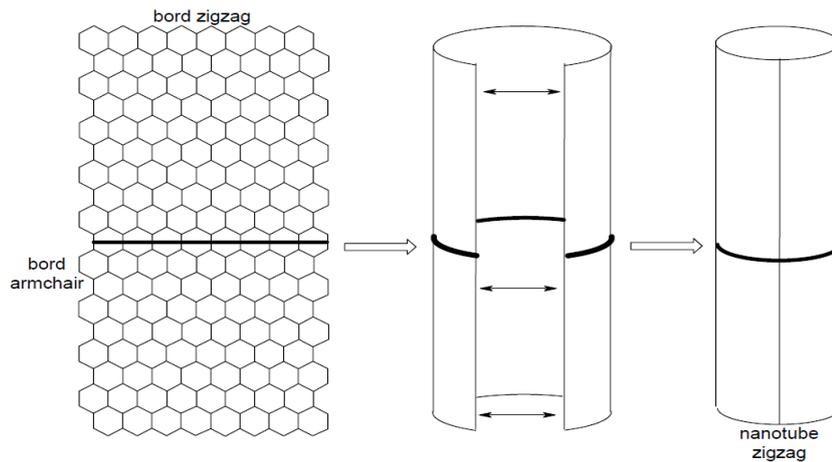


Figure III.1 : Repliage d'un feuillet graphène et raccordement de manière à former un nanotube zigzag.

Selon la longueur de liaison d'atomes de carbone, pour le graphite ($a=1,42\text{\AA}$). C'est la même valeur est utilisée pour les nanotubes. Mais, selon ($a=1,44\text{\AA}$) est une meilleure approximation des nanotubes. Il doit vraiment dépendre de la courbure du tube. Une valeur légèrement plus grande pour plus de la courbure est connue (Figure III.2).

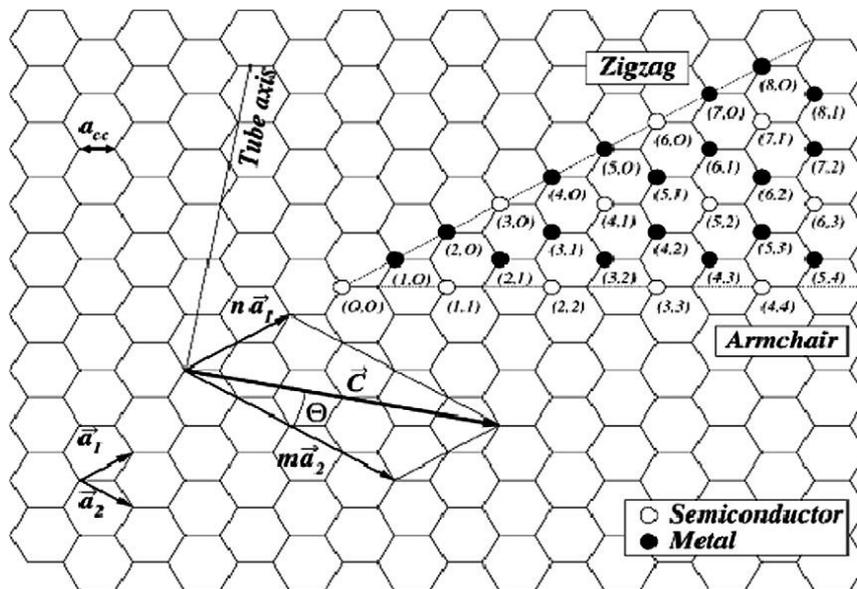


Figure III.2 : Structure d'un plan de graphène en deux dimensions. Le réseau hexagonal est décrit à partir des deux vecteurs de base \vec{a}_1 et \vec{a}_2 [Yongdong 2006].

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

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

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

L'angle $(\vec{\theta})$ entre (\vec{ch}) et le vecteur de base (\vec{a}_1) est appelé angle chiral. Les nanotubes se divisent en deux familles : les nanotubes chiraux et les nanotubes non chiraux. Les nanotubes non chiraux possèdent une symétrie miroir, ce qui n'est pas le cas des nanotubes chiraux. Les hexagones dessinent une hélice sur la surface du nanotube. [Izard 2004].

Dans le type Zigzag on a : $(\vec{\theta}) = 0$.

On déduit l'expression du diamètre du nanotube :

$$d = \frac{ch}{\pi} \quad (3.2)$$

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

$$\vec{ch} = \sqrt{a^2 3(n^2 + m^2 + nm)} \quad (3.3)$$

Si on remplace l'équation (3.3) dans (3.2) on obtient:

$$d = \frac{\sqrt{a^2 3(n^2 + m^2 + nm)}}{\pi} \quad (3.4)$$

D'après la simplification on trouve que le diamètre du tube intérieur des nanotubes de carbone peut être exprimé en nombres entiers (n, m) :

$$d = a\sqrt{3(n^2 + m^2 + nm)} / \pi \quad (3.5)$$

Pour le type zigzag on a $(n=0$ ou $m=0)$ on prend $m=0$ et on déduit l'expression du diamètre du nanotube :

$$d = an\sqrt{3} / \pi \quad (3.6)$$

III.3 Modèle de Timoshenko :

Cette théorie est une amélioration du modèle d'Euler-Bernoulli puisqu'elle tient compte également de l'inertie de rotation et de la déformation de cisaillement qui se produit dans une barre pendant qu'elle vibre. Le modèle implique deux équations d'ondes couplées.

III.4 L'équation non local du modèle Timoshenko :

Les relations non locales pour les nano-faisans actuels peuvent être approchées d'une forme unidimensionnelle comme :

$$\sigma_x - e0a^2 \frac{\partial^2 \sigma_x}{\partial x^2} = E \left(z \frac{\partial \psi}{\partial x} \right) \quad (3.7)$$

$$\tau_{xz} - e0a^2 \frac{\partial^2 \tau_{xz}}{\partial x^2} = G \left(\psi - \frac{\partial w}{\partial x} \right) \quad (3.8)$$

Où E et G sont respectivement le module d'élasticité et le module de cisaillement de la nano poutre, e0a est le paramètre non local, (e0) est une constante appropriée à chaque matière et (a) est une longueur caractéristique interne. Le paramètre non local dépend des conditions aux limites, chiralité, les formes de mode, le nombre de murs, et le type de mouvement. Jusqu'à présent, il n'existe aucune étude rigoureuse faite sur l'estimation de la valeur du paramètre non local. Il est suggéré que la valeur du paramètre non local peut être déterminé en faisant une comparaison des courbes de dispersion de la mécanique des milieux continus non locaux et la simulation de la dynamique moléculaire . En général, une estimation attentive du paramètre non local est (e0a < 2 nm) pour un nanotube de carbone a un seul mur [Wang].

$\sigma_x, \tau_{xz}, e0a$ et ψ représentent respectivement la Contrainte normal, Contrainte tangentielle, la Coefficient de l'effet à échelle réduite, L'angle de rotation de la section d'une poutre.

