#### 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 : Structures** 

Présenté par :

Filali ouidad

Khiar fatma zohra

Sujet du mémoire

Analyse de la vibration libre d'une poutre en polymère renforcée par des

#### nanotubes de carbone

Soutenu le 14/09/2021 devant le jury composé de :

\_ \_ \_ \_ \_ \_ \_ \_ \_ \_ \_

Dr. A. SAOULA

Pr. M.ZIDOUR

Dr. T. BENSATTALAH

Pr. T.H.DAOUADJI

Président

Encadreur

Examinateur

Examinateur

Promotion 2020 / 2021

# REMERCIEMENTS

Les remerciements sont l'unique partie de ce document écrit en toute liberté et non soumis à la relecture assidue du jury ou de mes directeurs de thèse, mais ce n'est pas pour autant la partie la plus facile à écrire. Ne cherchez donc pas d'ordre sous-entendu d'importance dans les remerciements, nous les écris en toute simplicité et surtout en toute sincérité. Je m'excuse d'ores et déjà pour les personnes que je vais oublier ...

Toute notre parfait gratitude et remerciement a Allah le plus puissant qui nous a donné la force, le courage et la volonté pour atteindre notre objectif.

Et tous les enseignants qui ont contribués à notre formation durant tous les cycles. On remercie infiniment, notre promoteur Dr : Zidour Mohamed. nous avoir pris en charges, leurs conseils judicieux et leurs grandes bienveillances, son aide et ses précieux conseils.

Aínsi ne saurons oublier de remercier les honorables membres du Jury qui nous ont fait l'immense honneur de Présider et d'examiner ce modeste travail.

Enfín, à tous ceux qui ont aidés de près ou de loin pour la réalisation de ce projet de fin d'étude.

Avec l'aíde de Díeu le tout puissant est enfin achevé ce Travaíl, lequel je dédie à toutes les personnes qui me sont Chères :

Á la mémoire de ma mère, que dieu l'accueil dans son Vaste paradis.

Á celuí quí m'a donné un sens à mon exístence, en m'offrant une éducation dígne de confíance et celuí quí m'a soutenu nuíts et jours, et durant tout mon parcours, à toí mon Père je te dís mercí.

Je le dédis à toute ma famille **FILALI**.

*Á ma chère tante, sabah quí a toujours été mon soutíen .* 

Á mon frère chaieb et ma sœurs halima et sa fille aussi, alaa .

Á tous mes amís (es) : Imen, Títa,Aída , Bassma ,Amel .

Á toutes personnes chères à mon cœur, en partículier mon fíancé ,Momoh.

Á toutes personnes que j'aíme.

wídad

# Dédicace

Je dédie ce travail:

**Á** ma famille, elle qui m'a doté d'une éducation digne, son amour a fait de moi ce que je suis aujourd'hui :

Particulièrement à mon père et ma mère , pour le gout à l'effort qu'il a suscité en moi, de par sa rigueur .

**Á** mon frère, **Mohamed** et mes sœurs, **malíka, nadjat, maría ,** quí m'avez toujours soutenu et encouragé durant ces années d'études .

Á toutes personnes chères à mon cœur.

Fatma zohra

#### Résumé:

L'utilisation des nano charges notamment les nanotubes de carbone, permet de fabriquer des nouveaux matériaux composite à hautes performances dite nano composites, à cause de leurs excellentes propriétés mécaniques, thermiques, électriques et optiques. Cela permet d'avoir de nombreuses applications dans les secteurs industriels.

Dans la présente étude, le comportement dynamique des poutres nano composites renforcées par des nanotubes de carbone a été analysé sur la base de la théorie de déformation de premier ordre par cisaillement des poutres (FSDT). Deux types des poutres poreuses, à savoir les poutres à distribution uniforme des nanotubes de carbone (UD-CNT) et fonctionnellement graduées (FG-CNT) sont pris en compte. Les deux types de poutres sont renforcés par des nanotubes de carbone à paroi simple. Les équations analytiques sont dérivées et les solutions exactes pour les analyses de la vibration libre des poutres poreuses sont obtenues. Les modèles mathématiques fournis et les solutions actuelles sont validés numériquement par comparaison avec certains résultats disponibles dans la littérature. Influence de divers paramètres des poutres poreuses renforcées, tels que les rapports géométriques, la fraction volumique, les types de renforcement et l'effet de la porosité sur les analyses de la vibration libre des poutres nano composées renforcées sont étudiés et discutés.

Mots - clés : nanotubes ; vibration ; déformation par cisaillement ; la fréquence ; porosité.

#### Abstract

The use of nano fillers, in particular carbon nano tubes, makes it possible to manufacture new high-performance composite materials known as nano composites, because of their excellent mechanical, thermal, electrical and optical properties. This makes it possible to have many applications in industrial sectors.

In the present study, the dynamic behavior of nano composite beams reinforced with carbon nano tubes was analyzed based on the first order beam shear strain theory (FSDT). Two types of porous beams, namely uniformly distributed carbon nano tube (UD-CNT) and functionally graduated (FG-CNT) beams are considered. Both types of beams are reinforced with single-walled carbon nano tubes. The analytical equations are derived and the exact solutions for the analyzes of the free vibration of porous beams are obtained. The mathematical models provided and the current solutions are validated numerically by comparison with certain results available in the literature. Influence of various parameters of reinforced porous beams, such as geometric ratios, volume fraction, types of reinforcement and the effect of porosity on free vibration analyzes of reinforced nano compound beams are studied and discussed.

Key words: nanotubes; vibration; shear strain; frequency ; porosity

يتيح استخدام مواد الحشو النانوية ، ولا سيما الأنابيب النانوية الكربونية ، إمكانية تصنيع مواد مركبة جديدة عالية الأداء تُعرف باسم المركبات النانوية ، نظرًا لخصائصها الميكانيكية والحرارية والكهربائية والبصرية الممتازة. هذا يجعل من الممكن أن يكون لديك العديد من التطبيقات في القطاعات الصناعية. في هذه الدراسة ، تم تحليل السلوك الديناميكي للحزم النانوية المركبة المقواة بأنابيب الكربون النانوية بناءً على نظرية إجهاد القص الشعاعي من الدرجة الأولى -CNJ) يتم النظر في نوعين من الحزم المسامية ، وهما الأنابيب النانوية الكربونية الكربونية الموزعة بشكل موحد .(FSDT) بتم تعزيز كلا النوعين من الحزم بأنابيب نانوية كربونية أحادية .(FG-CNT) والحزم المتدرجة وظيفيًا الجدار. يتم اشتقاق المعادلات التحليلية والحصول على الحلول الدقيقة لتحليلات الاهتزاز الحر للحزم المسامية. يتم تحتوي من صحة النماذج الرياضية المعادلات التحليلية والحصول على الحلول الدقيقة لتحليلات الاهتزاز الحر المسامية . واتحق من صحة النماذج الرياضية المعادلات التحليلية والحصول على الحلول الدقيقة لتحليلات الاهتزاز الحر المعامية. يتم المدار . يتم اشتقاق المعادلات التحليلية والحصول على الحلول الدقيقة لتحليلات الاهتزاز الحر الحزم المسامية . يتم المدار . يتم اشتقاق المعادلات التحليلية والحصول على الحلول الدقيقة لتحليلات الاهتزاز الحر الحزم المسامية. يتم التحقق من صحة النماذج الرياضية المقدمة والحلول الحالية عدديًا بالمقارنة مع بعض النتائج المتوفرة في الأدبيات . تمت دراسة ومناقشة تأثير المعلمات المختلفة للحزم المسامية المقواة ، مثل النسب الهندسية ، وكس الحجم ، وأنواع التعزيز وتأثير المسامية على تحليلات الاهتزازات الحرة المركبات النانوية المقواة

الكلمات الرئيسية: الأنابيب النانوية. اهتزاز ؛ سلالة القص التردد ؛ المسامية

Résuméi
Abstractii
iii
Liste des figuresiv
Liste des tableauxvi
Liste des abréviationsvi
Liste des notationsviii
Introduction générale1

#### CHAPITRE I : Généralité sur les nanotubes de carbone

I.1) Introduction	4
I.2) Carbone	4
I-3) Les différentes formes allotropiques naturels du carbone	4
I-3-1) Le graphite	4
I-3-2) Le Diamant	5
I-3-3) Les carbones mal organisés	6
I-4) Les différentes formes Allotropes synthétiques du carbone	6
I-4-1) Le graphène	6
I-4-2) Les fullerènes	7
1-5) Historique des nanotubes de carbone	
I-6) Les Nanotubes de carbone	9
I.7) Structure des nanotubes de carbone	11
I.7.1)Nanotubes de carbone monofeuillets, SWNT (Single Walled Nanotube)	11
I.7.2)Nanotubes de carbone multifeuillets, MWNT (Multi Walled Nanotubes)	13
I.8)Techniques de synthèses de nanotubes de carbone	14
I.8.1)Méthode de l'arc électrique	14
I.8.2)Principede la synthèse par ablation laser	15
I.8.3) Méthode de dépôt chimique en phase vapeur(CVD)	16
I.8.4) Décomposition catalytique (HiPCO)	17

#### Sommaire

I.9) Purification des nanotubes	
I.9.1) Purification par la voie humide	19
I.9.2) Purification par la voie sèche	19
I.10) Propriétés des nanotubes de carbone	20
I.10.1) Les propriétés mécaniques	20
I.10.2) Les propriétés thermiques	21
I.10.3) Les propriétés électroniques	21
I.10.4) Propriétés de capillarité	22
I.10.6) Propriétés de forme	
I.11) Défauts des nanotubes des carbones	
I.12) La production mondiale des nanotubes de carbone	23
I.13) Les domaines d'application des nanotubes de carbone	25
I.14) Risques et préventions	26
I.15)Inconvénients des Nanotubes	27
I.16) Conclusion	27
CHAPITRE II: Les matériaux composites et les nano composites	
II.1)Introduction	29
II.2)Définition d'un matériau composite	29
II.3)Caractéristiques des matériaux composites	29
II.4)Définition d'un nano composite	
II.5)Définition du polymère	
II.6)Généralités sur la structure des polymères	31
II.7)Classification des polymères	
II.7.1)Classification suivant l'origine	32
II.7.1.1)des polymères naturels	32
II.7.1.2)Les polymères artificiels	32

#### Sommaire

II.7.3) Classification selon la structure chimique
II .7.3.1) Les homopolymères
II.7.3.2) Les copolymères
II.8) Structures moléculaire des polymères solides
II.8.1) Structure amorphe et cristallin
II.8.2) Structures semi-cristall
II.8.3) Classification suivant les propriété
II.8.3.1) Les polymères métal
II.8.3.2) Les polymères céram
II.8.3.3) Les polymères organiq
II.8.3.3.1) Les matrices thermoplastiques (TP)
II.8.3.3.2) Les matrices thermodurcissables (TD)
II.8.3.3.3)Elastomères
II.9) Les nano composites et différences avec les composites « classiques »
II.9.1) Classification des nano composites
II.9.1) Classification des nano composites
II.9.1) Classification des nano composites
II.9.1) Classification des nano composites40II.9.1.2) Les composites à matrice métallique40II.9.1.3) Les composites à matrice céramique41II.9.2) Propriétés des nano composites (polymère/NTC)41
II.9.1) Classification des nano composites.40II.9.1.2) Les composites à matrice métallique.40II.9.1.3) Les composites à matrice céramique.41II.9.2) Propriétés des nano composites (polymère/NTC).41II.9.2.1)Propriétés électriques.41
II.9.1) Classification des nano composites40II.9.1.2) Les composites à matrice métallique40II.9.1.3) Les composites à matrice céramique41II.9.2) Propriétés des nano composites (polymère/NTC)41II.9.2.1)Propriétés électriques41II.9.2.2)Conductivité thermiques41
II.9.1) Classification des nano composites40II.9.1.2) Les composites à matrice métallique40II.9.1.3) Les composites à matrice céramique41II.9.2) Propriétés des nano composites (polymère/NTC)41II.9.2.1)Propriétés électriques41II.9.2.2)Conductivité thermiques41II.9.2.3)Propriétés mécaniques42
II.9.1) Classification des nano composites40II.9.1.2) Les composites à matrice métallique40II.9.1.3) Les composites à matrice céramique41II.9.2) Propriétés des nano composites (polymère/NTC)41II.9.2.1)Propriétés électriques41II.9.2.2)Conductivité thermiques41II.9.2.3)Propriétés mécaniques42II.9.2.4) Comportement au feu43
II.9.1) Classification des nano composites
II.9.1) Classification des nano composites.40II.9.1.2) Les composites à matrice métallique.40II.9.1.3) Les composites à matrice céramique.41II.9.2) Propriétés des nano composites (polymère/NTC).41II.9.2.1)Propriétés électriques.41II.9.2.2)Conductivité thermiques.41II.9.2.3)Propriétés mécaniques.42II.9.2.4) Comportement au feu43II.9.3) Interface matrice-renfort dans les nano composites à matrice polymère.43II.9.4) Techniques de mise en œuvre.44
II.9.1) Classification des nano composites.40II.9.1.2) Les composites à matrice métallique.40II.9.1.3) Les composites à matrice céramique.41II.9.2) Propriétés des nano composites (polymère/NTC).41II.9.2.1)Propriétés électriques.41II.9.2.2)Conductivité thermiques.41II.9.2.3)Propriétés mécaniques.42II.9.2.4) Comportement au feu.43II.9.3) Interface matrice-renfort dans les nano composites à matrice polymère.43II.9.4) Techniques de mise en œuvre.44II.9.4.1) Polymérisation in situ.44
II.9.1) Classification des nano composites.  40    II.9.1.2) Les composites à matrice métallique.  40    II.9.1.3) Les composites à matrice céramique.  41    II.9.2) Propriétés des nano composites (polymère/NTC).  41    II.9.2.1)Propriétés électriques.  41    II.9.2.2)Conductivité thermiques.  41    II.9.2.3)Propriétés mécaniques.  42    II.9.2.4) Comportement au feu.  43    II.9.3.1 Interface matrice-renfort dans les nano composites à matrice polymère.  43    II.9.4) Techniques de mise en œuvre.  44    II.9.4.1) Polymérisation in situ.  44
II.9.1) Classification des nano composites.  40    II.9.1.2) Les composites à matrice métallique.  40    II.9.1.3) Les composites à matrice céramique.  41    II.9.2) Propriétés des nano composites (polymère/NTC).  41    II.9.2.1)Propriétés des nano composites (polymère/NTC).  41    II.9.2.1)Propriétés électriques.  41    II.9.2.2)Conductivité thermiques.  41    II.9.2.3)Propriétés mécaniques.  42    II.9.2.4) Comportement au feu.  43    II.9.3) Interface matrice-renfort dans les nano composites à matrice polymère.  43    II.9.4) Techniques de mise en œuvre.  44    II.9.4.1) Polymérisation in situ.  44    II.9.4.2) Mélange en solution.  44

II.9.5.1) Utilisation des ultrasons
II.9.5.2) Dispersion mécanique par tri cylindre
II.10) Application des nano composites dans le domaine de Génie civil
II.11) Conclusion
CHAPITRE III: Les théories des poutres et la porosité
III .1) introduction
III.2) Les différentes théories des poutres
III .2.1) Théorie d'Euler Bernoulli ou bien théorie classique des poutres
III.2.2) Théorie de Timoshenko
III.2.3) Théorie d'ordre élevé(HSDT)
III.3) les matériaux poreux et la porosité56
III.3.1) les matériaux poreux (interstices)
III.3.2) Porosité
III.4) La caractérisation de la porosité
III.4.1) Porosimétrie par Intrusion d'Eau59
III.4.2) Porosimétrie par intrusion de mercure
III.4.3) Stéréologie
III.4.4) La microtomographie60
III.4.5) Diffusion de rayonnement
III.4.6) Les ultrasons
III.5) Effet de la porosité sur les propriétés mécaniques des matériaux
III.5.1) Porosité et module d'élasticité longitudinale (le module de Young/porosité)62
III.5.2) Porosité et le module de cisaillement (le module de cisaillement /porosité)63
III.5.3) Porosité et le coefficient de Poisson v (le coefficient de Poisson v /porosité)

#### Chapitre IV : Développement Mathématique du présent modèle

IV.1) Introduction	67
IV.2) Géométrie et propriétés de la poutre nano composite avec porosité	67
IV.3) Équations de mouvement du présent modèle	70
IV.4) Conclusion	74

#### **CHAPITRE V: Résultats et discussions**

V 3) conclusion	
Conclusion générale	
Conclusion générale	

#### Bibliographie

#### Chapitre I

<b>Figure I .1 :</b> Forme cristallin de graphène5
Figure I.2: Forme et structure du diamant
<b>Figure I .3 :</b> Le graphène, modèle de base des autres matériaux du carbone : mis en boule en fullerènes, enroulé en nanotubes ou empilé en graphite7
Figure I.4 : Du C60 au C80 : les atomes ajoutés au C60 pour obtenir le C70 et le C80 sont    représentés en rouge
Figure I.5: Image TEM de l'extrémité d'un nanotube multicouche
Figure I.6: quelques dates intéressantes dans le développement des nanotubes de carbone9
Figure I.7 : Structure d'un nanotube de carbone10
Figure I.8:Représentation schématique des principes les formes de nano fibres et nanotubes    de carbone:  a)  CNF-R,  b)  CNF-P,  c)  CNF-H,  d)  MWCNT  et  e)    SWCNT.
<b>Figure I.9:</b> Représentation de la structure tubulaire creuse de : a) nanotube mono-paroi ; b) nanotube bi-parois et c) nanotube multi-parois
<b>Figure I.10.a:</b> Nanotubes de carbone mono feuillet (SWNT). à gauche : Nanotube chiral (6,4) au centre : Nanotube(10,0) zig-zag (notez la découpe transversale du tube en forme de zig-zag) à droite :Nanotube (10,10) armchair (notez la découpe transversale du tube en forme de chaise). Les tubes ont des diamètres respectifs 0.68 nm, 0.78 nm et 1.36 nm
Figure I.10.b: Différent structures de carbone
<b>Figure I .11 :</b> Représentation des structures moléculaires d'un nanotube mono feuillet (SWNT) et d'un nanotube multi feuillet (MWNT)
<b>figure I.12 :</b> Structures possibles des MWNT. à gauche : type poupée russe. à droite : type rouleau de Parchemin
<b>Figure I .13 :</b> Schéma d'un réacteur de synthèse de nanotubes de carbone par la méthode de l'arc électrique
Figure I.14 : Schéma représentant un réacteur de type ablation laser permettant la production de nanotubes de carbone
Figure I.15 : Schéma d'un réacteur CVD pour la croissance des(NTC)17
<b>Figure I.16 :</b> Nanotubes synthétisés par CVD : a. (MWNT) désorientés b. (SWNT) orientés verticalement par soutien mutuel
Figure I.17 : Production de nanotubes par méthode HiP Co

Figure I.18 : Propriété électronique de nanotube de carbone mono feuillet en fonction de leurs indices de chiralité ( n, m)
Figure I .19 : Influence du nombre d'atome de carbone sur la courbure23
<b>Figure I.20 :</b> Défauts pentagonaux et heptagonaux se traduisa nt par : (a) un coude, (b) des jonctions Y, (c) un changement de diamètre
Figure I.21:Prévisions d'évolution du marché des nanotubes de carbone de 2012 à 201624
Figure I.22: Secteurs d'activité des nanotubes de carbone en 201225

#### Chapitre II

Figure II .1 : Exemple de matériau composite
Figure II.2 : Exemple d'un nano composite
Figure II.3 : Les liaisons entre les atomes dans les polymères
Figure II. 4: Classification des architectures macromoléculaires selon Tamolia33
<b>Figure II.5 :</b> (a) Schématisation de la structure type d'une pelo te statistique, (b) Schématisation du repliement des chaînes dans un monocristal
Figure II.6 : Structure d'un polymère semi-cristallin
Figure II .7 : Application des résines époxy
<b>Figure II.8 :</b> Evolution de la conductivité thermique dans un nano composite à matrice polyuréthane, avec des MWCNTs modifiés par deux voies chimiques différentes42
<b>Figure II.9</b> : Méthodes d'élaborations des nano composites polymères : a) mise en œuvre dans le fondu, b) mise en solution et c) polymérisation in situ
Figure II .10:  L'influence de la dispersion des (CNTs) par ultrasons. (a) (CNTs) dans    l'éthanol.
<b>Figure II.11 :</b> a)Tri cylindre Exact 80E (Source : Exact VertriebsGmbH, Allemagne).b) Schéma du circuit d'un fluide disperse par tri cylindre (Source : IPAT, TUBraunschweig, Allemagne)
Chapitre III
Figure III 1. Cinématique d'Euler Permoulli

Figure III.I : - Cinematique d'Euler Bernoulli	
Figure III.2 : Cinématique de Timoshenko	53
<b>Figure III .3</b> : Variation de la fonction de gauchissement $f(z) = z$ et $f'(z)$ en fonction de	
l'épaisseur	.54

Figure III .4 : Cinématique de la Théorie d'Ordre Elevé	55
FigureIII.5 : (a)la porosité d'interstice, (b) la porosité de fissure	56
Figure III.6 : Exemples de matériaux poreux	57
Figure III.7 : Schématisation d'un milieu poreux	58

#### chapitre IV

#### Chapitre V

Figure V.1 : Variation de la fréquence adimensionnelle  $\varpi$  d'une poutre X-CNT en fonction

**Figure V.2** : Variation de la fréquence adimensionnelle  $\varpi$  d'une poutre O-CNT en fonction du rapport L/h pour différent valeur de porosité ( $V_{cnt}^* = 0.12......79$ 

**Figure V.4 :** Variation de la adimensionnelle  $\varpi$  d'une poutre O-CNT en fonction du rapport L/h et différent valeur de la fraction volumique  $V_{cnt}^*$  (P=1%)......80

#### **Chapitre I**

Tableau I.1: Comparaison des propriétés mécaniques des CNT et d'autres matériaux......21

#### **Chapitre II**

Tableau II.1: les propriétés de	s mat	rices thermod	lurcissables	(TD)	
<b>Tableau II.2 :</b> Avantages et inconvénients de l'ajout de nanoparticules aux polymères40					
Tableau  II.3 : Comparaison    AUTO  AUTO	des	différentes	méthodes	d'élaboration des	composites
polymeres/NTC	• • • • • • •	•••••			46

#### **Chapitre V**

**Tableau V.2:** Valeurs de fréquence  $\overline{\omega}$  de la poutre poreuse pour les différents types de distribution, porosité et pourcentage de porosité P, L/h=10, m=1 et  $V_{cnt}^* = 0.12$  ......76

**Tableau V.3:** Valeurs de fréquence  $\overline{\omega}$  de la poutre de type (X-CNT) pour les différents types de porosité, fraction volumique et valeurs du rapport L/h (m=1)......77

- $sp^1$ ,  $sp^2$ ,  $sp^3$ : Trois formes allotropiques
- $C^{12}$ ,  $C^{13}$ ,  $C^{14}$ : les forme de carbone dans la nature.
- $1S^2 2S^2 2P^2$ : configuration électronique dans l'état fondamental.
- $\overrightarrow{c_h}$ : Vecteur chiral.
- $\overleftarrow{a_1}$ ,  $\overleftarrow{a_2}$ : Les vecteurs unitaires.
- $\theta$  : angle chiral.
- M,n : les indice de vecteur.
- C\_c : La liaison carbone-carbone.
- $\delta u_s$ ; Énergie de déformation.
- $\delta k$ : Énergie cinétique.
- $\partial$ : Dérivée partielle.
- $\sigma_{x:}$ : La contrainte normale.
- $\tau_{xz}$ : La contrainte transversale de cisaillement.
- $\beta$  : Le coefficient de correction
- $v_{cnt}^*$ : La fraction de volumique.
- $\overleftarrow{\omega}$ : La fréquence adimensionnelle.
- $\omega$ : La fréquence propre
- L : la longueur de la poutre.
- h : l'hoteur de la poutre.
- m : nombre de mode.
- $V_{cnt}$ : Fraction volumique de nanotube de carbone.
- $V_p$ : Fraction volumique de polymère.
- $p^p$ : La masse volumique de polymère .
- $p^{cnt}$ : La masse volumique de nanotube de carbone.
- $v^p$ : Coefficient de poisson de polymère.

