

République Algérienne Démocratique et Populaire
الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
Université Hassiba Benbouali Chlef



Faculté des Sciences et Sciences de L'ingénieur
Département d'électronique
Mémoire De Magister en Electronique
Option : Nanotechnologie
Thème :

**MODELISATION ET SIMULATION DES
INTERACTIONS DES COMPOSITES NANOTUBES
DE CARBONE / POLYMERES**

Présenté et soutenu par :

M^{elle} : KESSAISSIA KARIMA

Devant le jury composé de

Président	: Dr BETTAHAR AHMED	Pr	U.H.B.Chlef
:	Dr BENAROUS M^{ed}	Pr	U.H.B.Chlef Examineur
:	Dr TCHOUAR NOUREDINNE	M.C.A	U.S.T.Oran Examineur
:	Dr HOCINE AEK	M.C.B	U.H.B.Chlef Examineur
Encadreur	: Dr AEK ALI BENAMARA	M.C.A	U.H.B.Chlef

Année universitaire : 2008-2009

Abréviations et acronymes

AFM :	Atomic force microscope (microscope à force atomique)
CVD :	Chemical vapor deposition (dépôt chimique en phase vapeur)
DFT :	Density functional theory (théorie de la fonctionnelle de densité)
LDA :	Local density approximation (approximation densité locale)
MEB :	Microscope électronique à balayage
MET :	Microscope électronique en transmission
MM :	Mécanique moléculaire
MD :	Dynamique moléculaire
MM3 :	Molecular mechanics force field 3 (champ de force de mécanique moléculaire)
PMMA:	Polyméthacrylate de méthyle
PmPV :	poly(p-phenylènevinylène-co-2,5-dioctoxy-m-phenylènevinylène)
PP :	Polypropylène
PS :	Polystyrène
PVAc :	Polyvinyl acétate
P(s- BuA):	Poly(styrène-co-acrylate de butyle)
SWNT:	Single-wall carbon nanotube (nanotube monoparoi)
MWNT:	Multi-wall carbon nanotube (nanotube multiparoi)
vdW :	Van der Waals
VGCF:	Vapor-grown carbon fiber (fibre de carbone vapo - déposée)
DMA:	Analyse mécanique dynamique)
SEM :	Scanning electron microscopy
CNRS	Centre National de la Recherche Scientifique
CRMD:	Centre de Recherche sur la Matière Divisée
CNT :	Carbone nanotube
PEEK :	Polyéther éther cétone
PES :	Polyéther sulfone
PA :	Polyamides
PC :	Polycarbonate
ABS :	Polyacrylonitrile/butadiène styrène
POM :	Polyacétal

Remerciements

Dieu soit Loué AL HAMDOU LILLAH

La réalisation de ce mémoire doit beaucoup au formidable soutien morale et matériel de mes parents, mes chères sœurs Safia, Yasmina, Khadidja et Kheira et mon frère Abd El Rahim, et mon beau frère Aissa également.

Je tiens surtout à exprimer mes sincères remerciements, ma reconnaissance et mon respect à mon encadreur Monsieur ALI BENAMARA AËK pour m'avoir guidée, conseillée et aidée tout au long de la réalisation de ce travail.

Mes remerciements vont aussi à M. B .WASSINI et le professeur S.HIADSI de l'U.S.T.O, Mediani Ahmed et M^{elle} Bourahla Saida qu'ils trouvent ici l'expression de mes sincères remerciements.

Mes remerciements les plus vifs aux membres de l'honorable jury pour avoir bien accepté dévaluer ce modeste travail, et je m'incline humblement devant leur esprit scientifique.

Enfin, un grand merci à mes amies de l'option Nanotechnologie pour leur aide, appui et encouragements incessants , ainsi qu'à toute personne qui a contribué, directement ou indirectement, et de loin ou de près à la réalisation de ce mémoire .

K, Kessaissia

DEDICACE

*Je dédie ce modeste travail à mes parents les yeux de ma vie
À tous mes sœurs et mes frères qui toujours soutenu, et m'ont aidé à trouver le bon
chemin pour mon avenir*

*À mes neveux, Abd el hak, Omar, Lokman, à toutes mes familles Kessaissia et
Amara*

Mahfoudh, Mahdia et toute la famille Cerdoun

*À tous mes amis et mes étudiants pour leur aide, appui et encouragement
incessants, spécialement :*

*Rabiasa, Nawel, Fatima, Hassiba, Soumia Hamida, Rachida, ,
Naima, Noura, Kheira, Abd elhak et Ahmed*