Selon le model de Timoshenko le moment et la force de cisaillement représente par ces relation

$$\frac{dT}{dx} = -P \frac{d^2 w}{dx^2} \quad \text{et} \quad \frac{dM}{dx} = T \quad (3.9)$$

Où P est la charge critique de flambement de nanotube de carbone. M et T sont le moment de flexion résultant et la force de cisaillement résultante, respectivement, peut être définie par :

$$M = \int_A z \sigma_x dA, \quad T = \int_A \tau_{xy} dA \quad (3.10)$$

Les équations régissant le flambement et les conditions aux limites appariassent sous la même forme que dans la théorie de Timoshenko locale, mais il faut noter que les expressions du moment et de la force de cisaillement pour la théorie non locale sont différentes, cela est due aux relations constitutives non locales. [Érigent 1983].

La force de cisaillement et le moment de flexion pour le modèle non local peuvent être exprimés en fonction des équations. (3.7), (3.8), (3.9) et (3.10).

$$T = \beta AG \left(\psi - \frac{dw}{dx} \right) - e0a^2 p \frac{d^3 w}{dx^3} \quad (3.11)$$

$$M = EI \frac{d\psi}{dx} - e0a^2 P \frac{d^2 w}{dx^2} \quad (3.12)$$

Où β est le facteur de correction du cisaillement (9/10), la surface de la poutre $\left(A = \frac{\pi(d+t)^2}{4} - \frac{\pi(d-t)^2}{4} \right)$, le moment d'inertie donné $\left(I = \frac{\pi(d+t)^4}{64} - \frac{\pi(d-t)^4}{64} \right)$, le module de cisaillement $\left(G = \frac{E}{2(1+\mu)} \right)$ avec ($\mu = 0,19$), le module de Young ($E = 1000Gpa$).

A partir de l'équation (3.11) on obtient l'angle de rotation de la section de la poutre :

$$\psi = \frac{T}{\beta AG} + \frac{dw}{dx} + \frac{e0a^2 p}{\beta AG} \frac{d^3 w}{dx^3} \quad (3.13)$$

En substituant les équations (3.11), (3.12) et (3.13) à l'équation (3.9) :

$$EI \frac{d^2 T}{dx^2} + EI \frac{d^3 w}{dx^3} + e0a^2 \frac{EI}{\beta AG} \frac{d^5 T}{dx^5} - e0a^2 P \frac{d^3 w}{dx^3} - T - e0a^2 P \frac{d^3 w}{dx^3} + e0a^2 P \frac{d^3 w}{dx^3} = 0 \quad (3.14)$$

Après la simplification de l'équation (3.14), On obtient l'équation différentielle suivante de la théorie non locale de Timoshenko :

$$EI \frac{d^4 w}{dx^4} + P \frac{d^2 w}{dx^2} \left(1 - e0a^2 \frac{d^2}{dx^2} \right) \left(1 - \frac{EI}{\beta AG} \frac{d^2}{dx^2} \right) = 0 \quad (3.15)$$

III.5 Calcul de la charge critique de flambement (P) :

A partir de l'équation (3.15) et pour calculer la charge critique de flambement (P), on utilise la condition aux limites.

$$w = \bar{w} \sin(\lambda x) \quad (3.13)$$

$$\lambda = \frac{N\pi}{L} \quad (3.14)$$

Avec \bar{w} l'amplitude de déflexion du nanotube.

La dérivée et la simplification de l'équation (3.14) nous a permis de déterminer la charge critique de flambement (P) :

$$P = \frac{EI\lambda^2}{\left(1 + e_0 a^2 \lambda^2\right) \left(1 + \frac{EI}{\beta AG} \lambda^2\right)} \quad (3.16)$$

D'où

P , N , t , w sont représentés respectivement, la Charge critique de flambement (nN), Nombre de mode, Epaisseur de la couche du nanotube ($t=0.34\text{nm}$) et l'amplitude de la déformation de la poutre. [Bao 2004].

III.7 Résultats et discussions :

Pour étudier la charge critique de flambement du nanotube de carbone monocouche type Zigzag (SWCNTs) et sur la base des formulations obtenues ci-dessus avec le modèle de poutre Timoshenko non local, les résultats comprenant l'effet du coefficient à échelle ($e_0 a$), du nombre de mode (N) et de rapport longueur au diamètre (L/d) de (SWCNTs) sont analysés et discutés.

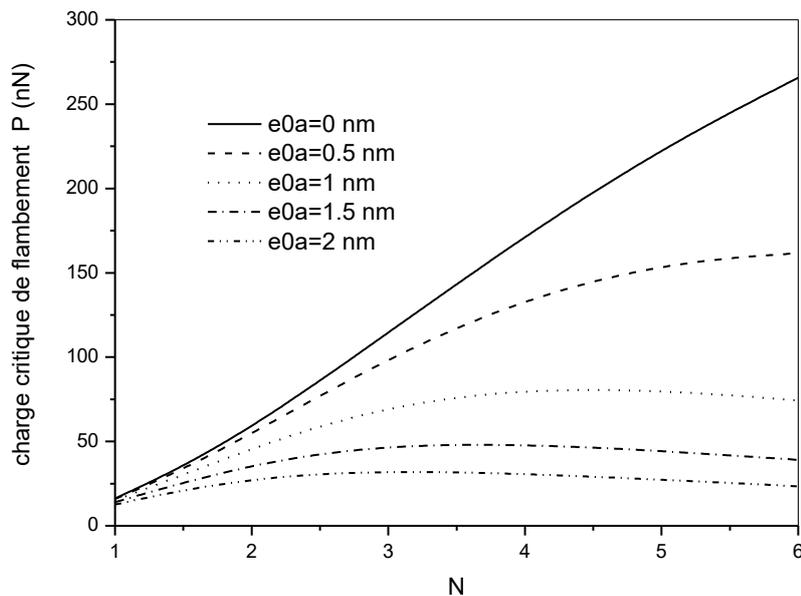


Figure III. 3 : la charge critique de flambement en fonction du nombre de mode (N) pour différents valeur de (e_0a).

Dans la (figures III.3) en présent la variation de la charge critique de flambement d'un nanotube de carbone monocouche type zigzag en fonction du nombre de mode(N) pour différentes valeurs de petite échelle, ($e_0a=0, 0.5, 1, 1.5, 2$ nm). Le rapport de la longueur au diamètre (L/d) est 10. Le nombre de maille $n=15$ sont considérés.

Nous voyons que la charge critique de flambement augmente avec l'augmentation du nombre de mode (N) puis elle stabilise pour les valeurs élevées de N. Cette augmentation est due à la variation de configuration de la déformation du nanotube pour différent mode. De plus, l'utilisation du mode nonlocal ($e_0a \neq 0$) qui prendre compte les efforts entre atomes donne des résultats précise.

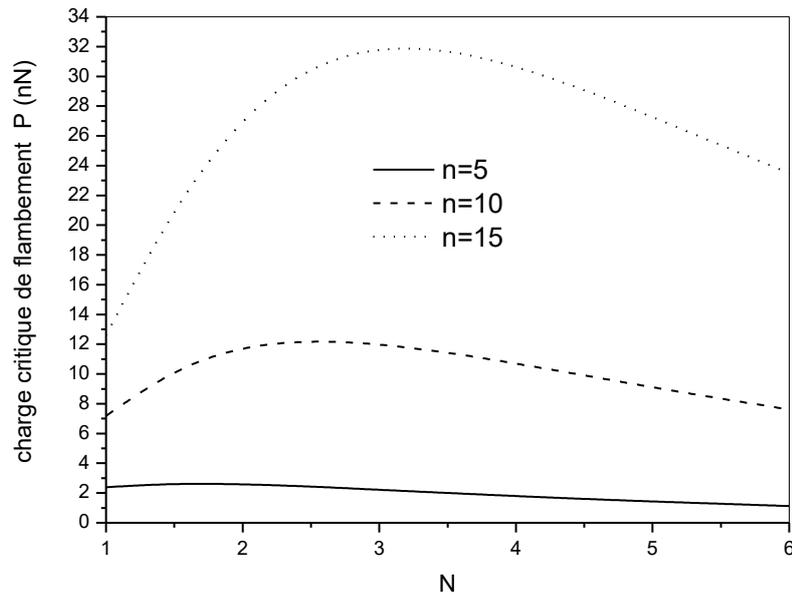


Figure III.4 : la charge critique de flambement en fonction du nombre de mode (N) d'un NTC monocouche type zigzag, pour différents valeurs de nombre de maille (n).