- $v^{cnt}$  : Coefficient de poisson de nanotube de carbone
- $E_{11}$ : Module de Young équivalente l'axe longitudinale
- $E_{22}$ : Module de Young équivalente l'axe transversale.
- $E_{11}^{cnt}$ : Module de Young de nanotube de carbone suivant l'axe horizontale.
- $E_{22}^{cnt}$ : Module de Young de nanotube de carbone suivant l'axe verticale
- $G_{12}$ : Module de cisaillement équivalent.
- $G_{12}^{cnt}$ : Module de cisaillement de nanotube de carbone.
- $u_0(x)$ : Déplacement axiale de la fibre moyenne.
- $w_0(x)$ : Déplacement transversale de la fibre moyenne.
- $\gamma_{xz}, \varepsilon_x$ : Composante de déformation.
- $\phi_x$ : La rotation due au cisaillement.
- $\eta_1, \eta_2, \eta_3$ : Coefficients de l'échelle.
- N,m,Q : Les efforts résultants.
- $A_{11}$ : La rigidité de membrane.
- $B_{11}$ : La rigidité de couplage.
- $c_{11}$ : La rigidité de flexion.
- S : Elément de la matrice

#### Liste des abréviations :

AFM: Microscopie à force atomique

CCVD: Catalytic Chemical Vapor Deposition.

CNT: Nanotube de carbone

CVD: Chemical Vapor Deposition.

HiPCo: Décomposition de CO a haute pression.

**MWCNT**: Nanotube de carbone multi-paroi.

SWCNT :Nanotube de carbone mono-paroi.

DWCNT : Nanotube de carbone bi-paroi.

**PA** : le polyamide

**CO**:Monoxyde de carbone.

CO2: Dioxyde de carbone.

TSDT: Les théories d'ordre élevé et du troisième ordre.

**CNTRC** : Poutre composite renforcée par des nanotubes de carbone.

**GPa** : Giga pascale.

TPa : Terra pascale.

TEM : Microscopie électronique de transmission.

NTC : Nanotube de carbone.

**PVC** : le polychlorure de vinyle

**PE** : le polyéthylène.

**PP** : le polypropylène.

**PS** : le polystyrène.

**PA** : le polyamide

**PA** : le polyamide

**PC** : le polycarbonate.

**TP** : Thermoplastiques.

 $\boldsymbol{TD}: Thermodurc is sables$ 

- **PMMA**: Poly méthacrylate de méMMCs :
- MMCs : Composites à matrice métallique
- FSDT: Théorie de premier ordre de déformation de cisaillement(Timoshenko).
- **HSDT** : Théorie d'ordre élevé.

#### **Introduction générale:**

Les nanotechnologies sont aujourd'hui un phénomène de société au niveau mondial. Cette nouvelle discipline relève de défis aussi bien économiques que politiques car elle s'établit comme une science d'avenir, à l'interface entre plusieurs domaines scientifiques. Par conséquent, le développement de ces technologies suscite des intérêts industriels qui ne cessent de croître, mais aussi des interrogations environnementales et sanitaires. Diverses structures nanométriques sont apparues au cours des deux dernières décennies, parmi celles-ci on trouve principalement les nano fils, les nanoparticules et surtout les nanotubes de carbone (CNTs) [Bozlar 2009]

Depuis la découverte en 1991 par Sumio Iijima [Iijima,1991] des surprenantes propriétés électriques, mécaniques et thermiques des nanotubes de carbone, le monde industriel s'est beaucoup penché sur différents scientifique et les domaines d'application des nanotubes de carbone. En effet, ce matériau est d'ores et déjà utilisé pour l'élaboration d'alliages et de composites [Min YU,2013] de plus en plus solides (par exemple : les cadres de vélos Peugeot ou les pneus Michelin). Toutefois, ces applications n'exploitent qu'un faible pourcentage du potentiel de ces nanotubes et sont centrées sur leurs caractéristiques mécaniques alors que les propriétés électriques sont tout aussi exceptionnelles. Ainsi de nombreuses études visant l'utilisation possible des nanotubes de carbone dans le domaine de l'électronique ont été initiées. On peut citer entre autres l'élaboration de transistors à effets de champs [S.J. Tans, 1998], de diodes à effets tunnels ou encore de mémoire informatique non volatile présentant des capacités (théoriques) fréquentielles et/ou d'intégrations remarquables [T. Rueckes, 2000].

L'utilisation des NTC 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, matériau conducteur, .... Néanmoins, l'utilisation de NTC dans les composites se heurte à un problème majeur à savoir l'agglomération spontanée des NTC entre eux, ce qui limite leurs propriétés potentielles au sein du matériau. **[Semaan 2010].** 

L'analyse des vibrations linéaires ou non linéaires est une thématique actuelle importante, tant d'un point de vue académique qu'industrielle et qui touche de nombreux domaines, tels que l'aéronautique, le génie civil, les transports, l'acoustique musicale ou encore le génie nucléaire.

Ce travail est composé de quatre chapitres : Dans le premier chapitre, nous décrirons Des généralités sur les nanotubes de carbone son différentes formes allotropiques naturels du carbone, l'histoire de ça découverte, les quatre synthèses (l'arc électrique, ablation laser ,Méthode de dépôt chimique en phase vapeur(CVD) et la décomposition catalytique (HiPCO)), leur purification ensuit son propriétés: mécaniques, thermiques, électriques...etc. La production mondiale, les domaines d'application ainsi que les risques et préventions.

Le second chapitre présentera des généralités sur les matériaux composites et les Nano composites, nous avons défini la structure des polymères et de nano composite ainsi que leurs classification, en suit les techniques de mise en œuvre. La dispersion des renforts avec Utilisation des ultrasons et la dispersion mécanique par tri cylindre. Enfin, nous présentons l'application des nano composites dans le domaine de génie civil.

Dans le troisième chapitre, nous présenterons les différentes théories (Euler-Bernoulli. Timoshenko et la théorie d'ordre élevé (HSDT)), et Pour mieux cerner la compréhension du phénomène de la porosité dans les matériaux, nous avons consacré le troisième chapitre aux matériaux poreux et porosité. Dont on étudiera l'effet de la porosité sur les propriétés mécaniques des matériaux.

Le quatrième chapitre, nous utilisons le développement Mathématique de la théorie de «Timoshenko» pour étudie la vibration libre de notre modèle. Le dernier chapitre sera consacré à l'interprétation des résultats obtenus du présent modèle.



### CHAPITRE-I-

## Généralités sur les nanotubes de

carbone.

#### I.1) Introduction :

Les nanotubes de carbone représentent une nouvelle classe de matériaux aux propriétés spécifiques. Ce chapitre est consacré à une présentation générale des nanotubes de carbone. Nous commencerons par décrire les différentes formes du carbone tel que le graphite, le diamant et les Carbones "mal organisés" ainsi que Les nouvelles formes du carbone comme le fullerène, les nanotubes multicouches et monocouche. En suite nous nous focalisons sur les procédés de synthèse les plus répandus tels que la méthode d'ablation laser, l'arc électrique, dépôt chimique en phase vapeur, en nous attachant à exposer les avantages et les inconvénients de chacun d'entre eux. Après avoir présenté leurs propriétés mécaniques, thermiques, optiques et électroniques, nous donnerons les défauts des nanotubes de carbone. Enfin, nous s'intéressons à leurs applications [M. Zidour , 2012].

#### I.2) Le carbone :

Le carbone est le quatrième élément le plus abondant dans le système solaire et le sixième plus abondant dans l'univers. Il existe dans la croute terrestre à la teneur moyenne de 18 ppm il existe sous forme de composés, et dans l'atmosphère sous forme de CO2 CO et de méthane [M. Zidour, 2012].

L'atome de carbone capable de se lier d'une manière variée à un grand nombre d'atomes, ses orbitales atomiques sont capables de s'hybrider avec d'autre atomes pour former des orbitales moléculaires de type (sp1, sp2, ou sp3), ce qui confère au carbone un caractère bi-tri ou téravalent.il est donc possible de rencontre des structures carbonée monodimensionnelle, bidimensionnelle ou tridimensionnelle.

La seule forme stable du carbone est le graphite hexagonal, et les autres formes de carbone sont métastables dans les conditions normales de pression et de température [M. Zidour, 2012]. à l'tat naturel le carbone se trouve sous trois formes cristallines, le graphite, le diamant, et les carbone mal organisés (amorphe).

Il existe des nouvelles formes du carbone récemment découvertes telle que la famille des fullerènes, et les nanotubes de carbone monocouches et multicouches [P. Marcoux, 49 045 ANGERS]

#### I -3) Les formes traditionnelles du carbone

#### I -3-1) Le graphite:

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



Chaque graphène est organisés en hexagone, structure dite en nid d'abeilles. Les atomes de carbone sont situés aux sommets des hexagones et chacun d'entre eux est relié à trois autres atomes, c'est une hybridation de type(sp2). Les liaisons inter-atomes sont fortes et de distance (0,142nm). Au contraire, les liaisons entre atomes de plans voisins sont plus faibles car Ces plans n'interagissent entre eux que par des forces van der Waals. Comme ces forces sont relativement faibles, les plans graphènes peuvent glisser les uns sur les autres, ce qui explique ses propriétés lubrifiantes.

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. **[Lassagne, 2006]** 



Figure I.1 : Forme cristallin de graphène. [TAGRARA,2017]

#### I -3-2) Le diamant:

Le diamant est la forme la plus compacte du carbone. De manière naturelle, il ne se forme qu'à haute température et haute pression (> 1000 °C et plusieurs GPa) et n'est, en théorie, stable qu'à haute pression. Cependant, c'est une forme métastable du carbone, ce qui lui permet donc d'exister aux conditions ambiantes.

Le diamant possède une structure cubique à faces centrées avec la moitié des sites tétraédriques occupés. Chaque atome est lié à quatre autres atomes de carbone par des liaisons hybridées sp3 formant ainsi des tétraèdres réguliers. Ainsi, contrairement au cas du graphite, tous les électrons de valence sont impliqués dans les liaisons covalentes. C'est cette structure rigide qui fait du diamant le minéral naturel le plus dur qui soit.[**Ben younes,2016**]





Figure I.2: Forme et structure du diamant [Boulerouah 2011].

#### 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 (sp2 et sp3). 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.

Le graphite peut également se rencontrer sous une forme partiellement organisée. Le désordre structural est créé par des défauts d'empilement des plans de graphène, ce qui éloigne la structure de ce graphite des formes ordonnées vues précédemment, on parle de graphite turbostratique [M. Zidour, 2012].

#### I -4) Les différentes formes Allotropies synthétiques du carbone: I -4-1) Le graphène:

Le graphène est le nom que l'on donne à un plan d'atomes de carbone assemblés en 2 dimensions (2D) selon une structure en nid d'abeille. Il peut être considéré comme un matériau 2D parfait puisqu'il n'est constitué que d'une seule couche d'atomes. Le graphène sert de matériau de base pour des matériaux graphitiques de toutes dimensionnalités : fullerènes (0D), nanotubes (1D) [Iijima,1991]ou graphite (3D) [**Bustamante, 2008].** En effet, la taille nanométrique des fullerènes les rend assimilables à un point sans dimension et du fait de leur longueur largement supérieure à leur diamètre, les NTC sont assimilables à une ligne et donc à un objet unidimensionnel.





Figure I -3 : Le graphène, modèle de base des autres matériaux du carbone : mis en boule en fullerènes, enroulé en nanotubes ou empilé en graphite [Thostenson, 2001].[Ben younes, 2016]

Bien que connu comme faisant partie intégrante de ces allotropes, on a longtemps pensé que le graphène ne pouvait exister. Jusqu'à récemment, il était utilisé comme objet théorique permettant de modéliser les propriétés des autres matériaux carbonés .En 2004, le modèle devint réalité lorsque les premiers plans de graphène furentisolés **[Wang,2012]**, **[Cong,2011].** 

Il fait ainsi de puis quelques années l'objet d'un intérêt croissant [Jiang, 2004]

En somme, il existe donc plusieurs formes allotropiques du carbone. Parmi celles-ci, deux sont naturelles: le diamant et le graphite. Les fullerènes, les NTC et le graphène sont trois nouveaux allo tropes du carbone, découverts coup sur coup lors des trois dernières décennies.

#### I -4-2) Les fullerènes :

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

En1985, par les travaux des chercheurs H. Kroto et al **[Kroto 1985]**, ils réussirent à isoler une forme majoritaire constituée de 60 atomes de carbone .Cette molécule, refermée sur elle-même comme une cage. On prédit alors de nombreuses propriétés et applications à cette nouvelle forme allotropique du carbone. Synthétisée par la méthode de l'arc électrique dans une cloche remplie d'hélium cette molécule a la particularité d'avoir une structure formée de cages moléculaires fermées. En effet, elle a la forme et la symétrie d'un ballon de



football, chaque atome de carbone étant situé à l'un des 60 sommets d'un polyèdre inscrit dans une sphère (figure I.4). **[Enouz 2003]** 

Avec 12 pentagones et 20 hexagones on forme le fameux(C60). Ce fullerène a deux types de liaisons (C-C) : celles qui sont communes à deux hexagones sont appelées liaisons 6-6, celles qui sont communes à un hexagone et un pentagone sont nommées liaisons 5-6.En coupant en deux parties égales le(C60) et en ajoutant des atomes de carbone avant de refermer la structure, on peut construire le (C70) (25 hexagones, 12 pentagones) et le (C80) (30 hexagones, 12 pentagones).



**Figure I.4 :** Du C60 au C80 : les atomes ajoutés au C60 pour obtenir le C70 et le C80 sont représentés en rouge.**[Marcoux 2002]** 

#### I -5) Historique des nanotubes de carbone:

L'histoire des fullerènes démarre avec la découverte du(C60) à l'Université de Rice, publiée en 1985, [Kroto 1985] et récompensée par le Prix Nobel de Chimie en 1996. [Web 2] Le (C60) fut à l'origine produit par vaporisation laser d'une cible de graphite à basse pression. Un « nuage» de vapeurs de carbone se formait au-dessus de la cible. Une injection d'hélium entraînait ces vapeurs dans une tuyère jusqu'à des vitesses supersoniques. Puis le mélange des gaz était détendu et refroidi. C'est à ce moment que les molécules de(C60) se formaient. Elles étaient ensuite ionisées par un faisceau d'électrons et accélérées jusqu'à un spectromètre de masse .Le pic dominant, à (720 u.m.a.), était la seule preuve de la présence de (C60). Un pic considérablement plus faible, mais distinct, était observé à (840 u.m.a.) et attribué à la présence de (C70). Cette signature spectroscopique fut également découverte par équipe d'Exxon mais ils une l'attribuèrent à une espèce polyyne .[Rohlfing 1984] Peu de temps après, des considérations théoriques confirmaient l'existence de telles molécules sphériques constituées uniquement de carbone.[Haymet 1986] En outre, le groupe de Rice réalisa une expérience de vaporisation laser sur une cible de carbone dopée au La.[Heath **1985**] Un fort pic apparaissait dans le spectre à (859 u.m.a), attribué à un atome de (Lanthane) encapsulé dans une cage de (C60). Cela apportait une preuve supplémentaire de la nature sphérique du (C60) et constituait le premier exemple de fullerène rempli . En 1990 fut mise au point une méthode de synthèse de(C60) en grosses quantités : il



s'agissait d'une méthode d'arc électrique entre deux électrodes de carbone sous atmosphère inerte (100 torr). Le (C60) et le (C70) produits étaient isolés du carbone amorphe. **[Krätschmer 1990]** 



Figure I.5: Image TEM de l'extrémité d'un nanotube multicouche

En 1993, les nanotubes de carbone monocouches furent découverts indépendamment par Iijima **[Iijima,1993]**, Ils étaient également synthétisés dans un réacteur à arc électrique sous atmosphère inerte (500 torr), mais le graphite était mélangé à un catalyseur métallique (Ni et Co). Lorsque le carbone gazeux se condensait, les nanoparticules de métal servaient de «germes » à partir desquelles les nanotubes pouvaient croître. Il est à noter qu'aujourd'hui encore, les mécanismes de croissance des nanotubes sont relativement méconnus et demeurent un sujet d'étude de premier plan. **[Zidour,2012]** 

L'histoire des nanotubes ne s'arrête pas ici, voici quelques dates intéressantes dans le développement des nanotubes de carbone.



Figure I.6: quelques dates intéressantes dans le développement des nanotubes de carbone.

#### I -6) Les Nanotubes de carbone:

Les nanotubes de carbone furent découverts en 1991par le japonais Sumio Iijima, dans des suies issues d'une synthèse de fullerènes par arc électrique. **[Iijima 1993 (1)]** Ils ont été observés dans des dépôts de suie obtenus par la décharge d'un arc électrique entre deux électrodes de carbone.

Structurellement, un nanotube de carbone CNT (Cabon Nanotube), est composé d'un ou plusieurs feuillets de graphène enroulé sur lui même, décrivant une géométrie tubulaire (figure I.7). Ainsi, de la structure 2D (bidimensionnelle) du feuillet de graphène, on obtient



un CNT avec une structure cylindrique unidimensionnelle (1D) dont le diamètre est de l'ordre du nanomètre. **[BOZLAR ,2007], [ Sandra, 2009].** 

La courbure des plans de graphène constitutifs des CNT induit une modification partielle de l'hybridation des liaisons C -C. Plus la courbure du tube sera importante, et donc le diamètre petit, plus l'hybridation sp2 sera altérée. En sera en présence donc du caractère sp3 partiel des liaisons constitutives des parois de CNT. [Florent,2011]



Figure I.7 : Structure d'un nanotube de carbone .

Il existe plusieurs types de nanotubes que l'on différencie par leurs dimensions et l'arrangement des plans de graphène qui les constituent. Habituellement, on les divise en trois catégories: les SWCNT, les DWNT et les MWCNT. On notera que les CNF ne sont pas intrinsèquement des nanotubes car elles ne possèdent pas de cavité centrale mais leurs méthodes de synthèse similaires à celles des nanotubes font qu'elles ont souvent été étudiées en parallèle. On distingue trois types de CNF selon la disposition du plan de graphène par rapport à l'axe de croissance : le type «ruban» («ribbon like» ou CNF-R) pour lequel les plans de graphène sont parallèles à l'axe de croissance, le type «plateau» («plate le tlike» ou CNF-P)où les plans de graphène sont perpendiculaires à l'axe de croissance et enfin le type «arrêtes de poisson» («herring bones» ou CNF-H) parfois appelé aussi «chapeau chinois» («chines haut») dans lequel les plans de graphène forment un angle compris entre 0 et 90° avec l'axe de croissance .[**Ben younes,2016**]





**Figure I.8:**Représentation schématique des principe les formes de nano fibres et nanotubes de carbone: a) CNF-R, b) CNF-P, c) CNF-H, d) MWCNT et e) SWCNT **[Wang,2012]** 

#### I.7) Structure des nanotubes de carbone:

Plusieurs types de nanotubes de carbone existent suivant leurs dimensions et l'arrangement des plans de graphène qui les composent. Ils sont classés en deux grandes familles : les nanotubes de carbone multi-parois (MWCNT),bi-paroi (DWNT)et mono-paroi (SWCNT) comme illustré sur la figure ci-dessous :



a)-SWNT

b)-DWNT

#### c)- MWNT

**Figure I.9:**Représentation de la structure tubulaire creuse de : a) nanotube monoparoi ; b) nanotube bi-parois et c) nanotube multi-parois.

#### I.7.1) Nanotubes de carbone mono feuillets, SWNT (Single Walled Nanotube):

Les nanotubes de carbones mono feuillets ont été découverts en parallèle par Béthune et Iijima en 1993.

Intéressons-nous donc à la structure de ces fascinants objets, sujets principaux de ce travail de thèse. Un nanotube mono feuillet est une feuille de graphène enroulée sur ellemême, de manière à former un cylindre unique. Le nano-objet obtenu est alors



unidimensionnel. Les atomes de carbone restent dans un état d'hybridation sp Le nanotube idéal ainsi formé présente deux extrémités, qui peuvent être fermées par deux dômes, comme des demi-fullerènes, mais pouvant comporter des défauts dans le cas d'un nanotube réel. L'enroulement de la feuille de graphène va définir la structure et les propriétés du nanotube formé (figure I.10). **[Dai1996]** 



**Figure I.10.a:** Nanotubes de carbone monofeuillet (SWNT). à gauche : Nanotube chiral (6,4) au centre : Nanotube(10,0) zig-zag (notez la découpe transversale du tube en forme de zig-zag) à droite :Nanotube (10,10) armchair (notez la découpe transversale du tube en forme de chaise). Les tubes ont des diamètres respectifs 0.68 nm, 0.78 nm et 1.36 nm. **[Izard 2004].** 





Figure I.10.b: Différent structures de carbone.

#### I.7.2) Nanotubes de carbone multi feuillets, MWNT (Multi Walled Nanotubes) :

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

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

Dans un MWNT, les feuillets de graphite interagissent par les interactions de Van der Waals [Kelly, 1981]. La distance inter-feuillets est légèrement supérieure à la distance entre deux plans de graphite ( $d_{002}=341$  nm, [Desch, 1935]). Cet espace inter-feuillets croît légèrement à mesure que le diamètre du tube diminue via une combinaison de l'effet de courbure et des interactions de Van der Waals pour atteindre 0,36 nm pour les plus petits diamètres [Endo et al, 1995] (la différence de nombre concentriques successifs empêche de réaliser l'empilement ABAB du graphite). Le diamètre en question peut varier jusqu'à plusieurs dizaines de nanomètres. La longueur moyenne des tubes est de l'ordre du micromètre et peut cependant atteindre la centaine de micromètres, ce qui leur procure alors un facteur de forme (rapport longueur/diamètre) exceptionnellement grand (de 100 à 100 000). Ces paramètres dépendent fortement des conditions de synthèse des nanotubes. [Tagrara,2017]




**Figure I .11 :** Représentation des structures moléculaires d'un nanotube mono feuillet (SWNT) et d'un nanotube multi feuillet (MWNT) **[Penu, 2008]** 



Figure I.12 : Structures possibles des MWNT. à gauche : type poupée russe. à droite : type rouleau de Parchemin.

# I.8) Techniques de synthèses de nanotubes de carbone:

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

# I.8.1) Méthode de l'arc électrique:



Ce procédé nécessite l'emploi de deux électrodes de graphite, qui sont toutes les deux disposées dans une atmosphère d'hélium ou d'un gaz rare sous une pression de l'ordre de 600 mbar. Les électrodes sont distantes l'une de l'autre de quelques millimètres (de l'ordre de 2 à 3 mm). Sur l'anode se trouve un trou, qui est rempli de poudre de carbone et d'un catalyseur du type cobalt (Co) ou nickel (Ni). Une décharge, créée par un courant de l'ordre de 100 A, produit une chute de tension de 30-40 V, qui se traduit par une élévation de la température à la surface de l'anode. Les CNT grandissent au passage du courant sur l'anode à la vitesse d'un millimètre par minute à des températures situées entre 1000 et 1400 °C. Ainsi le temps de déposition n'excède pas 2 minutes. Cette technique permet une production massive de CNT avec, en outre, un haut degré de graphitisation . **[Emmengger,2002]** 



**Figure I .13 :** Schéma d'un réacteur de synthèse de nanotubes de carbone par la méthode de l'arc électrique. **[Rak, 2018 ]** 

En utilisant des électrodes en graphite pur, seuls des MWNT sont obtenus **[Iijima,1991].** Pour la synthèse de SWNT, les électrodes doivent contenir quelques pour-cent d'un métal catalytique. Il peut s'agir de métaux de transition tels que le fer **[Iijima,1993]**, le cobalt ou le nickel , des terres rares (Gadolinium , Lanthane, Cérium) ou bien d'éléments appartenant au groupe du platine (Rh, Pt...). Mais c'est en utilisant des alliages Ni-Y, Pt-Ru que les meilleurs rendements (>70%), compatibles avec une production de masse, sont observés. **[Boumia ,2017]** 

#### I.8.2) Principe de la synthèse par ablation laser:

L'ablation par laser est un procédé de synthèse utilisant des lasers ayant une puissance variant entre 4.2 kW et 1 MW. On utilise les lasers du type IR, CO2, UV ou encore ArF pouvant fonctionner de manière pulsée ou continue. Ils peuvent être couplés et ainsi élever la température effectuant la pyrolyse. En effet, le substrat et le mélange gazeux d'hydro carbone sont chauffés simultanément par le laser et réagissent pour former la déposition sur le substrat. Les gaz utilisés sont le plus souvent le méthane (CH4) et l'acétylène (C2H2). La température du substrat (par ex. Si, Inox ou Al) avoisine les 500 °C. Cette méthode permet de produire des couches de diamant mais aussi de CNT à une seule couche. Ce procédé permit de découvrir et d'observer pour la première fois les fullerènes en, or, depuis, cette technique s'est révélée très généreuse dans la





synthèse de nanotubes fortement graphitisés et à une seule paroi.[C. Emmengger, 2002]

**Figure I.14 :** Schéma représentant un réacteur de type ablation laser permettant la production de nanotubes de carbone.

#### I.8.3) Méthode de dépôt chimique en phase vapeur(CVD):

La synthèse de nanotubes de carbone par la méthode de dépôt chimique en phase vapeur CVD (Chemical Vapor De position) a été effectuée pour la première fois par Endo et al **[Endo 1995]**. Comme l'arc électrique ou l'ablation laser, la CVD est une méthode catalytique qui nécessite la présence de métaux de transitions, typiquement (Ni, Fe, Co...), pour la croissance de (NTC).

Le principe de la synthèse repose, en effet, sur la décomposition d'un gaz carboné à la surface d'une particule catalytique de taille nanométrique. La croissance du nanotube ayant lieu au niveau de la particule catalytique, il est par conséquent possible, en contrôlant le positionnement du catalyseur, de contrôler la localisation des nanotubes. Ces nanotubes peuvent donc être utilisés sans passer par des phases de purification. Cela constitue un avantage majeur vis-à-vis des méthodes « haute température »présenté précédemment.

(figure I.15) présente un schéma d'un réacteur CVD simple. L'échantillon est placée dans un four alimenté par un flux de gaz carboné (CH4, C2H2, C2H4, CO) généralement dilué dans un gaz porteur le plus souvent réactif (NH3, H2). Le catalyseur peut être supporté par un substrat où peut se présenter soit sous forme de poudre dans un creuset. Le temps de croissance varie de la minute à quelques heures. Le gaz est décomposé soit par chauffage du four, soit par l'intermédiaire d'un filament chaud porté à une température comprise entre (1500-2000°C) (on parle alors de Hot Filament-CVD) et situé à 1 cm au-dessus du substrat ou bien directement par chauffage du porte substrat (T<1200°C).[Gohier 2007]



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

Il existe également une technique de synthèse de forêts de (SWNT) par CVD assistée avec de l'eau qui supprime le carbone amorphe et permet ainsi une croissance non limitée. Les(SWNT) ainsi créés peuvent atteindre une hauteur de plus de (2cm). De plus, il est possible d'aligner les nanotubes entre eux, perpendiculairement à la surface (figure I.16b). Nous obtenons alors des (pelouses) de nanotubes [**Thess 1996**]. Cette propriété est très intéressante pour toutes les utilisations des propriétés d'émission de champ des nanotubes .L'un des inconvénients de cette méthode est qu'elle ne permet pas, pour le moment, de fabriquer de grandes quantités de nanotubes mono parois. Enfin, le fait de faire croître les nanotubes à un endroit donné peut aussi s'avérer être un inconvénient puisque de ce fait, on ne peut pas les manipuler facilement (on ne peut pas les recueillir, les déplacer). [**Bernard 2007**]



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



**Figure I.16 :** Nanotubes synthétisés par CVD : a. (MWNT) désorientés [**Emmenegger 2003**] b. (SWNT) orientés verticalement par soutien mutuel [**Maruyama 2005**]

# I.8.4) Décomposition catalytique (HiP CO):



La méthode de synthèse de nanotubes de carbone dite "HiP Co" a été publiée en 1999 par le groupe de R. E. Smalley à Rice University [Nikolaev,1999]. La synthèse HiP CO est une méthode de croissance catalytique continue en phase gazeuse. Elle consiste en la décomposition d'un penta carbonyle sous haute pression et sous un flux de monoxyde de carbone.



Figure I.17: Production de nanotubes par méthode HiP Co [Nikolaev,1999]

Le schéma de principe de l'expérience est décrit sur la figure. Deux gaz sont envoyés dans un four. Le premier gaz, composé de monoxyde de carbone et de fer penta carbonyle (Fe(CO)5), est maintenu à température ambiante jusqu'à l'intérieur du four. Le deuxième gaz est du monoxyde de carbone qui est préchauffé(800-12000C)à l'entrée du four. Le modèle qui est proposé pour la croissance est le suivant : des clusters de métal se forment en premier jusqu'à atteindre des tailles de l'ordre du futur diamètre des nanotubes. Ensuite, le monoxyde de carbone ses épare au contact des clusters suivant la réaction CO +  $CO \rightarrow C(s) + CO2$  et les atomes de carbone se fixent sur ces clusters. Enfin, les nanotubes de carbone se forment de façon continue à partir de ces atomes de carbone. L'avantage de cette méthode est de permettre la production d'échantillons de nanotubes, a priori sans carbone amorphe. Les seules "impuretés" dans le produit de synthèse sont les particules de catalyseur métalliques.



D'autre part, cette méthode permet de produire des nanotubes dans des quantités comparables à celles obtenues par la méthode d'ablation laser.**[Lauret,2004]** 

# I.9) Purification des nanotubes:

# **I.9.1)** Purification par la voie humide:

Les NTCs ne sont jamais synthétisés à l'état pur et les premières études sur leur purification ont commencé très rapidement après les premiers rapports parus sur leur synthèse. Les principales impuretés peuvent être classées en deux catégories : des produits secondaires du carbone (suie, carbone désorganisé, dépôts amorphes, fragments graphitiques –en fonction de la méthode de synthèse employée), et des résidus catalytiques. La plupart des techniques de purification implique des traitements par oxydation en solution. Les traitements adoptés par la plus grande partie des chercheurs sont le plus couramment à base de HNO3 seul, ou en mélange concentré avec H2SO4 selon un rapport volumétrique HNO3/H2SO4.

Les traitements utilisant des solutions de HNO3 sur des SWNTs éliminent les nanoparticules métalliques provenant du catalyseur **[Dillon,1999],[Monthioux,2001]**. Haddon **[Hu,2003]** a rapporté une évaluation sur l'utilisation de HNO3 en tant que méthode de purifications sur les SWNTs : en augmentant la concentration en HNO3 à 16M et le temps de réaction à 12h, la quantité de métal avait diminué de 28,1 à 0,2 %m, aux dépens du rendement qui était alors de 14%. Les mélanges en acides concentrés HNO3/H2SO4 (1:3) ont montré leur efficacité pour éliminer les impuretés de carbone désorganisé et les particules métalliques du catalyseur sur des échantillons de MWNTs **[Zhang,2007]**. De nombreuses études ont été réalisée afin de purifier les NTCs, et ce en utilisant une variété de solutions oxydantes différentes, à savoir : des solutions de KMnO4/H2SO4 **[Hernadi,2001]**, **[Biro,2002]**, de K2Cr2O7/H2SO4**[Zhou,2011]**, de H2O2 **[Feng,2008]** et de solution piranha (H2O2/H2SO4) **[Datsyuk,2008]** 

En outre, il a été montré par plusieurs groupes de recherche que de petits fragments aromatiques oxydés polycycliques, aussi connu sous le nom de fragments carbonés carboxylés ou CCFs (Carboxyla ed Carbon (aceous) Fragments), sont produits au cours des traitements d'oxydation et recouvrent les parois des NTCs [Salzmann,2007], [Hou,2003].

# I.9.2) Purification par la voie sèche:

La voie sèche se réfère à une oxydation en phase gaz permettant d'enlever de manière sélective les particules de carbone amorphe, celles-ci étant plus réactives que Les NTC. La technique la plus simple à mettre en œuvre est celle de l'oxydation à l'air à une température donnée. Cette méthode s'appuie sur le principe de l'oxydation du carbone par l'oxygène de l'air pour former du monoxyde ou du dioxyde de carbone.[ Colomer,1998]

Initialement développée pour les MWNT, cette méthode a dû être réajustée pour les



SWNT, ceux-ci étant moins résistants aux traitements oxydants que les MWNT [Xu,2005, Zimmerman, 2000]. De plus, l'oxydation à l'air des NTC entraîne aussi l'oxydation des nanoparticules métalliques mais pas leur élimination. Ce procédé est donc souvent couplé à une étape de traitement par ultrasons en milieu acide afin d'éliminer les restes de catalyseur.

Ainsi, pour les SWNT obtenus par ablation laser, ont développé une méthode de purification en phase gaz incluant des mélanges de gaz Cl2, H2O et HCl [Zimmerman,2000].

Pour les SWNT obtenus par arc-électrique, Moon et al, ont réalisé la purification par oxydation à l'air à 470 °C [Moon,2001]. Ils ont ainsi obtenus des NTC purs à 96 % et contenant moins de 1 % massique de restes métalliques. Enfin les nanotubes HiP CO peuvent être purifiés par des cycles d'oxydation sous atmosphère humide (Ar-O2 à 180-300 °C) et d'ultrasons (HCl) suivis par un recuit sous argon à 800 °C [Chiang,2001]. Une fois purifiés, les

NTC ne représentent plus que 30 % de la masse initiale. Cependant, le pourcentage atomique de métal initialement à 5 % tombe à 0,03 % prouvant que la purification a bien été efficace.

#### I.10) Propriétés des nanotubes de carbone:

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

#### I.10.1) Les propriétés mécaniques :

La liaison covalente C-Cassure au NTC des propriétés mécaniques exceptionnelles. Les calculs montrent qu'un SWNT bénéficie du module d'Young très élevé du graphène (~1 TPa) et pourrait même l'amplifier. Les travaux de Yakobson et al. conduisent en effet à un module d'Young de l'ordre du TPa [Yakobson,1996]Une valeur expérimentale de 1,8 TPa a été obtenue pour la première fois par Treacy et al. En mesurant in situ dans un microscope électronique à transmission l'amplitude des oscillations thermiques de nanotubes multi feuillets. Ont montré que les nanotubes peuvent être soumis à d'importantes contraintes (longitudinales ou transverses) sans montrer de signe de déformation plastique, de fracture fragile ou de réarrangement atomique. Ils montrent également que les théories classiques utilisant un modèle continu peuvent être utilisées pour les déformations des nanotubes (pour lesquelles l'élasticité linéaire n'est plus grandes valable). Avec une extrémité libre, les nanotubes vibrent sous l'effet du mouvement brownien. En étudiant leur vibration par TEM (Transmission Electron Microscopy), il est possible de remonter à leur module d'Young. Krishnan et al. obtiennent par cette méthode une valeur de 1.25±0.5 TPa pour des nanotubes mono-parois. Par AFM, Yu et al. Ont estimé le module d'Young de cordes de nanotubes mono parois à 1.04±0.17 TPa. Ils montrent aussi qu'il faut exercer une contrainte de l'ordre de 0.40 TPa pour briser la corde. Par la mesure de 3 points en AFM, la même contrainte a été estimée à



0.45±0.07 TPa. Ces valeurs sont environ 20 fois supérieures à celles des aciers les plus rigides. Enfin, la nano-manipulation par AFM a permis de montrer que les nanotubes peuvent encaisser de larges déformations réversibles.[Boumia,2017]

**Tableau I.1:** Comparaison des propriétés mécaniques des CNT et d'autres matériaux.[Bellifa,2015]

Matériau	Module de Young	Résistance à la	Densité
	(GPa)	traction (GPa)	
SWNT	1050	150	_/
MWNT	1260	150	2,6
Fibres de Carbone	230	3,5	1,75
Acier	208	0,4	7,8
Résines époxydes	3,5	0,005	1,25
Bois	16	0,008	0,6

# I.10.2) Les propriétés thermiques :

Les matériaux carbonés et les fibres de graphite sont utilisés industriellement pour améliorer la conductivité thermique. Le diamant et le graphite présentent les plus hautes conductivités thermiques jamais mesurées à température ambiante (la conductivité thermique tangentielle du graphite est ~ 3000 W.m-1.K-1). C'est pourquoi la découverte des nanotubes en 1991 a rapidement conduit à prédire pour cette nouvelle forme allotropique unidimensionnelle de carbone une conductivité thermique égale ou supérieure à celle du diamant ou du graphite. Les propriétés thermiques de nanotubes, qu'ils soient multicouches ou monocouches, ont encore été relativement peu explorées.

Des mesures aboutirent à des valeurs de conductivité thermique longitudinale allant de 1800 à 6000 W.m-1.K-1 pour un fagot isolé et à température ambiante. Des valeurs aussi élevées sont imputées à un libre parcours moyen particulièrement élevé pour les phonons (de l'ordre de 100 nm). Une valeur de 6600 W.m-1.K-1 fut obtenue pour un nanotube (10,10) isolé et à température ambiante, ce qui est comparable à la conductivité thermique d'un hypothétique feuillet de graphène isolé **[S. Berber,2000]** 

# I.10.3) Les propriétés électroniques :

Les propriétés électroniques des nanotubes dépendent fortement de leur angle de chiralité et leur diamètre, ce qui leur donne un caractère semi-conducteur ou métallique. Tous les nanotubes de configuration « armchair » sont métalliques, alors que les nanotubes de types «zigzag » ou « chiraux » sont soit semi-conducteurs soit métalliques. Avec les multi feuillets, chacun des feuillets peut présenter des propriétés électriques différentes (soit semi-conductrice, soit métallique). Les nanotubes 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 [Bortolamiol 2015].





**Figure I.18 :** Propriété électronique de nanotube de carbone mono feuillet en fonction de leurs indices de chiralité (n, m) [Marcoux 2002].

# I.10.4) 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 ou bien des macromolécules comme des fullerènes. Ces structures à base de fullerène appelées « peapods» ont été observées la première fois par Smith et al. Des métallo-fullerènes. Peuvent être aussi encapsulés dans les SWNT. 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. Il s'agit là d'une des très rares structures ou des atomes peuvent être observés et analysés de manière isolée.**[Boumia,2017]** 

# I.10.5) Propriétés de forme:

Nous allons aborder séparément les propriétés de forme des nanotubes 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  $\mu$ m, 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 l'on peut voir comme un réservoir nanométrique ou encore comme un moule ou un réacteur.[Boumia,2017]

# I.11) Défauts des nanotubes des carbones:



Les nanotubes de carbone sont constitués uniquement d'atomes de carbone hybridés sp2 et formant des réseaux d'hexagones. L'outil principal pour caractériser les nanotubes est la microscopie électronique, qui projette une image en deux dimensions. Pour accéder à la troisième dimension, il faut utiliser les microscopies à effet tunnel et à force atomique. La troisième dimension est en théorie accessible par TEM à l'aide d'une reconstruction numérique à partir d'images deux dimensions inclinées à différents angles.

En pratique, cette opération est trop lourde pour être exploitable. Parmi les défauts présents dans les nanotubes pouvant avoir une influence notable sur les propriétés mécaniques, nous distinguons les dislocations, les agglomérats, et les défauts topologiques.

Les atomes de carbone peuvent former par exemple des pentagones ou des heptagones plutôt que des hexagones (figure I.19). Les dislocations entraînent une diminution de la résistance à la rupture, alors que les défaut s topologiques, lorsqu'ils induisent une courbure locale de la couche de graphite, peuvent diminuer le module élastique effectif d'un nanotube.

Il est alors possible, en combinant ces défauts, de faire varier le diamètre du tube ou créer des coudes. Des connexions entre nanotubes de carbone sous la forme de jonction en Y, T ou en X on déjà été observées (figure I.20).



Figure I .19 : Influence du nombre d'atome de carbone sur la courbure [Marcoux 2002].



**Figure I.20 :** Défauts pentagonaux et heptagonaux se traduisa nt par : (a) un coude, (b) des jonctions Y, (c) un changement de diamètre **[Rizk 2009].** 

# I.12) La production mondiale des nanotubes de carbone:



A ce jour, nous pouvons répertorier une centaine de groupes produisant des NTC, mais leur nombre pourrait être supérieur à 200 dans les cinq prochaines années. On recense également environ 1000 sociétés et institutions activement engagées dans la recherche et le développement de NTC [Patel,2011].[Rayenne,2014].