Dans la (figures III.4) en présent la variation de la charge critique de flambement d'un nanotube de carbone monocouche type zigzag en fonction du nombre de mode(N) pour différentes valeurs du nombre de maille (n=5, 10, 15). Le rapport de la longueur au diamètre (L/d) est 10. La valeur de petite échelle ($e_0a=2\text{nm}$), sont considérés.

On a observé que lorsque le nombre de maille (n) augmente la charge critique de flambement augmente.

La raison de cette variation est attribuée à l'augmentation ou la diminution du diamètre de nanotube de carbone qui augmente la surface de la section. Donc la charge critique de flambement a une relation directe avec la chiralité du nanotube.

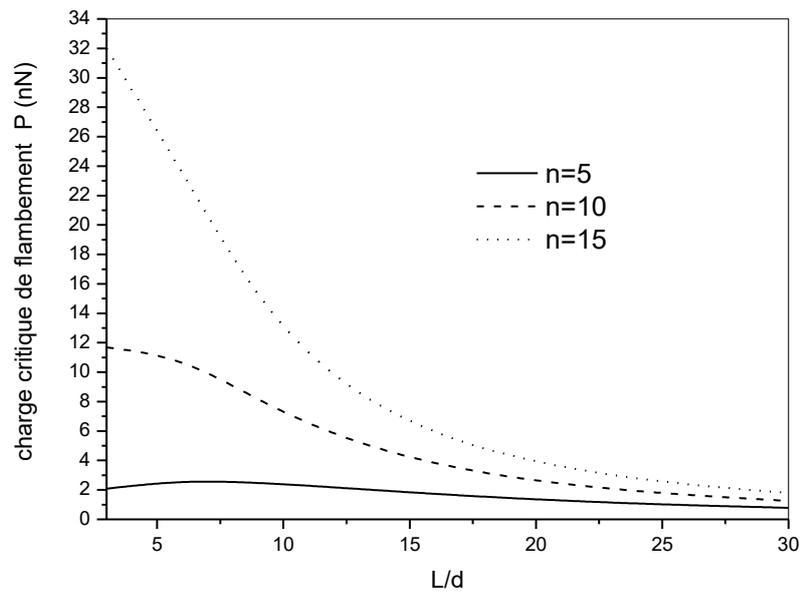


Figure III.5 : l'effet du rapport L/d et la chiralité de NTC monocouche type zigzag, pour différents valeurs de la longueur (n) sur la charge critique de flambement.

Dans la (figure III.5) en présente l'effet du rapport de la longueur au diamètre L/d et la chiralité de NTC monocouche sur la charge critique de flambement, avec le paramètre non local $e_0a=2\text{nm}$, et le nombre de mode $N=1$.

Dans cette figure il est vu que la charge critique de flambement diminue si le rapport (L/d) augmente ou si la longueur du nanotube augmente. Et en voit clairement que la charge critique de flambement diminue si le nombre de maille (n) diminue, de sorte que l'augmentation du nombre de maille agrandit le rayon du nanotube qui augmente la charge critique de flambement.

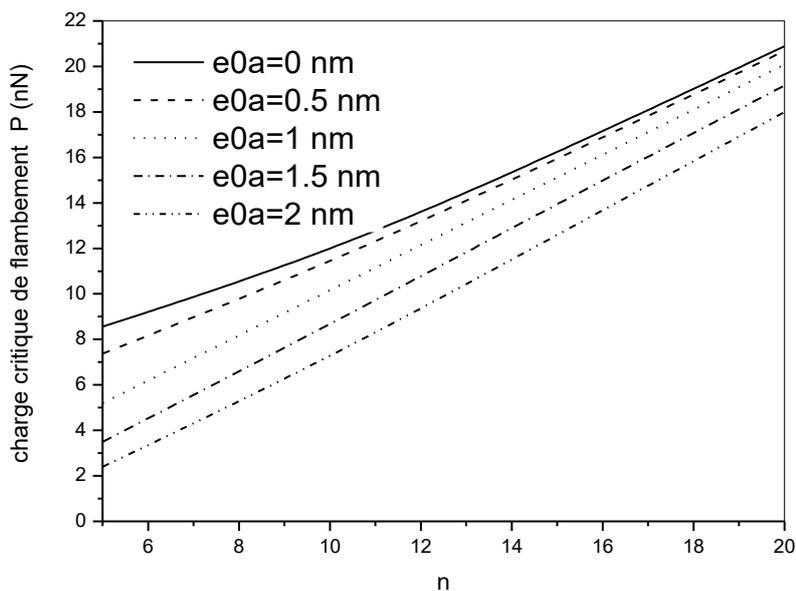


Figure III.6 : la charge critique de flambement en fonction du nombre de maille(n) d'un NTC monocouche type zigzag, pour différents valeurs de (e_0a), ($N=1$, $L/d=10$).

La charge critique de flambement en fonction de l'indice de chiralité (n) d'un NTC monocouche type zigzag, pour différents valeurs de ($e_0a=0, 0.5, 1, 1.5, 2$ nm), Le rapport de la longueur au diamètre (L/d) est 10, et le nombre de mode ($N=1$).

Il est vu dans les (figure III.6) que la charge critique de flambement de nanotube de carbone augmente si la valeur de nombre de maille(n) ou le diamètre du nanotube augmente.

Tableau III.1 : liste des valeurs de la charge critique de flambement non local pour différente chiralité, en variant le nombre de mode (N) et le rapport (L/d) et le paramètre non local (e_0a), des nanotubes de carbone mono couche type zigzag.

(n, m)	L/d =5		L/d =10	
	N=1	N = 3	N=1	N =3
(2,0)	27.01834190	55.04421838	9.939103736	39.62912241
(4,0)	28.00260395	90.94815910	8.394443619	49.34943022
(6,0)	31.47293165	121.7241431	8.986202445	58.65253551
(8,0)	36.56440885	152.6141437	10.25249036	69.68072887
(10,0)	42.46317566	184.2434209	11.80466254	81.81007995
(12,0)	48.80293958	216.4880242	13.50321050	94.59879580
(14,0)	55.40632473	249.1769411	15.28642656	107.7999964
(16,0)	62.17885308	282.1823896	17.12293795	121.2728477
(18,0)	69.06603798	315.4167736	18.99514081	134.9328930
(20,0)	76.03439077	348.8203765	20.89240432	148.7269299

Les résultats montrent la dépendance de la charge critique de flambement non local avec la chiralité du nanotube de carbone, le rapporte (L/d) et le nombre de mode (N).