# Figure I.21:Prévisions d'évolution du marché des nanotubes de carbone de 2012 à 2016 [Maxime,2013],[Tagrara,2017]

Le marché mondial des NTC est dominé par quelques fournisseurs opérant dans de Multiples secteurs d'activité et localisés principalement en Asie (44% en 2010), aux États-Unis (29% en 2010) et en Europe (24%). La capacité de production mondiale considérablement augmenté ces cinq dernières années, franchissant les 2500 tonnes en 2010 et pouvant atteindre 13000 tonnes en 2016.**[Patel,2011]** 

La plupart des compagnies produisant les NTC à l'échelle industrielle ont focalisé la production et le développement de leur équipement sur la synthèse par CCVD (83% de la production mondiale en 2010) et particulièrement celle des NTCMW. C'est le cas de Bayer Matériel Science ou Nanocyl, mais également d'Arkema-France qui a développé la production de NTCMW Graphistrength en mettant au point un pilote (production de 10 tonnes/an) en Février 2006, puis une unité industrielle dont la capacité de production atteint 400 tonnes/an [**Bordere,2011**].

La société de conseil D&Consultants, mandatée par la Direction Générale de la compétitivité de l'Industrie et des Services (DGCIS), a mené une étude auprès des entreprises françaises identifiées comme possédant une activité dans les NM (D&Consultants, 2012).

Ainsi en 2010, 11% des entreprises productrices de NM recensées se positionnaient sur la production de nano-fibres et de nanotubes de carbone, ce qui représente plusieurs dizaines detonnes produites par an pour un budget d'environ 100 M€[**Rayenne,2014**].





Figure I.22: Secteurs d'activité des nanotubes de carbone en 2012[Maxime,2013], [Tagrara,2017]

#### I.13) Les domaines d'application des nanotubes de carbone:

Les nanotechnologies apparaissent comme les technologies émergentes de ce siècle et pour raient être à l'origine d'une véritable révolution industrielle. Les NTC se démarquent des différentes NP du fait de leur affiliation structurale avec le graphite, ainsi que par leur forme tubulaire et leur diamètre nanométrique, ce qui leur permet de combiner des propriétés mécaniques, électriques, thermiques, magnétiques et optiques .Les domaines d'application touchent principalement les industries plastiques et composites (69% du marché mondial en 2010 [Patel, 2011] qui exploitent leurs propriétés exceptionnelles de résistance à la déformation, de flexibilité et de dureté mais aussi leur conductivité thermique hors norme.

Les secteurs électriques et électroniques occupent la seconde place, avec 10% du marché mondial des NTC en 2010 [Patel,2011]. Les propriétés de comportement métallique et/ou semi-conducteur des NTC (NTCSW et NTCMW) en font de parfaits candidats pour l'élaboration de composants électroniques [Seichepine,2012]; [Tinguely,2012], tels que les diodes et les transistors, dont les performances seraient supérieures à celles du silicium.

Le secteur de l'énergie représentait, quant à lui, 8% du marché mondial des NTC en 2010

[**Patel, 2011**]. Ces nanoparticules seraient en effet propices au stockage de gaz et d'énergie (électrode de batteries et de super-condensateurs). Par ailleurs, des recherches sont également conduites pour l'élaboration des pales d'éoliennes, de cellules photovoltaïques...etc., à partir de NTC.

Les autres domaines d'applications comprennent la médecine (e.g. système d'administration ciblée de médicaments **[Sanz,2011]**, imagerie et ingénierie tissulaire **[Béduer,2012]**, traitement de cancers **[Neves,2012]** ), le traitement de l'eau et des sols (e.g. membranes de filtration, absorbants de polluants pour la biore médiation) et plus généralement les capteurs chimiques.



#### I.14) Risques et préventions:

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

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

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

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

La zone de travail doit être signalisée ,délimitée et restreinte aux seuls salariés directement concernés par la fabrication ou l'utilisation des nanotubes de carbone. Les zones susceptibles d'exposer aux nanotubes de carbone doivent être clairement identifiées et séparées des zones « propres ». Le passage des unes aux autres doit comporter les installations nécessaires au changement d'équipements de protection éventuels. L'installation de vestiaires doubles permet d'éviter tout risque de contamination à l'extérieur des aires de travail .Les sols et les surfaces de travail (de préférence lisses avec des coins arrondis) doivent être régulièrement et soigneusement nettoyés à l'aide de linges humides et d'un aspirateur équipé de filtres à très haute efficacité afin de réduire la contamination des lieux et la remise en suspension dans l'air des nanotubes de carbone déjà déposés. Tout renversement doit être immédiatement nettoyé selon une procédure établie en fonction du risque. La présence sur les lieux de travail d'éviers et de douches est nécessaire pour la décontamination des régions cutanées exposées aux nanotubes de carbone.



#### I.15) Inconvénients des Nanotubes:

Industriels, mais outre leur coût élevé, en début et fin de cycle de vie notamment, ou encas de dispersion accidentelle, les nanotubes, comme d'autres nano molécules, présentent des risques de pollution nanométrique. Une étude publiée le 4 avril 2010 dans la revue nature nanotechnologies indique que les nanotubes de carbone ne seraient non pas bio persistants, comme on le pensait jusqu'alors, mais qu'ils seraient plutôt dégradés par une enzyme, myeloproxidas qui s'attaque à ces nanotubes. Elle est produite par les neutrophiles, qui constituent la majorité des globules blancs.

Il est important de savoir que grâce à leur petite taille, les nanomatériaux peuvent facilement pénétrer dans le corps humain. En effet, ce dernier a plusieurs entrées, notamment

la peau et les voies respiratoires. C'est pour cela que le corps humain est exposé aux dangers .La peau n'est plus une barrière efficace contre bon nombre de corps étrangers. Un nano robot peut passer à travers les barrières naturelles du cerveau tout comme il peut atteindre la zone placentaire chez la femme enceinte. Il faut être prudent, car les effets cardiovasculaires, respiratoires et cancérigènes des nanotechnologies sont encore inconnus .Même si les avancées apportées par les nanotechnologies dans le domaine de la santé sont très prometteuse, il y a beaucoup d'inquiétudes concernant les nanomatériaux.[**Boumia,2017**]

#### I.16) Conclusion:

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

Nous avons détaillé quelques exemples de méthodes de synthèse des nanotubes de carbone en nous attachant à faire ressortir les avantages et les inconvénients de chacune d'entre elles. On notera également que la voie de synthèse par la méthode de dépôt chimique en phase vapeur CVD est plus prometteuse connaît un grand succès. Il permet de réaliser la croissance des (NTC) de manière localisée et orientée perpendiculaire au substrat.

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

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

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



CHAPITRE-II-

# Les matériaux composites et LesNano composites

# **II.1) Introduction:**

Un des objectifs de ce chapitre le développement de nouveaux matériaux est soumis aux besoins des utilisateurs (constructeurs). Ceux-ci veulent toujours des matériaux plus performants, plus économiques et qui durent plus longtemps. Les chercheurs sont le plus souvent amenés à optimiser les solutions déjà utilisées, mais dans certaine cas, ils doivent complètement repenser le problème et envisage de «nouveaux matériaux».En effet, on ne découvre plus de nouveaux matériaux, mais on crée plutôt des nouvelles associations de matériaux. L'un des résultants de cette association est l'aboutissement à un matériau composite, qui fait le sujet de notre étude.

# II.2) Définition d'un matériau composite :

Un matériau composite est un assemblage d'au moins deux composant non miscibles (mais ayant une forte capacité de pénétration) dont les propriétés se complètent. Le nouveau matériau ainsi constué, hétérogène, possède des propriétés que les composants seuls ne possèdent pas.

Ce phénomène, qui permet d'améliorer la qualité de la matière face à une certaine utilisation (légèreté, rigidité à un effort etc .) explique l'utilisation croissant des matériaux composites différents secteurs industriels. Néanmoins, la description fine des composites restes complexe du point de vue mécanique de par la non-homogénéité du matériau.



Figure II .1 : Exemple de matériau composite. [projetstl2013.e-monsite.com]

# II.3) Caractéristiques des matériaux composites :

Les propriétés des matériaux composites dépendent de beaucoup de facteurs et sont différentes selon les divers types de matériaux composites. Ces propriétés résultent :

- Des propriétés, de la nature et de la quantité des matériaux constitutifs.
- Des constituants, de la géométrie et de la distribution du renfort
- De leurs interactions, de la nature de l'interface matrice-renfort, etc.

Les principales caractéristiques des pièces fabriquées en matériaux composites sont :

- Le gain de masse,
- La bonne tenue en fatigue (durée de vie augmentée),
- L'absence de corrosion,
- L'absence de plasticité (leur limite élastique correspond à la limite de rupture)
- Le vieillissement sous l'action de l'humidité et de la chaleur,
- L'insensibilités à certains produits chimiques courants ( solvants, peinture, huiles, pétroles,...)
- Tenue aux impacts et aux chocs très moyenne,
- Très forte anisotropie. [Hassani, 2017]

# II.4) Définition d'un nano composite :

Les matériaux nano composites sont de plus en plus étudiés et commencent par être utilisés dans l'industrie pour les améliorations qu'ils offrent comparés aux composites conventionnels. Ils sont très utilisés dans les industries aéronautiques et automobiles où l'amélioration des performances des structures combinée à leur légèreté constitue des défis quotidiens. On va présenter en première partie une généralité et classification des polymères et la deuxième pari e en se focalise au nano composite à matrice polymères et à renforts de type nanotube de carbone. Enfin, nous traitons la dispersion des renforts dans la matrice polymère.



Figure II.2 : Exemple d'un nano composite. [thesis.univ-biskra.dz]

# II.5) Définition du polymère:



Un polymère est une macromolécule formée de l'enchaînement covalent d'un très grand nombre d'unités de répétition qui dérivent d'un ou de plusieurs monomères (qui sont également appelés motifs) et préparée à partir de molécules appelées monomère. [Methia,2017]

Les polymères peuvent être constitués d'un seul motif ou d'un seul monomère dans ce cas on parle d'un homopolymère. Dans le cas où il y'a deux monomères différents on parle d'un copolymère. [Flory,1953]

# II.6) Généralités sur la structure des polymères:

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

La structure de la macromolécule est définie par la composition chimique du monomère, la disposition des atomes et des liaisons, l'ordre d'enchaînement et les aspects topologiques (l'architecture). En général, les polymères sont formés à partir des 9 éléments chimiques suivants: le carbone, l'hydrogène, l'azote, l'oxygène, le fluor, le silicium, le phosphore, le soufre et le chlore. **[Kau2001]** 



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

# II.7) Classification des polymères:

Les polymères sont classés suivant plusieurs critères tels que : l'origine, la structure chimique, le comportement thermique, l'utilisation, l'importance économique, le mode de synthèse ou l'état cristalline. Nous indiquons ci-après les classifications les plus courantes.

# **II.7.1)** Classification suivant l'origine :

Les polymères peuvent être d'origine naturelle, artificielle ou synthétique.

# II.7.1.1) des polymères naturels :

Ils sont très nombreux et existent dans la nature. On les divise généralement suivant leur provenance végétale, animale ou minérale.

# II.7.1.2) Les polymères artificiels :

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

# II.7.1.3) Des polymères synthétiques:

Ils sont constitués de molécules monomères qui n'existent pas dans la nature. Cependant, les structures réalisées par synthèse sont souvent proches de celles des polymères naturels.

# **II.7.2**) Classification en fonction de l'architecture :

Selon Tomalia [Tomalia,2001], les architectures macromoléculaires peuvent être divisées en quatre grandes familles : les polymères linéaires, ramifiés, réticulés et plus récemment, les polymères dendritiques. [Moingeon, 2006]





Figure II. 4: Classification des architectures macromoléculaires selon Tamolia. [Tomalia,2001]

#### **II.7.3**) Classification selon la structure chimique:

La structure chimique des motifs permet une classification des composés macromoléculaires en homopolymères et copolymères. [young 2011]

#### II .7.3.1) Les homopolymères:

Les homopolymères sont des polymères qui ne possèdent qu'une seule unité. Parmi les homopolymères, on peut citer le polyéthylène. Il existe différents types d'homopolymères:

- les homopolymères linéaires



- les homopolymères branchés



-Les homopolymères étoilés.



Ou (A) est l'unité de l'homopolymère.

#### II.7.3.2) Les copolymères:

Les copolymères sont des polymères qui possèdent plusieurs unités. Comme pour les homopolymères, les copolymères peuvent se classer dans différentes familles. On parle alors de modes de copolymères.



Parmi les différents modes de copolymères, nous trouvons:

- le mode statistique.



- le mode alterné.

A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A

- le mode séquencé.



- le mode greffé.

Ou (A) et (B) seront deux unités différentes du copolymère.

Les polymères, qu'ils soient homo ou copolymères, peuvent être réticulés. Un polymère réticulé est un polymère dont certaines de ses chaînes sont reliées entre elles par des ponts chimiques covalents.

La plupart des polymères doivent être réticulés avant leur utilisation. En effet, un polymère est un liquide et pour le maintenir en place, il faut le réticuler.

#### II.8) Structures moléculaire des polymères solides :

A l'échelle macromoléculaire, les polymères ont essentiellement deux structures différentes. L'état amorphe qui est caractérisé par une structure de type pelote statistique. L'état cristallin qui lui estcaractérisé par un ordre à grande distance. **[Tagrara 2016]** 

#### **II.8.1)** Structure amorphe et cristallin :

Les zones dites « amorphes » correspondent à une structure comparable à celle des liquides qui est caractérisé par une structure de type pelote (figure II.4 (a)). Il n'y a pas de distance constante entre les macromolécules et aucune régularité dans l'arrangement et l'orientation de celles-ci dans des zones submicroniques. Les macromolécules peuvent former des points d'enchevêtrement physiques qui sont inévitables à partir d'une certaine longueur des chaînes moléculaires, très souvent atteinte dans les polymères commerciaux. La longueur des segments entre les enchevêtrements est en général suffisamment grande pour que les

Segments se comportent comme des chaînes individuelles. Les segments de chaînes sont capables de créer une certaine mobilité moléculaire si des espaces libres sont régulièrement capables de créer une certaine mobilité moléculaire si des espaces libres sont régulièrement distribués dans tout le volume du matériau. Ces espaces constituent le volume libre du matériau qui détermine la mobilité des macromolécules et l'aptitude du polymère à changer de conformation . [Zidour, 2012]

Sous l'influence de certaines actions physiques, des zones ordonnées, suivant un réseau périodique, pourront apparaître au sein du polymère. Dans ces zones dites cristallines les chaînes resteront parallèles les unes aux autres (figure II. 4(b)), et entre elles s'établiront un réseau d'interactions transversales qui maintiendra la solidité de la structure. Du fait de l'existence des enchevêtrements entre les chaînes qui se conservent dans le solide pendant la formation des zones cristallines, la régularité du parallélisme des chaînes se trouve limité à des portions restreintes des longueurs de celles-ci. Les domaines cristallins, dans l'impossibilité où ils se trouvent alors de croître jusqu'à occuper la totalité de la masse du polymère, restent de dimension limitée.



**Figure II.5 :** (a) Schématisation de la structure type d'une pelo te statistique, (b) Schématisation du repliement des chaînes dans un monocristal. **[MEDJAHED, 2019]** 

# **II.8.2)** Structures semi-cristallines :

La morphologie semi-cristalline se présente localement comme un ensemble de lamelles cristallines, séparées entre elles par une phase amorphe (figure II.5). Les deux phases sont liées entre elles par des segments de chaînes macromoléculaires appelés molécules de lien, car ces dernières peuvent participer à la formation de plusieurs lamelles cristallines en même temps. **[Haudin 1995]-[Nitta 1999]** 



Figure II.6 : Structure d'un polymère semi-cristallin. [Addiego 2006]

# II.8.3) Classification suivant les propriétés

# **II.8.3.1**) Les polymères métalliques:

Les polymères métalliques ou les matrices métallique ont été développés à partir des années 1960-1965 en deux vagues successives. Des efforts importants de recherche ont été menés aux États-Unis et en France dans les années 60 autour d'un composite à matrice métallique. Ce composites métal-métal était pénalisé par le cout très élevé de la fibre. À cette date, les applications envisagées étaient exclusivement orientées vers l'aéronautique et l'espace. L'utilisation de matériaux composites à des températures supérieurs à (300°C). Les plus employées sont les métaux léger et leurs alliages en particulier l'aluminium, le titane et le nickel.

#### **II.8.3.2)** Les polymères céramiques :

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

Lorsque les températures d'utilisation sont supérieures à (1000°C), on a recours aux Polymères céramiques. Ces matériaux sont développés essentiellement dans le domaine Aérospatial en tant que structure thermique en raison de leur haute résistance thermomécanique spécifique. **[Hassen, 2010]** 

# II.8.3.3) Les polymères organiques :

Ils sont sûrement les plus développés du fait de l'importance commerciale de ces derniers et de la maîtrise (coût et savoir-faire) de nombreux processus de fabrication. Les matériaux nanocomposites à matrice organique ne peuvent être utilisés que dans un domaine de températures ne dépassant pas 200 à 300 °C. [Dupeux 2004]. Il existe trois grandes familles de polymères: Polymères thermoplastiques, Polymères Thermodurcissables et Élastomères.

# **II.8.3.3.1**) Les matrices thermoplastiques (TP) :

La famille des matrices thermoplastiques est très vaste et peut être séparée en plastique de grande diffusion et en plastique technique :

- Les plastiques de grande diffusion sont mis en œuvre soit par injection pour obtenir des objets moulés, soit par extrusion pour obtenir des films, des plaques, des tubes et des profilés ;
- Les plastiques techniques sont généralement mis en œuvre par injection. Parmi les résines thermoplastiques, nous citerons : le polychlorure de vinyle, le polyéthylène, le polystyrène, le polyamide, le polycarbonate.

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

# II.8.3.3.2) Les matrices thermodurcissables (TD) :

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

# -Les vinylesters:

Ce sont des variantes des polyesters obtenues à d'acide acryllique . Elles ont une bonne tenue à la fatigue et un bon comportement à la corrosion mais sont combustibles.

# -Les phénoliques:

Sont obtenues par la polycondensation du phénol et du formol : elles présentent une très bonne tenue au feu, sans fumée (d'où leur utilisation dans le ferroviaire). Elles sont fragiles, sensibles à l'humidité, difficiles à mettre en œuvre. Ce tableau présente les propriétés des matrices thermodurcissables (TD) :

Tableau II.1: les propriétés des matrices thermodurcissables (TD) . [Ait Atmai	1 <b>2011</b> ]
--	-----------------

Matrice (TD)	Masse volumiqu	Module d'élasticité	Module de cisaillemen	Coefficien t	Contraint e	Allongemen t	Coefficien t
()	e (kg.m-	longitudinal	t	de poisson	de	A	de
	3)	e (MPa)	(MPa)		rupture (traction)	rupture(%)	dilatation thermiqu
		(1,1,1,1)			(MPa)		e
							(°C-1)
Epoxyde	1200	4500	1600	0.4	130	2	$10*10^{-5}$
Phénolique	1300	3000	1100	0.4	70	2.5	$1*10^{-5}$
Polyester	1200	4000	1400	O.4	80	2.5	$8*10^{-5}$
Polycarbonat	1200	2400	/	0.35	60	/	$6*10^{-5}$
e							
Vinylester	1150	3300	/	/	75	4	$5*10^{-5}$
Silicone	1100	2200	/	0.5	35	/	/
Uréthanne	1100	700à7000	/	/	30	100	/
Polyimide	1400	4000à19000	1100	0.35	70	/	8*10 <sup>-5</sup>

# - Polyimides :

Ces résines sont surtout utilisées dans les composites HP, lorsque l'on cherche une bonne stabilité sous hautes températures (>250°C). Elles restent toutefois très onéreuses et difficiles à mettre en œuvre.

# - Les résines époxydes :

Les résines époxydes sont des résines thermodurcissables qui réticulent de façon irréversible. Elles polymérisent à l'aide d'un durcisseur et d'un accélérateur. La polymérisation a lieu à température ambiante également.

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

La production mondiale des résines époxy est estimée à (0,83 Mt). Ce qui représente (30%) dela demande mondiale. Les principales applications sont données par la figure ci-dessous.**[Zidour,2012]** 



Figure II .7: Application des résines époxy.[ MEDJAHED,2019]

# II.8.3.3.3) Elastomères :

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

-Capacité à subir de grandes déformations sous faible compressibilité.

- Capacité à dissiper de l'énergie, phénomène qui permet d'obtenir des propriétés d'isolation vibratoire et acoustique.

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

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

Dans la suite, on s'intéresse plus précisément à la définition des polymères amorphes et semi-cristalline.[ Zidour, 2012]

# **II.9**) Les nanocomposites et différences avec les composites « classiques » :

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

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

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

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

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

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

# **II.9.1**) Classification des nano composites :

On peut appliquer la classification classique des composites suivant la nature de la matrice, dans l'ordre croissant de la température d'utilisation. Les matériaux composites à matrice organique ne peuvent être utilisés que dans un domaine de températures ne dépassant pas 200 à 300 °C, alors que les au très types de composites sont utilisés au-delà : jusqu'à 600 °C pour une matrice métallique et jusqu'à 1000 °C pour une matrice céramique. **[Zidour,2012]** 

# **II.9.1.2**) Les 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 appelé s MMCs (pour 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. **[Hassani, 2017]** 

# **II.9.1.3**) Les composites à matrice céramique:

Ils sont utilisés pour des applications à plus haute température comme des oxydes, carbures ou nitrures. L'utilisation des céramiques est limitée notamment par leur ténacité à rupture, leur résistance à la fatigue et aux chocs thermiques. Pour résoudre ces problèmes, l'incorporation d'une seconde phase ductile dans la matrice céramique est une solution.**[Hassani,2017]** 

# II.9.2) Propriétés des nano composites (polymère/NTC):

# **II.9.2.1)** Propriétés électriques:

Les matrices polymères sont généralement des matériaux diélectriques (leur conductivité moyenne est proche de 10-7 S/m). L'ajout de charges électriquement conductrices donne la possibilité d'obtenir un matériau alliant les propriétés structurales du polymère et de bénéficier partiellement de la conductivité électrique des particules. Ainsi, il est possible d'obtenir des composites et nanocomposites permettant la dissipation de charges électrostatiques. Ce comportement est très prisé dans les domaines de l'aéronautique et de l'électronique. Des matrices électriquement isolantes peuvent par exemple atteindre des valeurs de conductivités électriques dépassant 1 S/m grâce à l'in corporation de très faibles fractions massiques de nanotubes de carbone. La conductivité électrique dans ces composites et nanocomposites intervient lorsqu'on obtient un réseau percolant de charges conductrices. **[hamza 2020]** 

L'utilisation de plus en plus abondante des (NTC) s'explique par la faible quantité de charge à introduire pour l'amélioration significative des propriétés électriques. Un taux de charges inférieur à (5%) en masse suffit à l'obtention d'un polymère conducteur. **[Zhang, 2006]**, ont de cette manière amélioré la conductivité électrique de films de polyéthylène en incorporant (5%) en masse de (NTC).