Il est vu que la charge critique de flambement augmente également à mesure que la valeur du diamètre des nanotubes de carbone et le nombre de mode augmente. Par contre la charge critique de flambement diminue avec l'augmentation de la longueur du nanotube

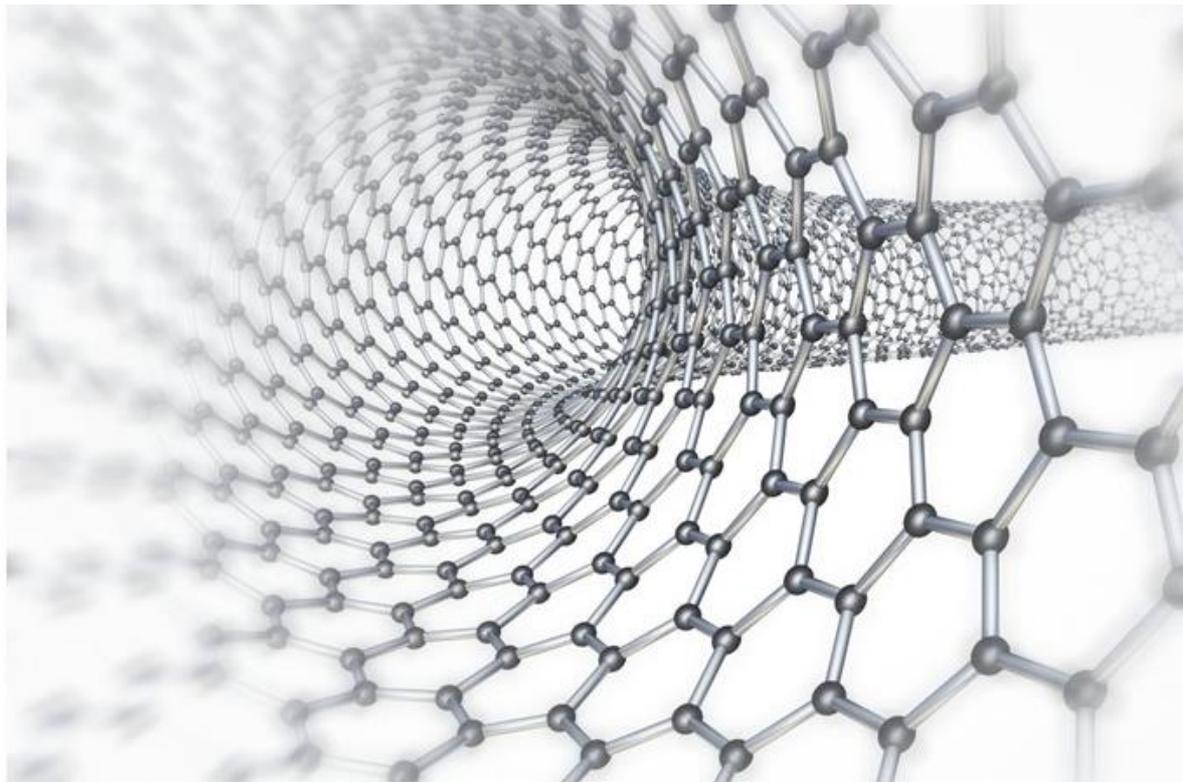
III.8 Conclusion :

Dans le cadre de ce chapitre nous avons étudié la charge critique de flambement non local de (SWCNT) sous l'influence du coefficient non local (e_0a), le nombre de mode (N), le rapport (L/d) et la chiralité zigzag de (SWCNT).

Basé sur la théorie de la poutre de Timoshenko non local, nous avons obtenus la charge critique de flambement non local de (SWCNT). Les résultats obtenus indiquent la dépendance de la charge critique de flambement en fonction de la chiralité du nanotube de carbone, le coefficient non local (e_0a), le nombre de mode (N) le diamètre et la longueur du nanotube.

On remarque que le nombre de mode a un effet très important sur la charge critique de flambement. Cette importance effet est due à la longueur d'onde qui augmente ou diminue l'interaction entre les atomes du nanotube. En outre, la charge critique de flambement est affectée par la chiralité type zigzag, lorsque le diamètre du nanotube de carbone augmente la charge critique de flambement augmente. De plus l'effet de la longueur du nanotube sur la charge critique de flambement est prononcé pour le nanotube court. La raison de cet effet est qu'un nanotube de carbone avec un plus petit diamètre ou une longueur très importante a une plus grande courbure.

*la charge critique de flambement d'un
nanotube de carbone type zigzag situé
dans un milieu élastique*



CHAPITRE : IV

IV.1 Introduction :

Les nanotubes de carbone (NTCs) constituent l'une des classes de nanomatériaux les plus intensivement étudiées en raison de leur utilisation potentielle dans un certain nombre d'applications. Récemment, l'effet de confinement provenant des interactions spécifiques de nanoparticules métalliques avec les parois des NTCs est devenu l'objet d'un domaine de recherche qui utilise les NTCs comme nanoréacteurs. Le but de ce travail de thèse est d'étudier et d'exploiter l'effet de confinement résultant de l'interaction entre des nanoparticules métalliques (Ru, Co, Pd) et la cavité interne de nanotubes de carbone de type multi-parois.

La matrice polymère est considérée comme une fondation élastique. Ces structures (nanotube de carbone/polymère) sont représentées par plusieurs approches telles que Winkler, Pasternak ou Vlassov. La modélisation Winkler est l'une des méthodes les plus fondamentales a été proposée en 1867 par Winkler.

Dans ce chapitre l'étude est concernée par le développement du modèle élastique non local de la poutre Timoshenko et l'effet du paramètre du module Winkler sur la charge critique de flambement des nanotubes de carbone monocouche (SWCNTs) type Zigzag situé dans un milieu élastique.

IV.2 Le modèle Winkler :

Pour calculer les contraintes s'exerçant sous une fondation reposante sur un milieu élastique, Winkler (1867) a supposé que la réaction du sol à chaque point sous la fondation est proportionnelle à la déflexion de la fondation à ce point. La déformation verticale caractéristique de la fondation est donc définie par l'utilisation de ressorts identiques, indépendants, étroitement espacés, discrets et linéairement élastiques. La constante de proportionnalité de ces ressorts est connue comme étant le coefficient de réaction du sol K_S (Figure I.37).

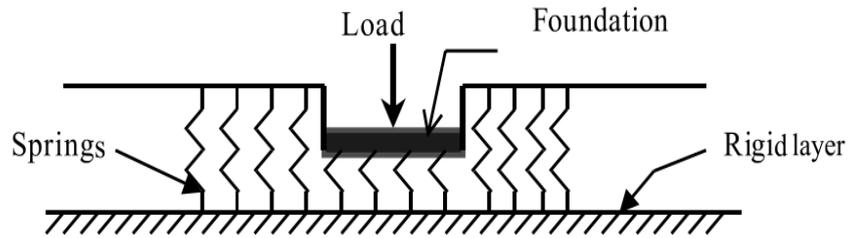


Figure IV.1. Modèle de Winkler

L'inconvénient de ce modèle est qu'il ne prend pas en compte l'interaction entre les ressorts, ce qui revient à négliger le cisaillement vertical dans le sol. En conséquence, une discontinuité de déplacement se crée entre la zone chargée et la zone non chargée sous la fondation.