# **II.9.2.2)** Conductivité thermiques :

L'élaboration d'un matériau nano composite avec un niveau de conductivité thermique élevé est un défi important à relever du fait des applications prometteuses, en particulier dans la réalisation de composants électroniques. Diverses études ont récemment montré une augmentation de 40 % de la conductivité thermique d'une résine époxy ou du polyuréthane chargée à 0,5 % en masse des nanotubes de carbone [Cai 2008], comme représenté sur la figure II .7.



**Figure II .8 :** Evolution de la conductivité thermique dans un nanocomposite à matrice polyuréthane, avec des MWCNTs modifiés par deux voies chimiques différentes. **[Cai 2008]** 

#### **II.9.2.3)** Propriétés mécaniques:

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

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

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

Les travaux de Gojni et al (2005) comparent quant à eux les caractéristiques mécaniques de différents nano composites à matrice poly époxy d'associée à des **SWNT**, **DWNT** ou **MWNT**.

Différents états de dispersion ont alors générés par la fonctionnalisation chimique ou non des **DWNT** et **MWNT** (les nanotubes de carbone sont fonctionnalisés amine et présentent un état de dispersion final bien meilleur que les nanotubes originaux qui sont sous la forme d'agglomérats dans la matrice pour des fractions massiques de 0,1 à 0,5 %.

Le module d'Young, la contrainte à la rupture en traction ainsi que la ténacité (KIC) y sont étudiés. Il apparaît alors que ces trois paramètres sont améliorés lorsque l'état de dispersion est plus abouti pour un même type de nanotubes de carbone. L'effet de l'état de dispersion est plus marqué pour la ténacité qui est augmentée de près de 10 % (augmentation très significative pour des matériaux fragiles) dans le cas des nano composites à base de DWNT à 0,5 % en masse.

On peut enfin citer les résultats de Paiva et al (2004), où grâce à la fonctionnalisation de nanotubes de carbone (SWNT) afin d'en améliorer la dispersion au sein d'une matrice polymère PVA, la contrainte limite d'élasticité subit des changements très prononcés. Cette contrainte de 83 MPa pour le PVA seul chute à 79 MPa lorsque les SWNT non fonctionnalisés forment des agglomérats dans le polymère alors qu'en cas de bon état de dispersion, cette contrainte est de 97 MPa. **[Tagrara,2017]** 

# **II.9.2.4**) Comportement au feu:

L'utilisation de nano charges comme alternative aux agents retardateurs de flamme conventionnels permet d'améliorer fortement le comportement au feu des polymères. La charge la plus communément utilisée à cet effet est l'argile. Cependant, l'étude de nano composites chargés en nanotubes de carbone montre l'efficacité de ces charges en tant qu'agent retardateur **[Kashiwagi, 2002]**, ont montré que le pic de débit calorimétrique de composites (PP/NTC) contenant (1%) et (2%) en volume dE (NTC) ne représentait respectivement que (27%)et (32%) du pic de débit calorifique du polypropylène seul. Ces résultats sont comparables à ceux obtenus pour des composites (PP/PP-g-AM) (polypropylène greffé anhydride maléique)/argile. L'introduction de (5%) en masse de (NTC) dans une matrice polyamide-6montre également l'efficacité de ces charges dans le retard au feu **[Schartel, 2005]** même si le mécanisme n'est pas encore totalement élucidé.**[Zidour,2012]** 

#### **II.9.3**) Interface matrice-renfort dans les nano composites à matrice polymère:

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

Il est à rappeler que pour la plupart des matrices polymères, la compatibilité avec les (CNTs) est faible du fait de leurs structures chimiques très différentes. En effet, l'adhésion entre un CNT et un polymère

est mauvaise du fait des tensions superficielles trop élevées [Gao 200]. Ce désagrément empêche par ailleurs une dispersion efficace et homogène des (CNTs) à l'intérieur de la matrice.

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

#### II.9.4) Techniques de mise en œuvre:

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

# **II.9.4.1**) Polymérisation in situ:

La fabrication de(NC) par un procédé de polymérisation in situ est divisée en plusieurs étapes. Dans un premier temps, les charges sont ajoutées au monomère liquide. Etant donné la faible viscosité de ce dernier, la dispersion des charges peut s'effectuer grâce à l'utilisation d'ultrasons ou encore via agitation mécanique en régimes turbulents. Une fois les charges bien dispersées dans la matrice, on débute la polymérisation. Lorsque la polymérisation est achevée, il ne reste plus qu'à extraire le monomère résiduel (ex : par dégazage sous vide).

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

# **II.9.4.2**) Mélange en solution:

Cette méthode est notamment utilisée pour l'élaboration d'élastomère **[Sui 2008].** Mais aussi pour certain type de (TP) **[Liu 2008]** 

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

L'un des principaux inconvénients de cette méthode est l'utilisation et l'élimination du solvant, sachant que ce solvant peut influencer les propriétés mécaniques du nano composite comme le montrent U. Khan et Al.

**[Khan 2007].**Un autre inconvénient provient de l'utilisation des ultrasons, qui bien que très efficaces pour disperser les(NTC), peuvent également détruire les chaînes macromoléculaires. **[Aubry 2009]** 

# II.9.4.3) Mélange à l'état fondu:

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

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

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

La mise en forme de matériaux composites à matrice polymère, nécessite la mise en place de procédés très précis afin d'obtenir un matériau de qualité. En effet, la synthèse d'un polymère thermodurcissable s'avère plus complexe que celle d'un thermoplastique. Le second paramètre à prendre en compte dans la fabrication de composites est la dispersion des renforts au sein de la matrice.**[Tagrara,2017]** 



**Figure II.9**: Méthodes d'élaborations des nano composites polymères : a) mise en œuvre dans le fondu, b) mise en solution et c) polymérisation in situ. **[HAMZA, 2020]** 



Méthode de	Principe	Avantages	Inconvénients
Préparations			
Mélanges-en	Dispersion des NTC et du polymère en	L'utilisation de faible taux	L'utilisation et
Solution	solution aqueuse aidée par les ultrasons	de NTC	l'élimination des
	et/ou la fonctionnalisation des NTC		solvants
Mélange a	L'extrusion et l'injection sont les méthodes	Facile a produire a	La viscosité
l'état fondu	les plus utilisées afin d'obtenir de meilleures	l'échelle industrielle	élevée dans le
	dispersions. La fonctionnalisation et la	(simple, propre,	système
	comptabilisation des NTC peuvent être	Sans solvant)	
	utilisées.		
Polymérisation	Il existe deux types de polymérisation in situ	Dans le cas du «grafting	Technique
in situ	:	from», les propriétés	généralement
	-Polymérisation classique en présence de	mécaniques des	longue
	NTC (dans ce cas pas de liaison covalente	composites sont	
	avec les NTC)Le «grafting From»	améliorées	

Tableau II.3 : Comparaison des différentes méthodes d'élaboration des composites polymères/NTC

# **II.9.5**) Dispersion des renforts:

# **II.9.5.1**) Utilisation des ultrasons:

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

- dans un premier temps, la masse appropriée de (CNTs) est introduite dans un volume d'éthanol et placée aux ultrasons pendant(~ 1 heure), jusqu'à l'évaporation du solvant.

- ensuite la poudre de (CNTs) est ajoutée à la base et à nouveau soumis aux ultrasons durant (1 heure).

La dernière étape d'élaboration du composite consiste à rajouter le catalyseur à la solution précédente pour procéder à la réticulation du polymère. Les images ci-dessous montrent que l'usage des ultrasons peut fournir des résultats assez satisfaisants. En effet, un tel procédé permet de briser les gros agrégats de (CNTs). Cependant, des observations au microscope optique sur une gouttelette de la solution constituée de base+ (CNTs) (après 2 heures de passages aux ultrasons) montrent que des agglomérats de tailles micrométriques persistent (figure II .9).



Figure II .10: L'influence de la dispersion des (CNTs) par ultrasons. (a) (CNTs) dans l'éthanol.

Avant passage aux ultrasons. (b) Après 1 heure aux ultrasons. (c) Image microscope optique d'une gouttelette de base + (CNTs) après 2 heures de dispersion. Des agrégats sont encore présents.[bozlar,2009]

Les inconvénients de l'utilisation des ultrasons sont:

- Volume de matière limité.

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

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

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

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

# **II.9.5.2**) Dispersion mécanique par tri cylindre:

A l'origine, cet appareil a été conçu pour broyer des produits dans l'industrie pharmaceutique ou alimentaire (figure II.10 a). Son utilisation pour disperser les (CNTs) est récente [Thostenson, 2006], ont montré que le tri cylindre est un outil assez performant pour disperser de manière homogène les (CNTs) dans une résine époxy. Ils ont pu ainsi obtenir des niveaux de conductivités électriques et thermiques supérieurs à d'autres travaux (utilisant notamment les ultrasons).



**Figure II .11 :** a)Tri cylindre Exact 80E (Source : Exact VertriebsGmbH, Allemagne).b) Schéma du circuit d'un fluide disperse par tri cylindre (Source : IPAT, TUBraunschweig, Allemagne). **[Bozlar, 2009]** 

Le principe général de ce système mécanique consiste à appliquer une combinaison de forces de cisaillements et de pressions sur un fluide en régime laminaire. La solution disperser est introduite au niveau des rouleaux 1 et 2. Le cylindre du milieu (numéro 2) tourne dans un sens opposé aux deux autres. On peut modifier la vitesse de rotation du rouleau de refoulement  $\omega$ 3 (tr/min), qui peut varier entre (30 et 600 tr/min).

Ensuite, les deux autres cylindres tournent à des vitesses de rotation différentes avec un rapport de démultiplication tel que: **[Bozlar,2009]** 

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

L'avantage que nous voyons à ce procédé est qu'il permet une grande cadence de fabrication. Ce procédé a été récemment utilisé par les membres de l'équipe de K. Schulte à Hambourg [Goj,2004] et celle de Thostenson à Virginia Tech. (USA) [Tho,2005] pour disperser des (NTC) dans des polymères époxyde.[Barka,2017]

# II.10) Application des nano composites dans le domaine de Génie civil:

Les enjeux de l'industrie portent essentiellement sur le développement de nano composites à matrice polymère, l'élargissement des domaines d'application des polymères et l'amélioration de certaines propriétés (allègement et renforcement des structures, amélioration des propriétés optiques, augmentation de la durabilité, mais également résistance au feu, aux températures élevées et aux chocs thermiques). Il s'agit notamment d'obtenir des céramiques, pigments, poudres et catalyseurs multifonctionnels et plus efficaces, des technologies de collage sans colle, de nouvelles technologies de soudage, des couches fonctionnelles (antiadhésif, antistatique, etc.), des peintures, vitres, etc.

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

D'autre part, dans le domaine du génie civil et des grands ouvrages, l'amélioration de la sûreté passe par le renforcement des matériaux de construction. Une des réalisations exceptionnelles touche le secteur des matériaux cimentaires. Un nouveau procédé basé sur les nanotechnologies permet en effet le remplacement de la fumée de silice, une ressource peu accessible employée dans les bétons haute performance. **[Tagrara, 2017]** 

#### **II.11) Conclusion:**

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

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

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

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

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

# Les théories des poutres et la porosité

# **III.1) Introduction :**

En mécanique des structures, les théories des poutres permettent de simplifier les problèmes rencontrés, en assimilant le solide étudié à une poutre, à savoir une structure élancée, dont une dimension est grande devant les deux autres. Celle-ci s'applique dans un domaine d'efforts permettant au matériau homogène et isotrope de demeurer linéaire et élastique, ce qui implique, entre autres, qu'après déformation, le solide reprend sa forme initiale. Les théories des poutres sont des modèles utilisés dans le domaine de la résistance des matériaux. On utilise trois modèles: La théorie d'Euler-Bernoulli, qui néglige l'influence du cisaillement; la théorie de Timoshenko qui prend en compte l'effet du cisaillement en exigeant un facteur de correction; la théorie d'ordre élevé qui prend en compte l'effet du cisaillement.

La construction d'une théorie de poutre consiste à reprendre, pour un milieu curviligne, le cheminement suivi pour le milieu continu. Les étapes successives du traitement sont donc la définition d'une cinématique, l'application des équations d'équilibre, l'introduction des lois de comportement. On en déduit des relations globales entre forces, couples, flèches et angles de rotation des sections. Dans le cas d'une poutre homogène isotrope, la part de cisaillement dans la flèche est directement reliée à l'élancement (L/h). [Aissani ,2017] [zidour ,2019].

# III.2) Les différentes théories des poutres :

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

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

Après déformation, les déformations dues au cisaillement transversal sont négligées (pas de cisaillement sur la hauteur de la poutre), - La section reste perpendiculaire à la ligne moyenne de la poutre et la section plane reste plane.

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

9 51 M



Figure III.1 : - Cinématique d'Euler Bernoulli [Dufort,2000]

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

$$U(M) = \begin{cases} u(x,z) = u^{0}(x) - zw_{x}^{0} \\ w(x,z) = w^{0}(x) \end{cases}$$
3.1

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

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

$$W_x^0(x) = \frac{\partial w^0}{\partial x} = \frac{\partial w}{\partial x} = 0$$
3.2

 $u^{0}(x)$  et  $w^{0}(x)$ sont les composantes de déplacement au milieu de la section et sur la Ligne esti mées.

#### III.2.2 Théorie de Timoshenko :

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

Elle s'applique sur des poutres courtes, elle est basée sur le principe; qu'après déformation, la section plane reste plane mais elle perd sa perpendicularité par rapport à la ligne moyenne de la poutre (figure III.2). Ceci est dû au cisaillement transversal, découvert par Timoshenko, sur l'épaisseur de la poutre. Cette théorie est analogue à la théorie de "Reissner-Mindlin" dans le cas des



plaques épaisses. (Timoshenko et al, 1972). Dans le cas où nous avons un élancement faible, l'effet du cisaillement devient plus important sur déformée. Dans ce cas, la fonction  $\emptyset(z)$ est égale à Z. Il existe un cisaillement uniforme et les déformations dues au cisaillement transversal ne sont pas négligées. C'est la théorie de premier ordre (FSDBT). Le déplacement d'après Timoshenko s'écrit comme suit :

$$U(M) = \begin{cases} u(x,z) = u^{0}(x) - zw_{x}^{0}(x) + zy_{xz}^{0}(x) \\ w(x,z) = w^{0}(x) \end{cases}$$
3.3

 $\gamma_{XZ}^0$ : est la distorsion ou la déformation angulaire mesurée sur la ligne moyenne de la poutre.

Tel que :

$$\gamma_{xz}^{0}(x) = w_{x}^{0}(x) - \phi^{0}(x)$$
 3.4

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



Figure III.2 : Cinématique de Timoshenko [Timoshenko et al, 1972]

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

$$\gamma_{xz} = \frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x} = w_x^0(x) + Y_{XZ}^0(x) + w_x^0(x)$$
3.5

$$\gamma_{xz} = Y_{XZ}^0(x) \tag{3.6}$$

Sachant que la contrainte de cisaillement est égale:

$$\tau_{XZ}(x) = \gamma_{XZ}^0(x) \tag{3.7}$$

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

Avec cette théorie, les contraintes tangentielles de cisaillement sont constantes et uniformes sur toute l'épaisseur de la poutre; cela veut dire qu'elles existent même sur les bords supérieurs et inférieurs de la poutre et pourtant il n'ya aucun chargement qui induit le cisaillement. Cette



contradiction mène à introduire des coefficients de correction pour mieux considérer le cisaillement transversal. Ces coefficients correcteurs notés "k" dépendent de la forme géométrique de la poutre considérée (par exemple, pour une poutre de section rectangulaire k=5/6).



**Figure III .3** : Variation de la fonction de gauchissement f(z) = z et f'(z) en fonction de

#### l'épaisseur.[ [Zermane,2018][ MEDJAHED,2019]

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

#### III.2.3) Théorie d'ordre élevé(HSDT):

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

54



Figure III .4 : Cinématique de la Théorie d'Ordre Elevé.[ RAKRAK , 2018]

Dans ce cas, le champ de déplacement devient:

$$U(M) = \begin{cases} u((x,z) = u_0(x) - z \frac{\partial w_0(x)}{\partial x} + f(z)\varphi_0(x) \\ w(x,z) = w_0(x) \end{cases}$$
3.8

$$\gamma_{xz}(x) = \frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial W}{\partial x} = -\frac{\partial w_0(x)}{\partial x} + f(z)\phi_0(x) + \frac{\delta w_0(x)}{\delta x}$$
3.9

$$\gamma_{xz}(x) = f(z)\varphi_0(x)$$
3.10

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

$$f(z) = f(+\frac{h}{2}, -\frac{h}{2}) = 0$$
3.11

C'est la condition qui nous permet d'avoir une répartition parabolique des contraintes de cisaillement sur l'épaisseur matériau d'une part et de choisir correctement des fonctions cubiques qui répondent à la condition (**3.10**). Selon l'expression de la fonction de gauchissement, f(z) quelques modèles sont présentés dans la littérature des nanomatériaux : Le modèle Euler-Bernoulli (la théorie classique) ETB :

Le modèle de Timoshenko ou bien la théorie du premier ordre FSDT

Le modèle d'ordre élevé, avec l'approche de Levinson [J.N. Reddy], Murthy [M. Levinson] et [M.V.V. Murthy7]

$$F(z) = \frac{5z}{4} \left( 1 - \frac{4z^2}{3h^2} \right)$$
 3.14

Le modèle exponentiel proposé par [K.S. Afaq]



 $F(z)=ze^{-2\left(\frac{z}{h}\right)^{\wedge}2}$ 

Le modèle d'Aydogdu [M. Aydogdu]

$$F(z) = z \propto \frac{-2(\frac{z}{\hbar})^{\Lambda_2}}{\ln \alpha}$$
 3.15

Avec, h étant l'épaisseur du matériau. Le choix de la fonction exponentielle permet un développement en puissance pair et impair de la variable z.

# III.3) les matériaux poreux et la porosité

Un milieu poreux est constitué par une matrice solide qui peut être, consolidée quand l'espace poreux est creusé dans la matrice solide. Dans ce cas, la matrice solide compacte ne peut pas se diviser en grains ou fibres (roches calcaires, béton, grès, argiles, bois, céramiques, poudres frittées, tissus végétaux et animaux...), non consolidée (granulaire) la phase solide est formée d'un empilement de grains ou de fibres non soudés entre eux (graviers, sables, limons, billes de verre et d'acier, matériaux divers...). Et de petits espaces de vide ou de cavités appelés pores, remplie de fluides et peuvent être connectés ou non. D'une manière générale on distingue deux types de porosité [Franck Lominé], la porosité d'interstices et la porosité de fissure. La porosité d'interstices (figure, 1a) représentes les vides autour des particules solides plus ou moins liées les uns aux autres. Tandis que la porosité de fissure correspond à des fractures, fissures dans le matériau (figure, 1b). Dans ce chapitre on s'intéresse exclusivement à la porosité d'interstices.



Figure III.5 : (a) la porosité d'interstice, (b) la porosité de fissure [Franck

# III.3.1) les matériaux poreux (interstices):

Les matériaux poreux, come son nom l'indique son composés d'atomes liés les uns aux autres de façon à former des interstices, ils se rencontrent quasiment partout autour de nous **[OUKHLEF,2011]**, que ce soit dans la matière vivante (peau humaine, cartilage, os, ...), inerte (sols, couches sédimentaires, roches, ...) ou industrielle (bétons, ciments, poudres, textiles, ...) (figure 2).



Divers types de milieux poreux (a) mousse métallique, (b) matériaux fibreux, (c) matériaux céramique, (d) sable.



Micrographie d'un morceau de bois

#### Figure III.6 : Exemples de matériaux poreux.

Les propriétés des matériaux poreux sont gouvernées par : le nombre, la distribution de la taille et la forme des pores ainsi que par leurs connectivités.

(International Union of Pure and Applied Chemistry) (IUPAC) a procédé à une classification des pores en fonction de leur taille : **[D. H. Everett, IUPAC]** Les microporeux (diamètres des pores inférieurs à 2 nm), Les mésoporeux (diamètre de pores compris entre 2 et 50 nm), les macroporeux (diamètres des pores supérieurs à 50 nm), Les nanoporeux sont les micros et mésoporeux. D'une manière générale, les matériaux poreux sont définis principalement par des invariants macroscopiques et microscopiques tels que la porosité, la perméabilité, la tortuosité, la surface spécifique et la distribution de tailles de pores.





Figure III.7 : Schématisation d'un milieu poreux

# III.3.2) Porosité :

La porosité est définie comme le rapport du volume des vides (pores)  $V_p$  sur le volume total  $V_t$  de l'échantillon. Autrement dit, c'est la fraction volumique du matériau occupé par les pores (percolant ou pas). Elle s'écrit :

$$\phi = \frac{V_p}{V_t} = \frac{V_p}{V_s + V_p}$$
3.16

Où  $V_s$  est le volume du solide.  $\Phi$  varie entre **0** (solide plein) et **1** (volume quasiment vide comme les aérogels) (ou en pourcentage %).