Le modèle de Winkler peut être amélioré en introduisant certaines formes d'interaction entre les ressorts tels que des éléments en flexion (poutres dans une dimension (1D), plaques (2D), Hetényi, 1946), des couches de cisaillement, des membranes sous traction constante (Kerr, 1964). Ces modèles ont un autre paramètre constant qui caractérise l'interaction entre les ressorts.

Le milieu élastique exerce une pression le long de l'axe (x), agissant sur le tube extérieur, cette pression est due à l'entourage du milieu élastique qui est modélisé comme une suite de ressorts identiques a un module (kw).

De ce fait, le milieu élastique exerce une densité de force égale à:

$$f(x) = -kw\omega \quad (4.1)$$

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

IV.3 Le modèle non local de la poutre Timoshenko :

La réponse des matériaux à l'échelle nanométrique est différente de ceux de leurs homologues en vrac. L'élasticité non local est d'abord considérée par [A.C. Eringen]. Il a supposé que la contrainte a un point de référence est en fonction du champ de déformation à chaque point de la continuité. [A.C. Eringen] a proposé une forme différentielle pour la relation de comportement non local s'exprime comme suit :

$$\sigma_x - e0a^2 \frac{\partial^2 \sigma_x}{\partial x^2} = E \left(z \frac{\partial \psi}{\partial x} \right) \quad (4.2)$$

$$\tau_{xz} - e0a^2 \frac{\partial^2 \tau_{xz}}{\partial x^2} = G \left(\psi - \frac{\partial w}{\partial x} \right) \quad (4.3)$$

Selon le modèle de Timoshenko le moment et la force de cisaillement représentée par ces relation :

$$\frac{dT}{dx} - f(x) = -P \frac{d^2 w}{dx^2} \quad \text{et} \quad \frac{dM}{dx} = T \quad (4.4)$$

M et T sont le moment de flexion résultant et la force de cisaillement résultante, respectivement, peut être définie par :

$$M = \int_A z \sigma_x dA, \quad T = \int_A \tau_{xy} dA \quad (4.5)$$

$\int_A z dA$ Dans l'équation (4.2) et $\int_A dA$ dans l'équation (4.3):

$$\int_A z \sigma_x dA - e0a^2 \frac{\partial^2 \int_A z \sigma_x dA}{\partial x^2} = \int_A z E dA \left(z \frac{\partial \psi}{\partial x} \right) \quad (4.6)$$

$$\int_A \tau_{xz} dA - e0a^2 \frac{\partial^2 \int_A \tau_{xz} dA}{\partial x^2} = \int G dA \left(\psi - \frac{\partial w}{\partial x} \right) \quad (4.7)$$

Si on remplace l'équation (4.5) dans (4.6) et (4.7), on obtient :

$$M - e0a^2 \frac{\partial^2 M}{\partial x^2} = EI \frac{\partial \psi}{\partial x} \quad (4.8)$$

$$T - e0a^2 \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = \beta AG \left(\psi - \frac{\partial w}{\partial x} \right) \quad (4.9)$$

Ou β est le facteur de correction du cisaillement (9/10), et $\left(I = \int_A z^2 dA \right)$

En remplaçant l'équation (4.4) aux équations (4.8) et (4.9) :

$$M = e0a^2 \left(f(x) - p \frac{d^2w}{dx^2} \right) + EI \frac{\partial \psi}{\partial x} \quad (4.10)$$

$$T = \beta AG \left(\psi - \frac{\partial w}{\partial x} \right) + e0a^2 \left(\frac{df(x)}{dx} - p \frac{d^3w}{dx^3} \right) \quad (4.11)$$

Avec T et M sont respectivement la force de cisaillement et le moment de flexion pour le modèle non local.

A partir de l'équation (4.11) on obtient l'angle de rotation de la section de la poutre. :

$$\psi = \frac{T}{\beta AG} + \frac{dw}{dx} - \frac{e0a^2}{\beta AG} \left(\frac{df(x)}{dx} - p \frac{d^3w}{dx^3} \right) \quad (4.12)$$

En substituant les équations (4.10), (4.11) et (4.12) à l'équation (4.4) :

$$\frac{d}{dx} \left[EI \frac{d^2T}{dx^2} + EI \frac{d^3w}{dx^3} - e0a^2 \frac{EI}{\beta AG} \frac{d^2}{dx^2} \left(\frac{df(x)}{dx} - p \frac{d^3w}{dx^3} \right) + e0a^2 \frac{d}{dx} \left(f(x) - p \frac{d^2w}{dx^2} \right) - T \right] = 0 \quad (4.13)$$

Après la simplification de l'équation (3.13), On obtient l'équation différentielle suivante de la théorie non local de Timoshenko :

$$EI \frac{d^4w}{dx^4} + \left(f(x) - p \frac{d^2w}{dx^2} \right) \left(-1 + e0a^2 \frac{d^2}{dx^2} \right) \left(1 - \frac{EI}{\beta AG} \frac{d^2}{dx^2} \right) = 0 \quad (4.14)$$

IV.4 Calcul de la charge critique de flambement (P) :

A partir de l'équation (4.14) et pour calculer la charge critique de flambement (P), en utilise la condition au limité.

$$w = \bar{w} \sin(\lambda x) \quad (4.15)$$

$$\lambda = \frac{N\pi}{L} \quad (4.16)$$

Avec \bar{w} l'amplitude de déflexion du nanotube.

En remplaçant Les équations (4.15) et (4.1) dans l'équation (3.14) :

$$EI \frac{d^4 \bar{w} \sin(\lambda x)}{dx^4} + \left(-k_w \omega - P \frac{d^2 \bar{w} \sin(\lambda x)}{dx^2} \right) \left(-1 + e_0 a^2 \frac{d^2}{dx^2} \right) \left(1 - \frac{EI}{\beta A G} \frac{d^2}{dx^2} \right) = 0 \quad (3.17)$$

La dérivée et la simplification de l'équation (3.17) nous a permis de déterminer la charge critique de flambement (P) :

$$P = \frac{EI \lambda^2}{\left(1 + e_0 a^2 \lambda^2 \right) \left(1 + \frac{EI}{\beta A G} \lambda^2 \right)} - \frac{k_w}{\lambda^2} \quad (3.18)$$

D'où

P , k_w , t , w et N sont représentent respectivement, la Charge critique de flambement (nN) de Timoshenko non local, le module de Winkler, Epaisseur de la couche du nanotube ($t=0.34\text{nm}$) [Bao 2004] et l'amplitude de la déformation de la poutre, et le nombre de mode.

IV.5 : Résultats et discussions :

Pour étudier la charge critique de flambement d'un nanotube de carbone monocouche (SWCNTs), Et basé sur les formulations obtenues ci-dessus avec le modèle élastique de la poutre Timoshenko non local.