# Exemples :

- pour le sable et le gravier  $25 \le \Phi \le 40\%$ ;
- pour les argiles  $40 \le \Phi \le 50\%$ ;
- pour la craie  $10 \le \Phi \le 40\%$ .

La porosité est aussi liée au rapport (C) entre le volume de matière et le volume total par la relation : P=1-C.

(*C*) est appelé la compacité. On définit également une autre grandeur sans dimension qui est le rapport entre le volume des pores sur le volume du solide, ce rapport est appelé indices des vides.

# III.4) La caractérisation de la porosité

La variété des méthodes d'évaluation de la porosité est liée à la diversité des matériaux poreux et aux objectifs de chaque approche. Ainsi, dans l'étude d'un adsorbant ou d'un matériau utilisé dans la catalyse, une mesure de la surface spécifique, par exemple, peut être privilégiée. Par contre, si l'objectif concerne le contrôle de la taille des pores, les méthodes de détermination de la distribution de taille seront une préférence **[Félix Balima]**. Les méthodes de caractérisation de la porosité sont très souvent liées à une classification des matériaux poreux suivant des critères donnés. Les métériaux poreux peuvent être



classés suivant le type de porosité dominante (fermée ou ouverte), l'origine de la porosité (inter ou intra particule), la résistance mécanique (rigide ou fragile) ou la taille des pores **[20].** Voici quelques exemples permettant d'illustrer la variété des techniques employées

# III.4.1) Porosimétrie par Intrusion d'Eau :

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

# III.4.2) Porosimétrie par intrusion de mercure

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

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

$$P_{Hg} = \frac{2\gamma_{Hg}\cos\theta}{r_p}$$
 3.17

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

Connaissant le volume de mercure injecté en fonction de la pression exercée lors de la mesure PIM, il est possible de déterminer le volume cumulé de mercure introduit en fonction de la taille du col d'accès aux pores ( $\mathbf{r}_p$ ), répartition en taille de pores.

# III.4.3) Stéréologie :

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



# III.4.4) La microtomographie :

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

Les matériaux organiques d'une part, inorganiques d'autre part et le gaz de l'atmosphère n'ayant pas les mêmes coefficients d'absorption des rayons X, il est possible d'obtenir une cartographie 3D du réseau fibreux d'un matériau composite à renfort fibre de verre et matrice époxy [SCHELL,2016]. Ces mêmes travaux montrent qu'il est aussi possible d'obtenir une cartographie 3D des porosités présentes dans ce matériau. Il est alors facile de calculer le pourcentage volumique de ces interstices dans ce matériau, mais aussi d'analyser leur morphologie, leurs répartitions etc....). Cependant, cette technique reste actuellement relativement onéreuse et surtout applicable à de très petits volumes pas forcement représentatifs de la pièce, notamment en raison du très grand nombre de données générées par échantillon

# III.4.5) Diffusion de rayonnement

Cette technique n'est applicable que sur des solides dont les pores et la matrice présentent des caractéristiques (distribution de la taille et de la répartition des pores. . .) accessibles à partir de la mesure de la distribution angulaire de l'intensité du rayonnement diffusé **[MAZUMDER]**.

La surface du matériau est placée sous un faisceau incident d'un rayonnement électromagnétique monochromatique (rayon lumineux ou rayon X) ou de neutrons. Cette technique est particulièrement adaptée pour les pores de dimension moléculaire. Mais l'effet de la rugosité de surface, entre autres, doit être pris en compte, puisqu'elle peut avoir une influence sur la diffusion du rayonnement.

# **III.4.6)** Les ultrasons

Très utilisée dans le milieu industriel car non destructif, cette méthode permet d'analyser rapidement la totalité du volume d'une pièce et d'évaluer la quantité de porosité qu'elle renferme. En effet, la présence de porosité dans ces matériaux vient perturber fortement la propagation d'ondes ultrasonores. En comparant la différence d'amplitude entre le signal d'entrée et le signal de sortie, une estimation de la quantité de porosités présentes dans la pièce peut être déterminée [MASCARO]. Cependant, cette technique repose sur la comparaison de l'atténuation mesurée sur la pièce par rapport à l'atténuation mesurée sur des éprouvettes étalons. On obtient ainsi des estimations sur le taux volumique de porosité et sur l'homogénéité générale des pièces (répartition de la porosité, répartition



de la matrice...). En revanche, peu d'informations relatives à la répartition de la porosité dans l'épaisseur, à leurs morphologies, ni de valeur précise de leur taux volumique au sein de la pièce peuvent être avancées. De plus, la conception et la quantification des défauts au sein des éprouvettes étalons peuvent amener quelques interrogations, car hormis la microtomographie, aucune méthode ne donne de valeur précise du taux volumique de porosité. Cela constitue par ailleurs l'objectif majeur de cette étude.

## III.5) Effet de la porosité sur les propriétés mécaniques des matériaux

L'étude des propriétés mécaniques des matériaux poreux se résume généralement à déterminer une corrélation entre la porosité et les propriétés mécaniques : une augmentation de la fraction volumique de pores implique une diminution des propriétés mécaniques (Figure, III.8) [**CLÉMENT**].



Figure III.8: Représentation schématique de l'influence de la porosité sur les propriétés mécaniques de matériau poreux. Les deux courbes pointillées décrivent l'évolution des propriétés de deux microstructures différentes [Meille,2011]
La majorité des études disponibles dans la littérature portent sur l'effet du taux de porosité, qui reste le principal facteur d'influence [STAUB], La forme des pores, la distribution de leur taille ou encore la nature des interconnexions entre les particules solides ont également une influence sur la corrélation entre les propriétés mécaniques et la porosité

# [OGASAWARA].

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

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

$$E = E_0(1-bP)$$
 [ **DEAN**] où 3.18

- E : est le module de Young à la porosité P,
- Eo : le module de Young à porosité nulle
- b : Paramètre dépend de la nature et de la géométrie du matériau

Ce modèle **linéaire (3.18)** repris dans la théorie de l'élasticité d'Einstein **[EINSTEIN]**, qui l'utilisait pour décrire le comportement élastique d'un fluide avec une suspension de sphères dures.

$$E = E_0(e^{-bP})$$
 3.19

Cette relation **exponentielle** (3.19) a été utilisée pour la première fois par [SPRIGGS] pour analyser l'effet de la porosité sur le module élastique de la matière réfractaire poly cristalline, oxyde d'aluminium.

$$E = E_0 (1 - P) / (1 + bP)$$
 3.20

Ce modèle **non linéaire** (3.20) à été proposé par *[Hasselman*] est directement basé sur les expressions obtenues par *[Hashin]* pour les modules de matériaux avec suspensions diluées de pores sphériques.

$$E = E_0 \left( 1 - bP^{\frac{2}{3}} \right)$$
 3.21

Cette relation (3.21) à **puissance** (2/3) a été dérivée par [Martin et Haynes] pour le module de Young des matériaux poreux et a été utilisée tardivement pour analyser les données de plusieurs matériaux.

Le principal inconvénient de ces modèles est qu'ils ne peuvent pas être utilisés pour toute la plage de porosité. Il semble que certaines conditions doivent être remplies par un bon modèle pour toute la plage de porosité: il doit être aussi simple que possible, doit posséder le plus petit nombre possible de paramètres d'ajustement et il est nécessaire d'intégrer la porosité critique (seuil de percolation) **[KOVÁČIK]** au modèle. Pour cette raison, le modèle exponentiel de Knudsen et Spriggs équation (**3.21**) ne convient pas car aucun seuil de percolation n'est pris en compte. De plus, il est également inapplicable pour les mousses, car il ne satisfait pas la condition limite

E = 0 pour P = 1 (E est le module de Young et P est la porosité).

Au cours des dernières années, les progrès dans la prédiction des propriétés élastiques des matériaux poreux sur toute une plage de porosité ont été étroitement liés à la relation empirique loi-puissance de Phani et de Niyogi **[PHANI]** 

$$E = E_0 \left( 1 - \frac{P}{P_c} \right)^{f_E}$$
 3.22

Où **Pc** est la porosité critique (seuil de percolation) à laquelle le module de Young effectif devient égal à zéro et  $f_E$  est le paramètre dépendant de la morphologie du grain et de la géométrie des pores du matériau poreux [KOVÁČIK] Comme l'ont noté [*Wang et al.*]. les ajustements des données expérimentales à cette équation donnent souvent Pc=1 [PHANI, PHANI] et n'expliquent pas les données avec précision. Dans des travaux expérimentaux récents, soit Pc=1 est utilisé de préférence [BOCCACCINI – MAITRA], soit un modèle linéaire ( $f_E \equiv 1$ ) [60] est utilisé, où  $P_c$  est considéré comme une porosité initiale de la poudre, car les matériaux poreux sont de préférence préparés à partir de poudres dont la taille et la forme des particules peuvent varier de manière significative. Pendant la consolidation de la poudre, différentes porosités peuvent être obtenues en faisant varier les paramètres technologiques tels que la température, la pression externe ou le temps.

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

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

$$G = G_0 \left( 1 - \frac{P}{P_c} \right)^{f_G}$$
 3.23

Où  $f_G$  est l'exposant caractéristique du module de cisaillement. Du point de vue de la stabilité mécanique du système, on peut s'attendre à ce que le seuil de percolation soit évidemment le même pour le module de Young et le module de cisaillement. Cependant, les exposants caractéristiques du module de Young et du module de cisaillement ne sont pas



identiques en général. Il existe de nombreux paramètres qui influencent le module de Young et le module de cisaillement des matériaux poreux **[KOVÁČIK, KOVÁČIK]** Les principales sont: L'influence de la taille de la poudre et de sa distribution de la méthode de préparation et de la forme et de la distribution de la poudre.

#### III.5.3) Porosité et le coefficient de Poisson v (le coefficient de Poisson v /porosité)

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

$$\nu = \frac{E}{2G} - 1$$
 3.24

Après le remplacement des équations 3.22 et 3.23 dans l'équation 3.24 nous obtenons

$$v = \frac{E_0}{2G_0} \left(\frac{Pc - P}{Pc}\right)^{f_E - f_G} - 1 \qquad \text{Pour } P \leq Pc \qquad 3.25$$

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

$$\nu = (\nu_0 + 1) \left(\frac{Pc - P}{Pc}\right)^{f_v} - 1 \qquad \text{Pour } P \leq Pc \qquad 3.26$$

Dans ce cas, le seuil de percolation est à nouveau considéré comme identique du point de vue de la stabilité mécanique. Cependant, comme les exposants caractéristiques du module de Young et du module de cisaillement ne sont pas toujours les mêmes, il est nécessaire de considérer un nouvel exposant caractéristique pour le coefficient de Poisson Où  $f_v = f_E - f_G$ [KOVÁČIK].

#### **III** .4) Conclusion :

Dans ce chapitre on a, donné un aperçu générale sur les différentes théories des poutres tels que la Théorie d'Euler Bernoulli ou bien théorie classique des poutres, Théorie de Timoshenko qui s'applique sur des poutres courtes, elle est basée sur le principe, qu'après déformation, la section plane reste plane mais elle perd sa perpendicularité par rapport à la ligne moyenne de la poutre. Ensuite la théorie de déformation d'ordre élevé.



Il existe deux points de vue divergents sur la porosité en particulier dans les matériaux composites. Ce que certain voient comme un défaut, lors de la synthèse de ces matériaux l'apparition de la porosité est inévitable, la présence de pores à l'intérieur d'un composite dégrade les propriétés mécaniques en statique et en fatigue où les pores peuvent agir comme un point d'initiation de fissures. Ensuite et après une synthèse bibliographique sur la porosité on à essayé de présenter les différents modèles de l'effet de la porosité sur les propriétés mécaniques des matériaux, tel que (le module de cisaillement /porosité), (le coefficient de Poisson v /porosité) et en particulier l'effet de la porosité sur le module d'élasticité longitudinal (le module de Young/porosité).

# CHAPITRE-IV-

# Développement Mathématique du présent modèle

#### IV.1) Introduction :

Dans ce chapitre, nous avons procédé à l'étude de la vibration libre d'une poutre en polymère renforcée par des nanotubes de carbone. La théorie considérée est celle de la poutre de Timoshenko qui a prolongé la théorie classique des poutres Euler-Bernoulli en tenant compte de l'effet de cisaillement transverse, cette théorie suppose que les sections droites, initialement normales au plan moyen, restent planes et non perpendiculaire à celui-ci après déformation. Cette théorie nécessite un coefficient de correction pour assurer la nullité des contraintes tangentielles aux faces supérieur et inférieur de la poutre. Une solution analytique générale de la vibration libre a été dérivée par l'application des équations d'équilibres en utilisant le principe de Hamilton. Les solutions pour une poutre simplement appuyée sont obtenues en utilisant la solution de Navier. Ensuite, nous présentons une étude de l'effet de la porosité sur la vibration libre d'une poutre poreuse renforcées par des nanotubes de carbone, on propose une formulation analytique, afin de déduire les expressions mathématiques pour analyser l'effet de la porosité.

#### IV.2) Géométrie et propriétés de la poutre nano composite avec porosité

Considérons une poutre poreuse de largeur (*l*), et épaisseur (h), mentionné par rapport aux coordonnées cartésiennes rectangulaires (x, z) (**Figure IV.1**). Dans cette étude, les faces supérieure et inférieure de la plaque sont à  $z = \pm h / 2$ ,









La poutre poreuse proposée est renforcée par quatre types différents de distribution : La plaque UD-CNT représente la distribution uniforme et les plaques O-CNT, X-CNT, V-CNT sont les distributions fonctionnellement graduées des CNT (**figure IV .1**).

Dans la surface, la densité des NTC est constante et la fraction volumique varie en fonction de l'épaisseur de la poutre. Selon la règle de mélange des NTC en introduisant les paramètres d'efficacité des NTC ( $\eta_1$ ,  $\eta_2$ ,  $\eta_3$ ), le module de Young effectif et le module de cisaillement de la poutre peuvent être exprimés comme suit [**Bakhti**, **2013**].:

$$E_{11} = \eta_1 V_{cnt} E_{11}^{cnt} + V_p E_p$$
 (4.1a)

$$\frac{y_2}{E_{22}} = \frac{v_{cnt}}{E_{22}^{cnt}} + \frac{v_P}{E_P}$$
(4.1b)

$$\frac{\eta_3}{G_{12}} = \frac{V_{\text{cnt}}}{G_{12}^{\text{cnt}}} + \frac{V_p}{G_p}$$
(4.1c)

 $E_{11}$ ,  $E_{22}^{cnt}$  et  $G_{12}^{cnt}$  sont respectivement les modules de Young et le module de cisaillement des nanotubes de carbone et  $E_P$ ;  $G_P$  correspond aux propriétés matérielles de la matrice polymérique.

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

$$V_{cnt} + V_P = 1 \tag{4.2}$$

Le module de Young de la matrice polymère, qui peut être fonction du changement de porosité, est défini par :

$$E^{p} = E_{0}^{p} \left( 1 - P/P_{c} \right)$$
(4.3)



Où  $E^p$  est le module de Young effectif de la matrice poreuse avec la porosité P,  $E_0^p$  est le module de Young de matrice sans porosité, Où **Pc** est la porosité critique (seuil de percolation) à laquelle le module de Young effectif devient égal à zéro.

Autres propriétés en termes de masse volumique ( $\rho$ ) et coefficient de Poisson (v), ceux-ci peuvent être définis comme :

$$v_{12} = V_{cnt}v_{12}^{cnt} + V_p v^p$$
(4.4a)

$$\rho = V_{cnt} \rho^{cnt} + V_p \rho^p \tag{4.4b}$$

Où  $V_{cnt}$  et  $V_P$  sont les fractions volumiques du CNT et de la matrice poreuse, respectivement. La masse volumique est peut également être fonction du changement de porosité

$$\rho^p = \rho_0^p \left( 1 - P/P_c \right) \tag{4.5}$$

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

• UD-CNT: 
$$V_{cnt} = V_{cnt}^*$$
 (4.6a)

• O-CNT: 
$$V_{cnt} = 2.\left(1 - \frac{2.|z|}{h}\right).V_{cnt}^*$$
 (4.6b)

• X-CNT : 
$$V_{cnt} = 4. \frac{|Z|}{h} V_{cnt}^*$$
 (4.6c)

• V-CNT: 
$$V_{cnt} = \left(1 + \frac{2.Z}{h}\right) V_{cnt}^*$$
 (4.6d)

Où  $V_{cnt}^*$  est la fraction en volume de NTC, qui peut être obtenue à partir de l'équation :

$$V_{cnt}^{*} = \frac{W_{cnt}}{W_{cnt} + (\rho^{cnt} / \rho^{m})(1 - W_{cnt})}$$
(4.7d)



Où  $W_{cnt}$  est la fraction massique des NTC dans la plaque nano composite. Dans cette étude, les paramètres d'efficacité des NTC ( $\eta$ ) liés à la fraction volumique  $(V_{cnt}^*)$  sont donnés par

#### [Tagrara 2015]

$$\begin{split} \mathfrak{y}_1 &= 1.2833; \mathfrak{y}_2 = \mathfrak{y}_3 = 1.0556 \rightarrow \mathsf{V}_{\mathsf{cnt}}^* = 0.12 \\ \mathfrak{y}_1 &= 1.3414; \ \mathfrak{y}_2 = \mathfrak{y}_3 = 1.7101 \rightarrow \mathsf{V}_{\mathsf{cnt}}^* = 0.17 \\ \mathfrak{y}_1 &= 1.3238; \ \mathfrak{y}_2 = \mathfrak{y}_3 = 1.7380 \rightarrow \mathsf{V}_{\mathsf{cnt}}^* = 0.28 \end{split}$$

## IV.3) Équations de mouvement du présent modèle:

Pour décrire la vibration libre des poutres poreuses renforcées, le champ de déplacement de la théorie de la déformation par cisaillement du premier ordre (FSDT) est utilisé **[Tagrara 2015]** :

$$\begin{cases} U(x,z) = u_0(x) - z. \phi_X \\ W(x,z) = w_0(x) \end{cases}$$
**4.8**

Où u0 et w0 sont les déplacements dans les directions x et z dans le plan médian de la poutre

Les déformations linéaires dans le plan et de cisaillement transversales sont obtenues par dérivation de l'équation (IV.1)

$$\begin{cases} \varepsilon_x = \frac{\partial U}{\partial x} = \frac{\partial u_0}{\partial x} + z \cdot \frac{\partial \phi_x}{\partial x} \\ \gamma_{xz} = \frac{\partial U}{\partial z} + \frac{\partial W}{\partial x} = \phi_x + \frac{\partial w_0}{\partial x} \end{cases}$$

$$4.9$$

Où x, z, w,  $\emptyset$ ,  $\varepsilon_x$ ,  $\gamma_{xz}$  sont La coordonnée longitudinale ,La coordonnée mesuré à partir de l'axe neutre du nanotube. Le déplacement transversal. La rotation due au recourbement La déformation normale. La déformation transversale de cisaillement, respectivement.

Les équations constitutives (les relations de comportement) sont écrites sous la forme:

$$\sigma_x = Q_{11} \cdot \varepsilon_x$$
  
$$\tau_{xz} = \beta \cdot Q_{55} \cdot \gamma_{xz}$$
  
4.10

Avec  $\beta$  c'est un coefficient de correction {pour une section rectangulaire  $\beta = (5/6)$ }

$$Q_{11} = \frac{E_{11}}{1 - v^2}$$



$$Q_{55} = G_{12} = \frac{E_{12}}{2(1+\nu^2)}$$

Les équations du mouvement sont obtenues en utilisant le principe d'Hamilton qui est donnés par :

$$\int_0^t (\delta U_S - \delta K) dt = 0$$
4.11

#### Avec :

 $\delta U_S$ ,  $\delta K$  sont les énergies de déformation et cinétique.

Où l'expression de L'énergie de déformation de la poutre est donnée par :

$$\delta U_{S} = \int_{0}^{t} \int_{-h/2}^{h/2} (\sigma_{x} \delta \varepsilon_{x} + \tau_{xz} \delta \gamma_{xz}) dz dx$$
4.12

#### Avec :

 $\sigma_x$ ,  $\tau_{xz}$  sont La contrainte normale et transversale de cisaillement.