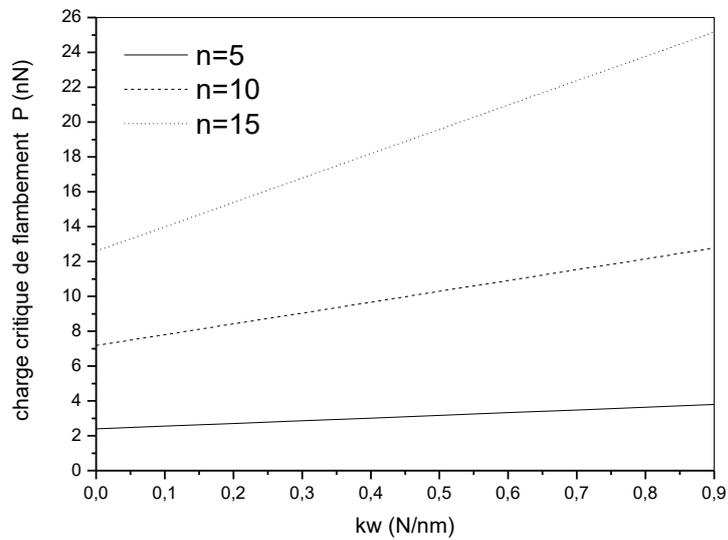


Figure IV. 2 : la charge critique de flambement d'un nanotube de carbone mono-paroi en fonction du paramètre Winkler pour différente chiralité. Ou $e_0a=2\text{nm}$, $N=1$ et $(L/d=10)$.

Dans cette figure en présent la variation de la charge critique de flambement d'un nanotube de carbone monocouche type zigzag en fonction de (k_w), pour différentes valeurs du nombre de maille(n).

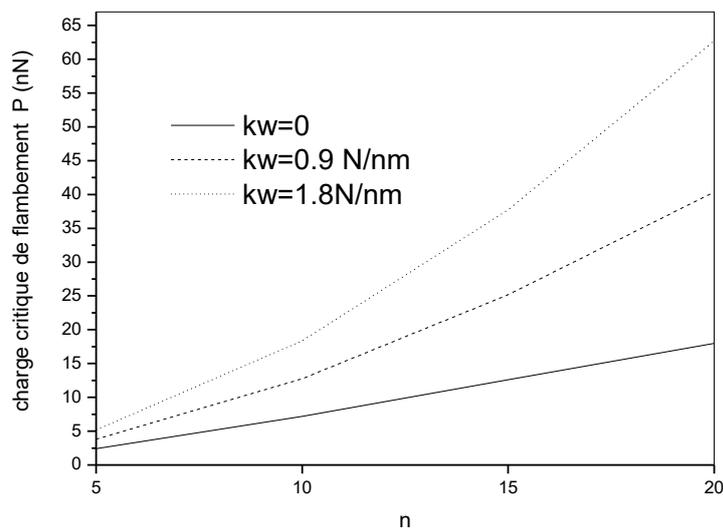


Figure IV.3 : la charge critique de flambement en fonction du nombre de maille (n) d'un NTC monocouche type zigzag, pour différents valeurs de (k_w).

Dans la (figures IV.3) en présent la variation de la charge critique de flambement d'un nanotube de carbone monocouche type zigzag en fonction du nombre de maille (n) pour

différentes valeurs de ($k_w=0$, $k_w=0.9\text{nN/nm}^3$, $k_w=1.8\text{ nN/nm}^3$). Le rapport de la longueur au diamètre (L/d) est 10. Le nombre de mode $N=1$ et $e_0a=2\text{nm}$.

Nous voyons que la charge critique de flambement dans les (figure IV.2, IV.3) augment avec l'augmentation de Nombre de maille (n) et le paramètre du module Winkler (k_w). Cette augmentation est due à la rigidité du milieu élastique qui couvre le nanotube de carbone.

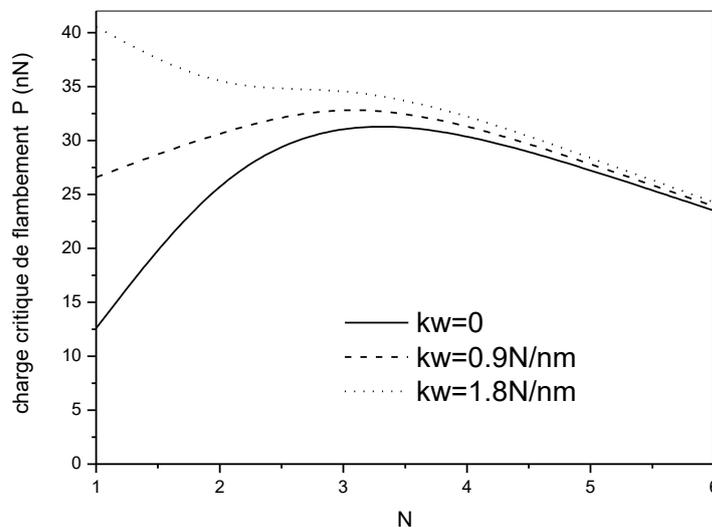


Figure IV.4 : la charge critique de flambement en fonction du nombre de mode (N) d'un NTC monocouche type zigzag, pour différents valeur de (k_w), ou $e_0a=2\text{nm}$, ($L/d=10$) et $n=15$.

Les Figures (IV.4) montre la variation de la charge critique de flambement de (SWCNT) zigzag en fonction du nombre de mode pour différent valeurs de module Winkler ou ($e_0a=2\text{nm}$), ($L/d=10$), ($n=15$).

Il est clair que la valeur de la charge critique de flambement augmente si la valeur de module Winkler augmente pour les nanotubes de carbone type zigzag.

D'autre part, si le nombre de mode augmente on a une diminution de la charge critique de flambement. Cette diminution de la charge critique est attribuée à l'effet du nombre de mode qui provoque une déformation du nanotube et la matrice polymère.

Sur la base du modèle non local Timoshenko, la relation entre la charge critique de flambement (P), la chiralité, le rapport (L/d) et le module de Winkler du milieu élastique est présentée dans le (tableaux IV.1) :

Tableau IV.1 : la charge critique de flambement en fonction de module Winkler (kw) pour le (SWCNTs) type zigzag, pour $e_0a = 0$ nm et $N=1$.

(n, m)	L/d =5		L/d =10	
	Kw=0	Kw=0.9 N/mm	Kw=0	Kw=0.9 N/mm
(2,0)	27.01834190	27.07423278	9.939103736	10.16266726
(4,0)	28.00260395	28.22616748	8.394443619	9.288697729
(6,0)	31.47293165	31.97594959	8.986202445	10.99827419
(8,0)	36.56440885	37.45866296	10.25249036	13.82950680
(10,0)	42.46317566	43.86044771	11.80466254	17.39375072
(12,0)	48.80293958	50.81501133	13.50321050	21.55149749
(14,0)	55.40632475	58.14497796	15.28642656	26.24103940
(16,0)	62.17885308	65.75586952	17.12293795	31.43100370
(18,0)	69.06603798	73.59319941	18.99514081	37.10378653
(20,0)	76.03439077	81.62347896	20.89240432	43.24875706

Il est vu que la charge critique de flambement augmente également à mesure que la l'augmentation de nombre de maille(n) et le module de Winkler. Par contre, les charges critiques de flambement diminuent si le rapport longueur/diamètre (L/d) augmente.