En remplace les équations 3.2 dans l'équation 4.5:

On obtient:

$$\delta U_S = \int_0^l (N\delta \cdot \frac{\partial U_0}{\partial x} + M \cdot \delta \cdot \frac{\partial \phi_x}{\partial x} + Q(\delta \phi_x + \delta \cdot \frac{\partial w_0}{\partial x})) dx$$
4.13

Où M, N et Q représentent respectivement le moment, l'effort normal et la force de cisaillement :

$$\begin{cases} N = \int_{-h/2}^{h/2} \sigma_x dz \\ M = \int_{-h/2}^{h/2} z \, \sigma_x dz \\ Q = \int_{-h/2}^{h/2} \tau_{xz} dz \end{cases}$$

$$4.14$$

En remplace les équations 4.12 et 4.13 dans les équations 4.7

On obtient :

$$N = A_{11} \cdot \frac{\partial U_0}{\partial x} + B_{11} \cdot \frac{\partial \phi_x}{\partial x}$$
4.15

$$M = B_{11} \cdot \frac{\partial U_0}{\partial x} + C_{11} \cdot \frac{\partial \phi_x}{\partial x}$$
4.16

$$Q = D_{55} \cdot \left( \phi_x + \frac{\partial w_0}{\partial x} \right)$$
4.17

Où:



$$\begin{cases} [A_{11}, B_{11}, C_{11}] = \int_{-h/2}^{h/2} \phi_{11}(1, z, z^2) dz \\ D_{55} = \int_{-h/2}^{h/2} Q_{55} dz \end{cases}$$
4.18

La variation virtuelle de l'énergie cinétique:

$$\delta K = \int_0^l \int_{-h/2}^{h/2} \rho(z) [u\dot{\delta}\dot{u} + \dot{w}\delta\dot{w}] dz dx$$
4.19

On a:

$$\begin{cases} \dot{u} = \dot{u}_0 + z \dot{\Theta}_X \\ \dot{w} = \dot{w}_0 \end{cases}$$
4.20

Substituant l'équation 4.18 dans 4.19 :

$$\delta K = \int_0^l \int_{-h/2}^{h/2} \rho(z) [\dot{u}_0 \delta \dot{u}_0 + \dot{u}_0 z \delta \dot{\phi}_X + z \delta \dot{\phi}_X \dot{u}_0 + \delta z^2 \dot{\phi}_X \dot{\phi}_X + \dot{w}_0 \delta \dot{w}_0] dz dx$$
4.21

Avec:

 $\rho(z)$  est la masse volumique.  $[I_0, I_1, I_2]$  sont les moments d'inerties, données comme suit:

$$[I_0, I_1, I_2] = \int_{-h/2}^{h/2} \rho(z) [1, z, z^2] dz$$

En remplaçant les équations 4.16 et 4.14 dans l'équation 3.2:

Par l'intégrale on trouve:

$$\int_0^t \int_0^l \left[ \delta u_0 \left( -\frac{\partial N}{\partial x} + I_0 \ddot{u}_0 + I_1 \ddot{\varphi}_x \right) + \delta \varphi_x \left( -\frac{\partial M}{\partial x} + Q + I_1 \ddot{u}_0 + I_2 \ddot{\varphi}_x \right) + \delta w_0 \left( -\frac{\partial Q}{\partial x} + I_0 \ddot{w}_0 \right) \right] = 0$$
4.22

L'intégration par parties et la et mise les coefficients  $\delta u_0$ ,  $\delta w_0$  et  $\delta \phi_x$  à zéro séparément conduisent aux équations de mouvement suivantes :

$$\delta u_0: \frac{\partial N}{\partial x} = I_0 \ddot{u_0} + I_1 \ddot{\varphi_x}$$

$$4.23$$

$$\delta w_0 : \frac{\partial Q}{\partial x} = I_0 \ddot{w_0} \tag{4.24}$$

$$\delta \varphi_x : \frac{\partial M}{\partial x} - Q = I_1 \ddot{u_0} + I_2 \ddot{\varphi_x}$$

$$4.25$$

On utilisant les équations 4.23 et 4.24 , 4.25 pour exprimée les équations 4.18 et 4.19 ,4.20 en terme de déplacement u et w:



$$A_{11} \cdot \frac{\partial^2 u_0}{\partial x^2} + B_{11} \cdot \frac{\partial^2 \varphi_x}{\partial x^2} \cdot I_0 \frac{\partial^2 u_0}{\partial t^2} - I_1 \frac{\partial^2 \varphi_x}{\partial t^2} = 0$$
**4.26**

$$D_{55}\left(\frac{\partial\varphi_X}{\partial x} + \frac{\partial^2 w_0}{\partial x^2}\right) - I_0 \frac{\partial^2 w_0}{\partial t^2} = 0$$
4.27

$$B_{11} \frac{\partial^2 u_0}{\partial x^2} + C_{11} \frac{\partial^2 \varphi_x}{\partial x^2} - D_{55} \left(\varphi_x + \frac{\partial w_0}{\partial x}\right) - I_1 \frac{\partial^2 u_0}{\partial t^2} - I_2 \frac{\partial^2 \varphi_x}{\partial t^2} = 0$$

$$4.28$$

Pour formuler les solutions sous forme fermée aux problèmes de vibration des poutres poreuses simplement supportées, la méthode de Navier est utilisée.

$$\begin{cases} u_0 = U \cos(\lambda x) e^{i\omega t} \\ \varphi_x = \Theta x \cos(\lambda x) e^{i\omega t} \\ w_0 = W \sin(D_{55}\lambda x) e^{i\omega t} \end{cases}$$
4.29

On dérive les équations **4.26** et on les remplaçant dans les équations **4.26** et **4.27**, **4.28** on trouve les équations suivants:

$$[A_{11}\lambda^2 + I_0\omega^2]U + [-B_{11}\lambda^2 + I_1\omega^2] \Theta x = 0$$
**4.30**

$$[-D_{55}\lambda] \Theta x + [-D_{55}\lambda^2 + I_0\omega^2]W = 0$$
 **4.31**

$$[-B_{11}\lambda^2 + I_1\omega^2]U + [-C_{11}\lambda^2 - D_{55} + I_0\omega^2] \Theta x + [-D_{55}\lambda] W = 0$$
 **4.32**

La vibration libre est obtenue à partir du calcul du déterminant de la matrice qui s'écrit sous la forme suivante :

$$\begin{pmatrix} \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{13} \\ S_{21} & S_{22} & S_{23} \\ S_{31} & S_{32} & S_{33} \end{pmatrix} - \omega^2 \begin{pmatrix} m_{11} & m_{12} & m_{13} \\ m_{21} & m_{22} & m_{23} \\ m_{31} & m_{32} & m_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} U \\ W \\ \Theta x \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{4.26}$$

Avec :

$$S_{11} = A_{11}\lambda^2, S_{12} = 0.$$

$$S_{13} = -B_{11}\lambda^2, S_{21} = 0, S_{22} = -D_{55}\lambda^2.$$

$$S_{31} = -B_{11}\lambda^2, S_{32} = -D_{55}\lambda, S_{33} = -C_{11}\lambda^2 - D_{55}.$$

$$m_{11} = -I_0, \quad m_{12} = 0, \quad m_{13} = -I_1.$$

$$m_{21} = 0, \quad m_{22} = -I_0, m_{23} = 0.$$

$$m_{31} = -I_0, \quad m_{32} = 0, m_{33} = -I_2.$$
4.33



# **IV.4) Conclusion :**

Dans ce chapitre, les solutions analytiques de la vibration libre des poutres poreuses nano composites renforcées par des nanotubes de carbone sont obtenues en utilisant la théorie de Timoshenko qui s'applique sur des poutres courtes, elle est basée sur le principe, qu'après déformation, la section plane reste plane mais elle perd sa perpendicularité par rapport à la ligne moyenne de la poutre. Le module de Young de la matrice polymère peut être fonction du changement de porosité. Les équations du mouvement sont obtenues par le principe de Hamilton. Les solutions sont obtenues en utilisant la solution de Navier.



# **CHAPITRE- V-**

# Résultats et discussions.

#### V.1) Introduction :

Dans ce chapitre, On va présenté et discuté les résultats de la vibration libre des poutres poreuses, Les caractéristiques matérielles effectives des poutres CNTRC sont donnée comme suit: PmPV est utilisé comme matrice ses propriétés matérielles sont les suivantes:  $v^P = 0.3$ ,  $\rho^P = 1190$ Kg  $/m^3$ ,  $E^P = 2.5$ GPa. Le coefficient de correction de cisaillement est pris égal à 5/6 pour la poutre de Timoshenko.

Pour le matériau utilisé pour renforcer le matrice polymère, les nanotubes de carbone type armchair (10,10) est choisi avec les propriétés suivantes:  $v^{cnt} = 0.19$ ,  $\rho^{cnt} = 1400$  Kg/m<sup>3</sup>,  $E_{11}^{cnt} = 600$ ,  $E_{22}^{cnt} = 10$  GPa,  $G_{12}^{cnt} = 17.2$  GPa.

La formule adimensionnelle suivante est utilisée:  $\varpi = \omega L \sqrt{\frac{I_{00}}{D_0}}$ 

avec :  $I_{00} = \int_{-h/2}^{h/2} \rho_P$  et  $D_{0} = \int_{-h/2}^{h/2} \frac{E_p}{(1-\nu^{P^2})}$ 

#### V.2) Discussion et interprétation des résultats :

**Tableau V.1:** Validation des résultats de la fréquence adimensionnelle ( $\varpi = \omega L \sqrt{\frac{I_{00}}{D_0}}$ ) de la poutre CNTRC pour différente type de renforcement (l/h=15; m=1;  $V_{cnt}^* = 0.12$ ):

	UD-CNT	O-CNT	X-CNT	V-CNT
Yas and samadi 2012	0.9753	0.7527	1.1150	0.9453
Tagrara	0.9749	0.7446	1.1163	0.8442
Present	0.9738	0.7520	1.1128	0.8440

D'après ce tableau, on remarque qu'il y a un bon accord entre les résultats de la présente théorie et les résultats trouvés par Tagrara (2015) et yas and samadi (2012) cela pour les différent type de renforcement et de la fraction volumique  $V_{cnt}^* = 0.12$ .

**Tableau V.2:** Valeurs de fréquence  $\varpi$  de la poutre poreuse pour les différents types de distribution, porosité et pourcentage de porosité P, L/h=10, m=1 et  $V_{cnt}^* = 0.12$ .

	P=0%	P=0,5%	P=1%	P=2%
UD-CNT	1.2551	1.2145	1.1623	1.0347
O-CNT	1.0248	1.0010	0.9723	0.8903
X-CNT	1.3817	1.3190	1.2675	1.1049
V-CNT	1.1251	1.0945	1.0579	0.9555

D'après ce tableau on remarque que l'augmentation du rapport P conduit à une diminution de la valeur de la fréquence  $\varpi$ , ce dernier diminue pour tous les types de renforcement. La poutre en type X-CNT donne la plus grande valeur de la fréquence pour les différents pourcentages de porosité tandis que la poutre en O-CNT donne la plus faible valeur de la.

**Tableau V.3:** Valeurs de fréquence  $\varpi$  de la poutre de type (X-CNT) pour les différents types de porosité, fraction volumique et valeurs du rapport L/h (m=1).

$V_{CNT}^*$	L/h	P=0%	P=0,5%	P=1%	P=2%
	10	1.3817	1.3290	1.2675	1.1049
0,12	20	0.9112	0.8952	0.8752	0.8152
	60	0.3438	0.3427	0.3413	0.3369
0,17	10	1.7404	1.6789	1.6064	1.4116
	20	0.1189	0.1017	0.0801	0.0140
	60	0.4155	0.4144	0.4130	0.4086
	10	2.0117	1.9332	1.8416	1.6007
0,28	20	1.3541	1.3292	1.2981	1.2045
	60	0.5182	0.5166	0.5146	0.5080

D'après ce tableau on remarque que l'augmentation du rapport L/h ou l'élancement de la poutre conduit à une diminution de la valeur de la fréquence  $\varpi$ , cette diminution est pour différent pourcentage de porosité. La diminution de la fréquence pour une augmentation de porosité est attribuée à l'effet de cette dernière sur la rigidité de la plaque poreuse. D'autre part, la poutre renforcée X-CNT a des fréquences plus élevées lorsqu'on augmente de la fraction volumique du renfort.

Tableau	<b>V.4</b> :	Valeurs	des	fréquences	adim	ensionnelle a	ਰ en	fonctio	n du	nombre	de	mode	de	vibration	pour
différent	pourc	entage d	e po	rosité et fra	ction	volumique	du re	enfort a	vec (	L/h=10)	et le	e type	de 1	renforceme	nt X-
CNT.															

$V_{cnt}^*$	m	P=0%	P=0,5%	P=1%	P=2%
	1	1.2551	1.2145	1.1663	1.0347
0,12	2	3.2341	3.0683	2.8826	2.4273
	3	5.1789	4.8803	4.5523	3.7749
	1	1.5658	1.5196	1.4641	1.3097
0,17	2	4.1353	3.9315	3.7017	3.1318
	3	6.6819	6.3048	5.8890	4.8968
	1	1.8201	1.7581	1.6845	1.4853
0,28	2	4.5730	4.3349	4.0686	4.4182
	3	7.2601	6.8407	6.3801	5.2885

L'effet du nombre de mode sur les fréquences de vibration libre de la poutre poreuse renforcée par la forme X-CNT sont présentées dans **le tableau V.4**. On voit que les fréquences de vibration augmentent avec l'augmentation du nombre de mode pour différent valeurs de porosité. Cette augmentation pour les modes les plus élevés est attribuée à la forme de configuration de la longueur d'onde.

Selon les résultats, il est clair que l'augmentent de la fraction volumique des nanotubes de carbone et la porosité joue un rôle très important pour augmenter ou diminuer la rigidité de la poutre. On conclue que l'augmentation de la rigidité conduit à une augmentation de la fréquence libre de la poutre.



**Figure V.1 :** Variation de la fréquence adimensionnelle  $\varpi$  d'une poutre X-CNT en fonction du rapport L/h pour différent valeur de porosité ( $V_{cnt}^* = 0.12$ ).



**Figure V.2**: Variation de la fréquence adimensionnelle  $\varpi$  d'une poutre O-CNT en fonction du rapport L/h pour différent valeur de porosité ( $V_{cnt}^* = 0.12$ ).

Les (**figures** V-1 et V-2) illustre l'effet du rapport de forme (L/h) sur les fréquences adimensionnelle de la poutre poreuse renforcée par CNT. On prend La fraction volumique de nanotubes de carbone  $V_{cnt}^* = 0.12$ . On observe sur les deux figures que la diminution de la fréquence est affectée par la variation de l'élancement de la poutre. De plus, la fréquence libre de la poutre est réduite en augmentant la porosité qui influe sur la rigidité. L'effet de la porosité sur la fréquence est très claire pour les poutres courtes (L/h<20) ou l'effet de cisaillement est prise en compte dans cet intervalle par la théorie utilisé du présent modèle.



**Figure V.3 :** Variation de la fréquence adimensionnelle  $\varpi$  d'une poutre X-CNT en fonction du rapport L/h pour différent valeur de la fraction volumique  $V_{cnt}^*$  (P=1%).



**Figure V.4:** Variation de la fréquence adimensionnelle  $\varpi$  d'une poutre O-CNT en fonction du rapport L/h et différent valeur de la fraction volumique  $V_{cnt}^*$  (P=1%).

Les résultats obtenus représenter sur les (**figure V.1, V.2, V.3 et V.4**), montrent la variation de la fréquence libre entre les deux distributions du renfort à l'intérieur de la poutre (X-CNT et O-CNT). Cette variation peut être expliquée par l'augmentation de la rigidité de la poutre enregistrée dans le cas de la



distribution du renfort X-NTC la plus concentré près des faces supérieure et inférieure contrairement à la distribution O-NTC près du plan médian.

D'après les figures V-3 et V-4 on remarque que la fréquence  $\varpi$  diminue avec l'augmentation du rapport L/h pour les trois valeurs de la fraction volumique  $V_{cnt}^*$ . Il est clair que l'effet de l'augmentation de la fraction volumique  $V_{cnt}^*$  conduit à l'augmentation de la rigidité de la poutre et par conséquent une augmentation de la fréquence.





L/h pour différent type de distribution ( $V_{cnt}^* = 0.12$ )(P = 1%).

D'après la figure V.5, on remarque que l'effet de type de distribution influe sur les valeurs des fréquences de vibration. La poutre X-CNT donne la plus grande valeur de la fréquence  $\varpi$  tandis que la poutre en O-CNT donne la plus faible valeur. Les poutres UD-CNT et V-CNT sont intermédiaires. On peut dire que la poutre la plus souple est la poutre en O-CNT, tandis que la poutre en X-CNT représente la poutre la plus rigide de point de vu rigidité.

#### V.3) conclusion:

Dans ce chapitre on a étudie l'influence de différents paramètres sur le comportement dynamique des poutres nano composites poreuses renforcées par des nanotubes de carbone en utilisant la théorie de Timoshenko. Les formulations et les équations comprennent les différents paramètres.

Notre études basé sur la comparaison entre les deux distribution de nanotubes de carbone(O-CNT, X-CNT) et la variation de la porosité P , nous avons conclu que : les valeurs du rapport des fréquences  $(\varpi)$  diminuent avec l'augmentation du rapport (L/h) et augmentent avec l'augmentation de la fraction volumique  $V_{cnt}^*$ .

D'après les résultats trouvé son remarque que la poutre la plus rigide c'est pour le type de renforcement en X-CNT par contre la poutre avec la distribution O-CNT est la plus souple. Cette variation de rigidité influe directement sur la variation de la fréquence libre de la poutre.

# CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

#### **Conclusion générale :**

Les propriétés physico-chimiques des nanotubes de carbone (NTCs) sont tout à fait particulières et ont été l'objet d'études intenses. Leurs propriétés exceptionnelles et ces diverse découvertes et innovations permettent à l'humanité de les utiliser dans tous les domaines (électronique, informatique, mécanique,...), l'utilisation des matériaux composites à base de (NTCs) apparaît comme une voie prometteuse dans le domaine des nouveaux matériaux composites.

Nous avons, dans le cadre de ce travail, le développement d'une étude analytique. Cette étude détermine les différents paramètres qui pouvant influencer la vibration libre d'une poutre en polymère renforcée par des nanotubes de carbone selon quatre formes déférentes de distribution (UD-CNT, O-CNT, X-CNT, V-CNT) par l'utilisation de la théorie du premier ordre de Timoshenko, et de mettre en œuvre l'effet de la porosité sur le comportement au flambement des poutres poreuses en polymère renforcé par des NTCs.

Au regard des résultats trouvés par la formulation proposée, on peut dire que la disposition des nanotubes de carbone dans la matrice polymère influe sur la vibration libre, on a trouvé que la distribution des renforts en forme X-CNT rend les poutres plus rigides tandis que la distribution en forme O-CNT les rend plus souples.

Pour un nanotube de carbone nous avons conclu que les valeurs des fréquences ( $\varpi$ ) augmentent avec l'augmentation de et la fraction volumique  $V_{cnt}^*$  *et* diminuent avec l'augmentation du rapport (L/h) et la porosité (P).

D'après les résultats on remarque aussi que la distribution O-CNT donne la fréquence le plus faible par rapport les outres type de renforcements.

On peut dire que la présente théorie est simple et surtout efficace pour étudier le phénomène de la stabilité à la vibration libre de la poutre en polymère renforcée par des nanotubes de carbone, on tenant compte toujours de l'effet de la porosité.

Après les résultats obtenus et pour mieux cerner le comportement mécanique d'une poutre en polymère renforcée par des nanotubes de carbone nous envisageons les perspectives suivantes:

- L'utilisation des différents théories pour l'analyse de la vibration libre d'une poutre en polymère renforcée par des nanotubes de carbone.
- Analyse de la vibration libre d'une poutre en polymère renforcée par des nanotubes de carbone repose sur fondation élastique.
- Introduire de l'effet de la porosité sur la vibration libre d'une poutre en polymère renforcée par des nanotubes de carbon.
- L'analyse du comportement mécanique de la poutre en polymère renforcée par des nanotubes de carbone on utilisant la méthode des éléments finis.

# [A]

[Addiego 2006] : F. Addiego, Caractérisation de la variation volumique du polyéthylène au cours de la déformation plastique en traction et en fluage, Thèse de doctorat, Université de Lorraine, 2006.

[Aissani ,2017] : Aissani Khadidja,thèse, Etude du comportement mécanique des macros etnano structures sur des fondations élastiques,université Djilali Abes de sidi Bel Abbes,(2017).

[Ajayan et al , 2007]: P. M.Ajayan, J. M.Tour, Materials science - Nanotube composites. Nature 2007, 447 (7148), 1066-1068.

[Ajayan et al, 2000]: P. M. Ajayan, L. S. Schadler, C. Giannaris, A. Rubio, Singlewalled carbon nanotube-polymer composites: Strength and weakness. Adv. Mater. 2000, 12 (10), 750-753.

[Andrews 2002]: R. Andrews, D. Jacques, D. Qian, T. Rantell, Accounts of Chemical Research, 2002, 35,1008-1017.

[Aubry 2009]: C. Aubry, Développement et mise en oeuvre de structures textiles multifonctionnelles contenant des nanotubes de carbone – Application aux capteurs chimiques pour la détection de solvants, L'Université des sciences et technologiques de Lille, 2009.

# [**B**]

[**Béduer,2012**]: Béduer, A, Seichepine, F., Flahaut, E, Loubinoux, I., Vaysse, L., Vieu, C.,Elucidationof the Role of Carbon Nanotube Patterns on the Development of Cultured Neuronal Cells.Langmuir. 28, 17363–17371,(2012).

[Bellifa,2015] : Bellifa Hicham, thèse, Application de la théorie du gradient dedéformation à l'étude de la réponse des structuresmulti échelles, université Djilali Abes de Sidi Bel Abbes, (2015).

[**Ben younes,2016**] : Benyounes Anas, thèse, Synthese de nanotubes de carbone dopes à l'azote et leur application catalytique, université de Toulouse,(2016).

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

[Berger 2004] : C. Berger, Z. Song, T. Li, X. Li, A. Y. Ogbazghi, R. Feng, Z. Dai, A. N. Marchenkov, E. H. Conrad, P. N. First, W. A. de Heer, J. Phys. Chem. B, 108 19912 (2004).

[**Bernard 2007**] : C. Bernard, Propriétés mécaniques des nanotubes de carbone en tant que nanosondes et leur fonctionnalisation par bio-nanoparticules, thèse de doctorat, l'Université Bordeaux I, (2007).
[**Biro,2002**]: Biro LP, Khanh NQ, Vertesy Z, Horvath ZE, Osvath Z, Koos A, Gyulai J, Kocsonya A, Kónya Z, Zhang XB, Van Tendeloo G, Fonseca A and Nagy JB, Catalyst traces and other impurities in chemically purified carbon nanotubes grown by CCVD. Mater Sci Eng C, 19, 9-13,(2002).

[BOCCACCINI, A. R., ONDRACEK, G., et MOMBELLO, E] :. Determination of stress concentration factors in porous materials. Journal of materials science letters, 1996, vol. 15, no 6, p. 534

[**BOHER, Cedric**] :Etude expérimentale et modélisation de la diffusion gazeuse à travers des milieux poreux partiellement saturés en eau. Application aux verres Vycor, géopolymères et pâte de ciment CEM V. 2012. Thèse de doctorat. Toulouse, INSA

[Boiumia ,2017]: Boumia Lakhdar, thèse, les propriété physiques et mécaniques des nanotubes en carbone, université Abou-bekr Belkaid-Tlemcen,(2017).

[**Bordere,2011**] : ordere, S., J.M. Corpart, NE. El Bounia, P. Gaillar, N. Passade-Boupat, P.M. Piccione, D.Plée. Industrial production and applications of carbon nanotubes,(2011).

[**Bortolamiol 2015**]: Bortolamiol Tifania, thèse, nanotubes de carbone biparois:fonctionnalisation et detection vitro, université Toulouse, (2015).

[**Boulerouah 2011**]: A. Boulerouah, Propriétés thermiques et électriques de composites à base de nanotubes de carbone et application à la détec tion de gaz, Thèse de doctorat, Université du Littoral-Côte d'Opale, 2011.

[**BOZLAR**,2007]: Michael BOZLAR "Modification de surface des nanotubes de carbone par un polymère conducteur électrogénéré pour la réalisation de nanocompos ites multifonctionnels", Thèse doctorat, école centrale paris, (2007).

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

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

[Bustamante,2008]: BustamanteR. Pérez, I. Estrada-Guel, W. Antúnez-Flores, M. Miki-Yoshida, P. Ferreira, R. Martínez-Sánchez,Journal of Alloys and Compounds, 450, 323–326,(2008).

# [C]

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

[**Calafat, Université Toulouse Paul Sabatier] :** M. Calafat ,Formation de poudres dans des décharges d'acétylène en Plasma Micro-onde Multipolaire excité à la Résonance

Cyclotronique Electronique Répartie. Etude des nano composites carbone-carbone et leurs applications. Université Toulouse III - Paul Sabatier.

[Chiang,2001] : Chiang, I. W.; Brinson, B. E.; Huang, A. Y.; Willis, P. A.; Bronikowski, M. J. Margrave, J. L. Smalley, R. E.; Hauge, R. H.; The Journal of Physical Chemistry B 2001, 105, 8297–8301.

[CLÉMENT, Phillipe. Détermination des propriétés mécaniques de céramiques poreuses par essais de microindentation instrumentée sphérique. 2013. Thèse de doctorat. INSA de Lyon.

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

[ Colomer,1998] : "Chem. Soc., Faraday Trans. ",,94,3753-3758.

# [D]

[D. H. Everett, IUPAC] : Definitions, Terminology, and Symbols in Colloid and Surface

Chemistry,» Pure and Applied Chemistry, vol. 31, n° 14, pp. 597-638, 1972 .

[**Dai 1996** (1)]: H. Dai, A.G. Rinzler, P. Nikolaev, A. Thess, D.T. Colbert, R.E. Smalley, Single –wall nanotubes produced by metal-catalyzed disproportionation of carbon monoxide, Chemical Physics Letters, 260 (1996) 471-475.

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

[Datsyuk,2008]: Datsyuk V, Kalyva M, Papagelis K, Parthenios J, Tasis D, Siokou A,

Kallitsis I and Galiotis C, Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes. Carbon, 833-840,(2008).

[DEAN, E. A. et LOPEZ, J. A. Empirical dependence of elastic module on porosity for ceramic materials. Journal of the American Ceramic Society, 1983, vol. 66, no 5, p. 366

[Desch,1935]: Desch C. H, The Chemistry of Solids": 180 p,(1935).

[**Dillon,1999**] : Dillon AC, Gennett T, Jones KM, Alleman JL, Parilla PA and Heben MJ, A simple and complete purification of single-walled carbon nanotube materials. Adv Mater, 11, 1354-1358,(1999).

# [E]

[EINSTEIN, Albert]: Einstein bestimmung der moleküldimensionen. Annalen der Physik, 1906, vol. 324, no 2, p. 289

[Emmengger,2002]: C. Emmenegger, J.-M. Bonard, P. Mauron, P. Sudan, A. Lepora, B. Grobety, A. Züttel, L. Schlapbach, Synthesis of carbon nanotubes over Fe catalyst on aluminium and suggested growth mechanism, Carbon 41 (2003) 539.

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

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

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

### [F]

[Feng,2008]: Feng Y, Zhang H, Hou Y, McNicholas TP, Yuan D, Yang S, Ding L, Feng Wand Liu J, Room temperature purification of few-walled carbon nanotubes with high yield. ACS Nano, 2 (8), 1634-1638,(2008).

**[Félix Balima] :** Structure et porosité de systèmes lamellaires sous haute pression : cas du graphite et de la vermiculite. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université Claude Bernard - Lyon I, 2012. Français. tel-00845579

**[Franck Lominé] :** Franck Lominé, Ecoulements de particules dans un milieu poreux. Analyse de données, Statistiques et Probabilités [physics.data-an]. Université Rennes 1, 2007. Français. tel-00198209.

[FREVEL, L. K. et KRESSLEY, L. J]: Modifications in Mercury Porosimetry. Analytical Chemistry, 1963, vol. 35, no 10, p. 1492-1502

[Florent ,2011] : Florent Seichepine, "Réalisation d'interconnexions de faible résistivité à base de nanotubes de carbone biparois pour la microél ectronique", Thèse de Doctorat, Université Paul Sabatier, Toulouse III, (2011).

[Flory,1953] : Flory, principle of polymer chemistry, Cornell university press: NY, (1953).

# [G]

[GALLÉ, C]: Effect of drying on cement-based materials pore structure as identified by mercury intrusion porosimetry: a comparative study between oven-, vacuum-, and freezedrying. Cement and Concrete Research, 2001, vol. 31, no 10, p. 1467-1477

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

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

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

### [H]

[hamza 2020] : HAMZA-CHERIF Riad, « Analyse de la vibration d'un nanotube de carbone dans un environnement thermique », Thèse de Doctorat en sciences, Université Djillali Liabès de Sidi Bel-Abbès,(2020).

[Hassani, 2017]: Hassani Dhiba, mémoire de master, Etude de l'effet des nanoparticules sur l'endommagement de l'interface d'un Bio-nanocomposite, université Dr.Tahar Moulay de Saida,(2017).

**[HASHIN, Zvi]:** The elastic module of heterogeneous materials. Journal of Applied Mechanics, 1962, vol. 29, no 1, p. 143

**[HASSELMAN, D. P. H]:** On the porosity dependence of the elastic module of polycrystalline refractory materials. Journal of the American Ceramic Society, 1962, vol. 45, no 9, p. 452

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

[Haymet 1986]: A. D. J. Haymet, J. Am. Chem. Soc., 108, 319 (1986).

**[HAYNES, J. M]** Stereological analysis of pore structure. Matériaux et Construction, 1973, vol. 6, no 3, p. 175-179

[Heath 1985: J. R. Heath, S. C. O'Brien, Q. Zhang, Y. Liu, R. F. Curl, H. W. Kroto, F. K. Tittel, R. E. Smalley, J. Am, Lanthanum complexes of spheroidal carbon shells, Chem. Soc., 107 7780 (1985).

**[Hernadi,2001] :** Hernadi K, Siska A, Thiên-Nga L,Forró L and Kiricsi I, Reactivity of different kinds of carbon during oxidative purification of catalytically prepared carbon nanotubes. Solid State Ionics, 141, 203-209,(2001).

**[Hu,2003] :** Hu H, Zhao B, Itkis ME and Haddon RC, Nitric acid purification of singlewalled carbon nanotubes. J Phys Chem B, 107, 13838-13842,(2003).

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

[I]

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

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

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

[**Izard, 2004**] : H. Jiang, R. Liu, Y. Huang, K.C. Hwang, J. Eng. Mater. Technol. 126 (2004) 265.

[J]

[Jiang,2004]: Jiang.K, L.S. Schadler, R.W. Siegel, X. Zhang, H. Zhang, M. Terrones, Journal of Materials Chemistry 14,37-39,(2004).

# [K]

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

[Kau2001] : H.-H. Kausch, N. Heymans, C. J. G. Plummer, P. Decroly, Matériaux polymères : propriétés mécaniques et physiques, Presses polytechniques et universitaires romandes (2001).

[Khan 2007]: U. Khan, K. Ryan, W. J. Blau and J. N. Coleman, Composites Science and Technology, vol.67, Issues 15-16, pp. 3158-3167, 2007.

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

[Krätschmer 1990]: W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, Nature, 347, 354 (1990).

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

**[KOVÁČIK, J]**: Correlation between elastic modulus, shear modulus, poisson's ratio and porosity in porous materials. Advanced Engineering Materials, 2008, vol. 10, no 3, p. 250

[KOVÁČIK, J.]: Correlation between shear modulus and porosity in porous materials. Journal of materials science letters, 2001, vol. 20, no 21, p. 1953
[KOVÁČIK, J.] :Correlation between Young's modulus and porosity in porous materials. Journal of materials science letters, 1999, vol. 18, no 13, p. 1007
[KOVÁČIK, J.]: Correlation between Poisson's ratio and porosity in porous materials. Journal of materials science, 2006, vol. 41, no 4, p. 1247

[LAM, David CC, LANGE, Fred F., et EVANS, Anthony G]: Mechanical properties of partially dense alumina produced from powder compacts. Journal of the American Ceramic Society, 1994, vol. 77, no 8, p. 2113

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

[Lau 2002] : K.T. Lau, D. Hui, Composites part B, vol. 33, pp.263-277, 2002.

[Lauret,2004] : LauretJean-Sébastien, thèse, Etude des propriétés optiques des nanotubes de

carbone, université Pierre et Marie Curie-Paris, (2004).

[Lee,2008]: S. H. Lee, M. W. Kim, S. H. Kim and J. R. Youn, European Polymer Journal, vol. 44, pp. 1620–1630, 2008.

[LEDRU, Yohann, PIQUET, Robert, MICHEL, Laurent, et al.] :*Quantification 2-D et 3-D de la porosité par analyse d'images dans les matériaux composites stratifiés aéronautiques= 2-D and 3-D void quantification with analyses in aeronautic composite laminates. In : JNC 16. AMAC, 2009. p. 11 p.* 

[Liao 2004] : Y.H. Liao, O. Marietta-Tondin, Z. Liang, C. Zhang, B. Wang, Materials Science and Engineering A, vol.385, pp.175–181, 2004.

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

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

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

### [**M**]

[**Marcoux, 49 045 ANGERS**]: P. Marcoux, Réactivité et manipulation de nanotubes de carbone monocouches : fonctionnalisation de surface par greffage covalent et mise en œuvre comme agent structurant. Thèse doctorat, Université d'Angers, bâtiment K, 2, boulevard Lavoisier, 49 045 ANGERS .

[MARIN, R. Bruce et HAYNES, Russelll R]: Theorectical analysis of the Effects of Air Voids in Concrete. In : Journal Proceedings. 1971. p. 36

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

[Maruyama 2005]: S. Maruyama, E. Einarsson, Y. Murakami, T. Edamura, Growth process of vertically aligned single-walled carbon nanotubes, Chemical Physics Letters 403 (2005) 320.

[MASCARO, Benoît, DOMINGUEZ, Nicolas, MARGUERÈS, Philippe, et al] : Caractérisation ultrasonore de la porosité dans les composites carbone/époxy stratifiés. 2006. Thèse de doctorat.

[MAITRA, A. K. et PHANI, Kalyan Kumar] :. Ultrasonic evaluation of elastic parameters of sintered powder compacts. Journal of materials science, 1994, vol. 29, no 17, p. 4415

[Maxime,2013] : Maxime P, "Influence de l'état de dispersion de nanotubes de carbone sur leur relargage et aérosolisation lors de la sollicitation tribologique de nano composites MWNT/Polymère",(2013).

[MAZUMDER, S., SEN, D., et PATRA, A. K]: Characterization of porous materials by small-angle scattering. Pramana, 2004, vol. 63, no 1, p. 165-173.

[**Medjahed**, **2019**] : Medjahed N, Analyse de lavibration libre d'une poutre en polymère renforcée par des nanotubes de carbone, Master, université Ibn khaldoun, Tiaret, (2019).

Meille S. Communication. EuroMat 2011. Montpellier2011

[**Methia**,2017]: Methia Akli et Mr. Rezzoug Mohamed Amine, mémoire, Etude de la diffusion de l'irganox 1076 dans un polymère recyclé à base de PEHD,universitéAbderrahmane Mire de Bejaia,(2017).

[Min YU, 2013] : Min YU, Elaboration de composites à matrice métallique d'alliages d'aluminium par projection à froid, thèse doctorat, Université de Technologie de Belfort-Montbéliard en Sciences pour l'Ingénieur, 2013

[Moingeon ,2006] : Moingeon. F, « Synthèse de polymères dendronisés par polymérisation anionique » thèse de doctorat ; option chimie; Université Louis Pasteur Strasbourg I, (2006).

[Moon,2001]: Moon, J.-M.; An, K. H.; Lee, Y. H.; Park, Y. S.; Bae, D. J.; Park, G.-S.; The Journal of Physical Chemistry B 2001, 105, 5677–5681.

[Monthioux,2001] : Monthioux M, Smith BW, Burteaux B, Claye A, Fischer JE and Luzzi

DE, Sensitivity of single-wall carbon nanotubes to chemical processing: an electron

microscopy investigation.Carbon, 39, 1251-1272, (2001).

[N]

[Neves,2012] : Neves, V, Heister, E., Costa, S., Tîlmaciu, C., Flahaut, E., Soula, B., Coley, H. M., McFadden, J., Silva, S. R. P.,Design of double-walled carbon nanotubes for biomedical applications.Nanotechnology. 23, 365102,(2012).

[Nikolaev,1999]: Nikolaev. Pet al. Chemical Physics Letters, 313:91, (1999).

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

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

#### [0]

[OGASAWARA, Nagahisa, CHIBA, Norimasa, et CHEN, Xi. Erratum: "Representative strain of indentation analysis" [J. Mater. Res. 20, 2225 (2005)] and "Limit analysis-based approach to determine the material plastic properties with conical indentation" [J. Mater. Res. 21, 947 (2006)]. Journal of Materials Research, 2006, vol. 21, no 10, p. 2699-2700

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

[OUKHLEF, Aimad, AMBARI, Abdelhak, CHAMPMARTIN, Stéphane, et al]. Détermination de la distribution de tailles de pores d'un milieu poreux par la méthode des fluides à seuil. In : Congrès français de mécanique. AFM, Maison de la Mécanique, 39/41 rue Louis Blanc, 92400 Courbevoie, France (FR), 2011.

### [P]

[patel, 1997]: Patel V, Global Carbon Nanotubes Market Outlook: Industry Beckons. 2, 31–35.Peigney, A., Laurent, C., Dobigeon, F., Rousset, A. Carbonnanotubes grown in situ bya novel catalytic method. J Mater Res. 12,613–615,(1997).

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

[Pet 2003] : Compte Rendu de Physique, vol.4, pp.967–974, 2003.

[PHANI, Kalyan Kumar et NIYOGI, S. K]: Young's modulus of porous brittle solids. Journal of materials science, 1987, vol. 22, no 1, p. 257

[PHANI, Kalyan K. et NIYOGI, S. K.] : Elastic modulus

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

[projetstl2013] : : http://www.nobel.e-monsite.com.

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

[**Rak**, **2018**]: Mr RAKRAK Kaddour, Etude de la vibration libre D'un nanotube en carbone, Thèse de Doctorat, Université djillali liabes de sidi bel abbes ,(2018).

[**Rayenne,2014**]: Rayenne Saria, thèse, Etude des mecanismes de toxicite desnanotubes de carbone multi-parois chez le modele amphibien xznopus laevis, université de Toulouse,(2014).

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

**[Rizk 2009] :** Risk Sandra, thèse, Elaboration et caractérisation des nanostructures carbonés par procédé CVD assisté parplasma microonde, Université Henri Poincaré, Nancy I,(2009).

[Rohlfing 1984] : E. A. Rohlfing, D. M. Cox, A. Kaldor, J. Phys. Chem., 81, 3322 (1984).

# [S]

[S.J. Tans, 1998]: S.J. Tans, A.R.M. Verschueren, C. Dekker, Nature 393 (1998) 49.

[Salzmann,2007] : Salzmann CG, LlewellynSA, Tobias G, Ward MAH, Huh Y and Green MLH, The role of carboxylated carbonaceous fragments in the functionalization and spectroscopy of a singlewalled carbon-nanotube material. Adv Mater, 19, 883-887,(2007).

[**Sandra, 2009]:** Sandra RIZK, "Elaboration Et Caractérisati on De Nanostructures Carbonees Par Procede Cvd Assiste Par Plasma Microonde", Thèse doctorat, Université Henri Poincaré, Nancy I, (2009).

[Sanz,2011] : Sanz, V, Tilmacîu, C., Soula, Brigitte, Flahaut, Emmanuel, Coley, Helen M., Silva, S. Ravi P., McFadden, J.,Chloroquine-enhanced gene delivery mediated by carbon nanotubes. Carbon. 49, 5348–5358,(2011).

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

[SCHELL, , J. S. U., RENGGLI, M., VAN LENTHE, G. H., et al]: Micro-computed tomography determination of glass fibre reinforced polymer meso-structure. Composites Science and Technology, 2006, vol. 66, no 13, p. 2016-2022.

[SCHÜTH, Ferdi, SING, Kenneth Stafford William, et WEITKAMP] : Jens. Handbook of porous solids. Wiley-Vch, 2002

[Seichepine, 2012] : Seichepine, F, Salomon, S., Collet, M., Guillon, S., Nicu, L., Larrieu, G.,

Flahaut, Emmanuel, Vieu, C., A combination of capillary and dielectrophoresis-driven

Assembly methods for wafer scale integration of carbon-nanotube-based nanocarpets.

Nanotechnology.23, 095303,(2012).

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

[SPRIGGS, R. M]: Expression for effect of porosity on elastic modulus of polycrystalline refractory materials, particularly aluminum oxide. Journal of the American Ceramic Society, 1961, vol. 44, no 12, p. 628

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

# [T]

**[T. Rueckes ,2000] :** T. Rueckes, K. Kim, E. Joselevich, G. Y. Tseng, C.-L. Cheung et C. M. Lieber, Carbon nanotube-based nonvolatile random access memory for molecular computing. Science, volume 289, 2000, pages 94–97

[Tagrara 2016] : S. H. Tagrara, Analyse de la flexion statique, le flambeme nt et la vibration

des structures composites renforcées par des nanotubes de carbone, Thèse de doctorat,

Université Djillali Liabès de Sidi Bel Abbès, 2016.

[ Tagrara,2017] : T. Samira Hassiba, Analyse de la flexion statique, le flambement et la

vibration des structures composites renforcées par des nanotubes de carbone, THESE DE DOCTORAT EN SCIENCE, faculte de technologie de sidi bel abbes,(2017).

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

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

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

[Thostenson,2001]: Thostenson .E. T., Z. Ren, T.-W.Chou, Composites Science and Technology 61, 1899–1912,(2001).

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

[Timoshenko et al, 1972] :

[Tinguely,2012] : Tinguely C .thèse, Réalisation d'interconnexions de faible résistivité à

base de nanotubes de carbone biparois pour la nano-électronique, Université Paul Sabatier, Toulouse,(2012).

[Tomalia,2001] :Tomalia.D.A, J. M .J. Fréchet. « Dendrimers and other Dendritic Polymers » ; Ed.Wiley, New York,(2001).

[U]

# [V]

### [W]

[WAGH, A. S., POEPPEL, R. B., et SINGH, J. P]: Open pore description of mechanical properties of ceramics. Journal of materials science, 1991, vol. 26, no 14, p. 3862

[Wang,2012] : Wang.D,G. Yang, Q. Ma, M. Wu, Y. Tan, Y. Yoneyama, N. Tsubaki, ACS Catal. 2, 1958-1966,(2012).

[Web 2] : <u>http://www.nobel.se/announcement-96/chemistry96.html</u>.

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

### [X]

[**Xu,2005**]: Xu, Y.-Q.; Peng, H.; Hauge, R. H.; Smalley, R. E.; Nano Letters 2005, 5, 163–168.

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

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

**[Y]** 

[Yakobson,1996]: Yakobson. B.I, C.J.Brabec, J.Bernholc, Phys. Rev. Lett. 76,2511,(1996).

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

[young 2011]: R. J. Young & P. A. Lovell, Introduction to polymers - Third edition, CRC

Press Taylor & Francis Group, 2011.

[**Z**]

[Zermane,2018] : Zermane Abdelmoudjib Habib et Zemouri Omar, mémoire de master 2, Analyse de la charge critique de flambement d'un nanotube de carbone doublecouche sous l'effet thermique, université Ibn Khaldoun Tiaret,(2018).

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

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

[Zhang,2007]: Zhang XX, Deng CF, Xu R and Wang DZ, Oxidation resistance of multi-walled carbonnanotubes purified with sulphuric and nitric acids. J Mater Sci,42, 8377-8380,(2007).

[zhou 1994]: O. zhou, R.M. Fleming, D.W. Murphy, C.H. Chen, R.C. Haddon, A.P. Ramirez et S.H. Glarum, Science, 263:1744 (1994).

[**Zidour, 2012**]: Zidour Mohamed, Etude du comportement mécanique des nanotubes en carbone entourés par une matrice polymère, thèse de doctorat, Université Djilali Liabes De Sidi Bel Abbes, (2012).

[Zimmerman, 2000]: Zimmerman, J. L.; Bradley, R. K.; Huffman, C. B.; Hauge, R. H.; Margrave, J. L. Chemistry of Materials 2000, 12, 1361–1366.