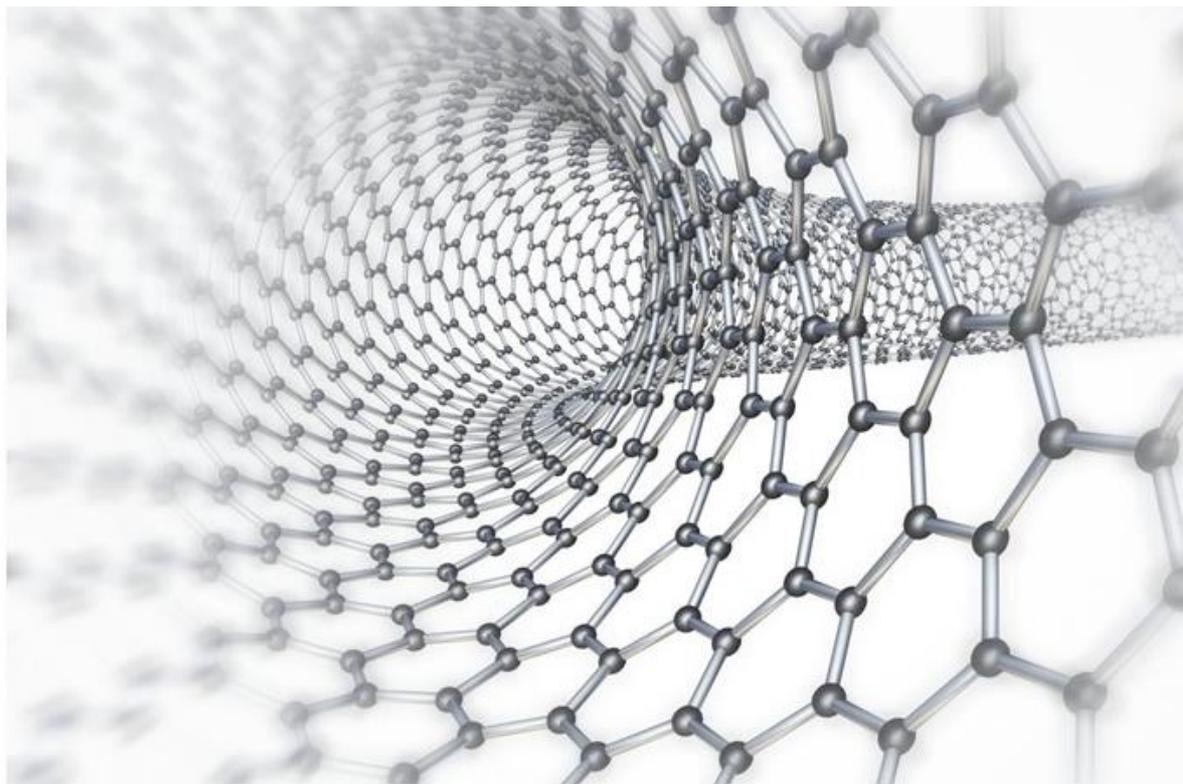
Il est clair qu'il y a une influence de la chiralité, le rapport (L/d) et le module de Winkler sur la charge critique de flambement. La raison de l'influence du rapport (L/d) est que les nanotubes de carbone de grande longueur ont une large courbure qui résulte une importante distorsion de la liaison (C-C), et lorsque la longueur du nanotube diminue l'effet de la courbure diminue et la charge critique augmente.

IV.6 Conclusion :

Dans ce travail on a présenté le développement du modèle élastique non local de la poutre Timoshenko dans un milieu élastique pour étudier l'effet de la chiralité, le rapport (L/d), le nombre de mode et le paramètre du module Winkler sur la charge critique de flambement sur un nanotube de carbone monocouche (SWCNT) type zigzag. Les résultats ont montré l'influence du milieu élastique, le nombre de maille(n), le rapport (L/d) et le nombre de mode(N) sur la charge critique de flambement.

Les valeurs de la charge critique (P) d'un nanotube de carbone monocouche sur la base du modèle non local Timoshenko diminue avec l'augmentation du nombre de mode (N) et augmentent avec l'augmentation du module Winkler.

En outre, la chiralité des nanotubes ou le diamètre a un grand effet sur la charge critique de flambement (P). D'autre part, si le rapport (L/d) augmente la charge critique de flambement diminue. La raison de cette diminution est que les nanotubes de carbone de grande longueur ont une large courbure qui résulte une importante distorsion de la liaison (C-C), et lorsque la longueur du nanotube diminue l'effet de la courbure diminue et la charge critique augmente.



Conclusion général

Conclusion générale

Cette étude détermine la charge critique de flambement et les différents paramètres pouvant influencer la distribution du flambement d'un nanotube de carbone type zigzag dans le cadre du développement analytique. Par l'utilisation du modèle élastique nonlocal de la poutre Timoshenko.

A travers le premier chapitre nous avons montré l'intérêt des NTC et de leurs propriétés diverses et multiples qui leurs permettent d'être utilisés dans différents domaines. Nous avons discuté sur les différentes synthèses, ainsi que les défauts de NTC.

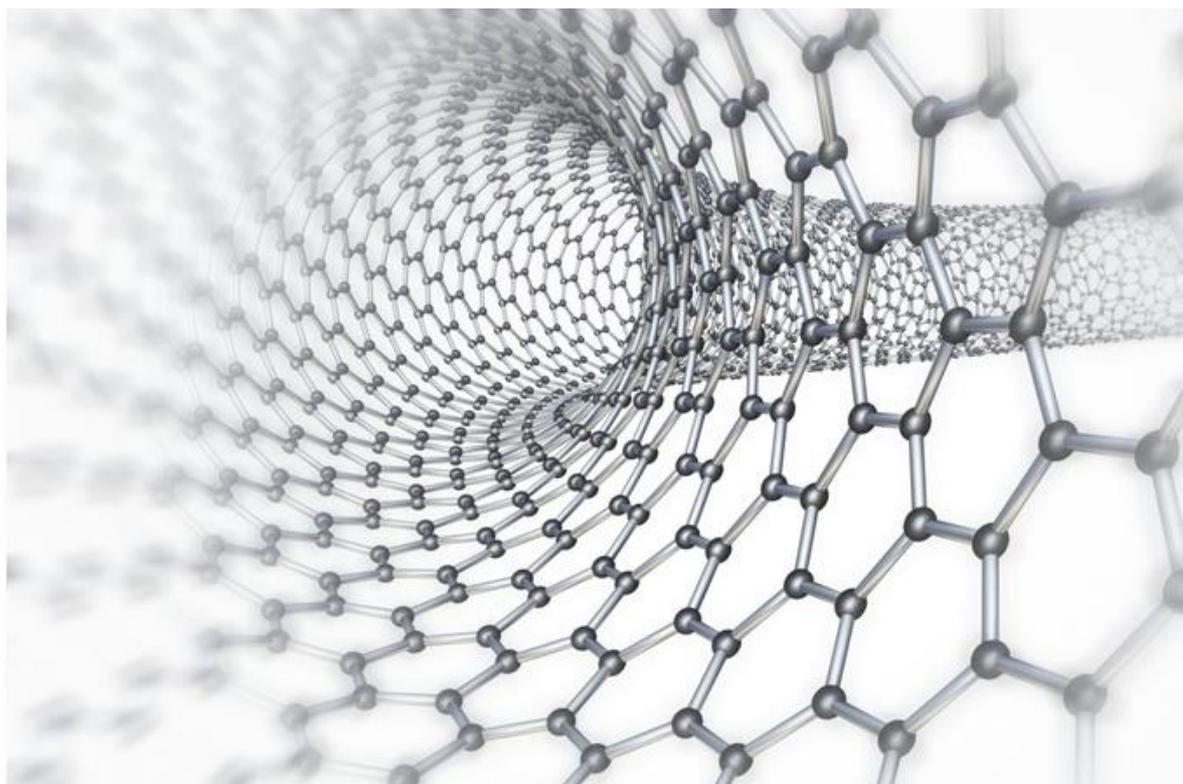
L'utilisation des NTC dans les nano composites nécessite une dispersion homogène, pour cela nous avons présenté les méthodes les plus utilisés qui donnent une dispersion uniforme.

En première partie du travail nous avons développé d'un modèle analytique. Cette méthode détermine les valeurs de la charge critique de flambement des nanotubes de carbone mono couche en appliquant le model de Timoshenko non local, La présente méthode offre la possibilité de calculer la charge critique de flambement en fonction de plusieurs paramètres, a titre d'exemple nous avons changé à chaque fois le nombre de mode(N), le coefficient e_0a , le paramètre de module de Winkler (K_w) et le rapport (L/d) et le nombre de maille(n). A l'aide de cette méthode, nous avons analysé la charge critique de flambement pour but de déterminer l'influence de chaque paramètre.

La charge critique est effectué par le coefficient à échelle réduite e_0a non local quand ce dernier augmente la charge critique diminue, et si le nombre de mode augmente et le module de winkler(K_w) augmente la charge critique de flambement augmente, la raison de l'influence de nombre de mode est attribué à la longueur d'onde.

On conclue que le diamètre du nanotube joue un rôle très important pour l'augmentation ou la diminution de la charge critique de flambement.

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 matériaux nano composites à base de nanotube de carbone pour les applications dans les domaines civils.



Références bibliographiques

Références bibliographiques

- A -

[Ajayan 1993] P.M. Ajayan, T.W. Ebbesen, T. Ichihashi, S. Iijima, K. Tanigaki, H. Hiura, *Nature*, 362 522 (1993).

[American Scientist, 1997] : B. I. Yakobson, R. E. Smalley.

- B -

[Berbera 2000] : S. Berber, Y.-K. Kwon, D. Tománek, Unusually high thermal conductivity of carbon nanotubes, *Phys. Rev. Lett.*, (2000), 84, 4613-4616.

[Bethune 1993] D. S. Bethune, C. H. Kiang, M. S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez, R. Beyers, Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer wall, *Nature*, 363, 605 (1993).

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

[Butterworth Einmann.] : Greenwood, Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, 1997, 2ème édition.

- C -

[Charlier 2003] : J. C. Charlier, J. P. Michenaud, Energetics of multilayered carbon tubules, *Phys. Rev. Lett.* 70, 1858-1861 (1993).

[Collins 2001] : P. C. Collins, M. S. Arnold, P. Avouris, Engineering Carbon Nanotubes and Nanotube Circuits Using Electrical Breakdown, *Science*, 292, 706 (2001)

- D -

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

[Dai 1996 (2)] H. Dai, J.H. Hafner, A.G. Rinzler, D.T. Colbert, R.E. Smalley, Nanotubes as nanoprobe in scanning probe microscopy, *Nature*, 384 (1996) 147.

[Ducastelle 2003], F. Ducastelle, Propriétés électroniques, Cours Ecole Nanotube Aussois

- E -

[Érigent 1983]. C. Bernard, Propriétés mécaniques des nanotubes de carbone en tant que nano sondes et leur fonctionnalisation par bio-nanoparticules, thèse de doctorat, l'Université Bordeaux

- F -

[F. A. Cotton] : Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 1998, 5ème édition, John Wiley & Sons, New York.

- G -

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

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

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

- H -

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

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

-I-

[Iijima 1991] S. Iijima, Nature, 354 :56 (1991). [Liu 1999] : C. Liu, Y. Y. Fan, M. Liu, H. M. Cheng, [Iijima 1993],S. Iijima, Helical microtubules of graphitic carbon, Nature, 354, 56 (1993).

[Iijima, Nature] : Helical microtubules of graphitic carbon, S. Iijima, Nature, 1993,

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

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

-J-

[J. E. Brady] : Holumn, Fundamentals of Chemistry, 1998, 3ème édition, John Wiley & Sons, New York.

[Jiang 2002] K. Jiang, Q. Li, S. Fan, Spinning continuous carbon nanotube yarns, Nature

-K-

[Kroto et Smalley] : H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, and R. E. Smalley, Nature 318 162 (1985) coercivities in Fe nanowires, Applied Physics Letters,,75 (1999) 3363.

[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).:

-L-

[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.

M. S. Dresselhaus, Hydrogen storage in single-walled carbon nanotubes at room temperature, Science, 286, 1127-1129 (1999).

[Liu 1998] :J. Liu, A. G. Rinzler, H. Dai, J. H. Hafner, R. Kelley Bradley, P. J. Boul, A. Lu, T. Iverson, K. Shelimov, C. B. Huffman, F. Rodriguez-Macias, Y.-S. Shon, T. Randall Lee, D. T. Colbert, R. E. Smalley, Fullerene pipes, Science, 280, 1253-1256 (1998).

-M-

[Maachou 2011] M. Maachou, M. Zidour, H. Baghdadi, N. Ziane, A. Tounsi A nonlocal Levinson beam model for free vibration analysis of zigzag single-walled carbon nanotubes including thermal effects, Solid State Communications, 151 (2011) 1467–1471

[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).

[Mintmire 1993] J. W. Mintmire, D. H. Robertson, C. T. White, J. Phys. Chem. Solids

-N-

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

-P-

[Poncharal 1999] :P. Poncharal, Z.L. Wang, D. Vgarte, W.A. de Heer, Science 283 (1999) 1513.

-Q-

[Q. Zhang] : Lanthanum complexes of spheroidal carbon shells, J. R. Heath, S. C. O'Brien, Q. Zhang, Y. Liu, R. F. Curl, H. W. Kroto, F. K. Tittel, R. E. Smalley, J. Am. Chem. Soc., 1985.

-R-

[Ren 1998] :Z. F. Ren, Z. P. Huang, J. W. Xu, J. H. Wang, P. Bush, M. P. Siegal, P. N. Provencio, Synthesis of large arrays of well-aligned carbon nanotubes on glass, Science, 282, 1105-1107 (1998).

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

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

-S-

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

[Smalley, 1985] : Buckminsterfullerene, H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, Nature, 1985, 318, 162-163.

[Smith 1998] :B.W. Smith, M. Monthieux, D.E. Luzzi, Nature, 396, 323 (1998).

[Stevens 2000] : R. Stevens, C. Nguyen, A. Cassell, L. Delzeit, M. Meyyappan, J. Hana, Improved fabrication approach for carbon nanotube probe devices, AppliedPhysicsLetters, 77 (2000)

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

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

-T-

[Tans 1997] : S.J.Tans, M.H.DevoretH.DaiA.ThessR.E.SmalleyL.J.GeerligsC.DekkerIndividual Single walld carbon nanotubes as quantum wires, Nature, 386, 474-477 (1997)

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

-V-

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

-Z-

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

[Zidour 2011]M. Zidour, K. Benrahou, A. Semmah, M. Nacéri, H. Belhadj, K. Bakhti, A. Tounsi, The thermal effect on vibration of zigzag single walled carbon nanotubes using nonlocal Timoshenko beam theory, Computational Materials Science 51 (2012) 252–260.

-W-

(web1)(Tubes@Rice, Houston).