KESSAISSIA. KARIMA

Liste des symboles:

Symboles	Noms des symboles	Unités
$\bar{\sigma}$	Contrainte moyenne	Gpa
$\bar{\varepsilon}$	Déformation moyenne	%
σ	Contrainte en traction	Gpa
ε	Déformation en traction	%
E	Module d'Young	Gpa
G	Module de cisaillement	Gpa
k	Module de compressibilité	Gpa
E_x	Module d' Young longitudinal	Gpa
E_y	Module d'Young transversal	Gpa
τ	Contraintes moyennes de cisaillement	%
G_f	Module de cisaillement de la fibre	Gpa
G_m	Modules de cisaillement de la matrice	Gpa
M_A	Masse molaire	g/mol
M_w	Moyenne en poids	(kg/dm ³)
E_0	Module d'élasticité	Gpa
E_{rel}	Module viscoélastique	Gpa
η_0	Composante visqueuse	-
ε_0	Déformation élastique du matériau	%
ε_v	Déformation visqueux	%
ε_{rel}	Déformation viscoélastique	%
ΔH	Enthalpie	kcal
ΔS	Entropie	kcal
θ'	Angle d'hélicité (chiralité)	°C
$E_{faisceau}$	Module d'Young des faisceaux de nanotubes	Tpa
γ_{poly}	Energie de surface du polymère considéré	J/m ²
θ_C	Angle de contact	°C
$W_{poly/NT}$	Travail d'adhésion	mJ/m ²
ε_0	Perméabilité du vide	Fm ⁻¹
ε_r	Constante diélectrique relative	-
μ	Moment dipolaire	-
Q	Charge électrique	eV
U_{ij}	Energie d'interaction entre les atomes i et j	eV
$U(r)$	Potential de Lennard- Jones	eV
r	Distance entre les atomes	nm

σ	Distance entre deux atomes à laquelle les forces attractive et répulsive sont égales.	nm
$E_{11}(E_x)$	Module d'Young longitudinal	Gpa
$E_{22}(E_y)$	Module d'Young transversal	Gpa
H	Hamiltonien du système	-
$K(p, m)$	Energie cinétique	eV
$v(r, s)$	Energie potentielle	eV
v	Potentiel de Terssoff -Brenner	eV
v_R	Interaction répulsive	kcal mol ⁻¹
v_A	Interaction attractive	kcal mol ⁻¹
B_{ij}	Couplage entre l'atome i et l'atome j	-
f_i	La force qui agit sur une particule i	N
v_i	Vitesses de l'atome i	m/s
\vec{F}_i	Vecteur force agissant sur l'atome i	N
m_i	Masse de l'atome i	kg
$\vec{\gamma}_i$	Vecteur accélération de l'atome i	m/s ²
$r_i(t)$	Position de l'atome i	° Å
Δt	Pas d'intégration	fs
v_0	Vitesse initiale de l'atome i choisie en fonction de l'énergie cinétique	m/s
T	Température	K
K_B	Constante de Boltzmann	kcal mol ⁻¹
b	Longueur de liaison instantanée	° Å
b_0	Valeur de la longueur de liaison à l'équilibre	° Å
θ	Angle instantané	°C
θ_0	Valeur à l'équilibre de déformation angulaire	°C
K_2, K_3, K_4	Constantes de force correspondant aux déformations des liaisons	kcal mol ⁻¹ ° ⁻¹ Å
H_2, H_3, H_4	Constante de force associée à la déformation angulaire entre deux atomes liés par un angle θ	kcal mol ⁻¹
v_1, v_2, v_3	Valeurs des barrières de rotation	kcal.mol ⁻¹
$\phi_1^0, \phi_2^0, \phi_3^0$	les phases	°C
$\phi, 2\phi, 3\phi$	Valeurs instantanées du dièdre	°C
K_x	Constante de force correspondant aux énergies d'inversion	kcal mol ⁻¹

Liste des Tableaux

I-1: Différents types de matrices.....	6
I-2: Propriétés mécaniques des principaux types de renforts utilisés dans les composites à matrice organique.....	11
I-3: Propriétés mécaniques des principales matrices organiques.....	12
I-4: Quelques polymères usuels.....	15
I-5: Comparaison entre les thermoplastiques et thermodurcissables.....	21
I-6: Propriétés des matrices thermoplastiques.....	22
I-7: Principales différences entre matrices thermoplastiques et thermodurcissables.....	23
I-8: Propriétés mécaniques des polyéthylènes : (a) Film 50 μm , (b) plaquette injectée, (c) : Module en flexion.....	24
I-9: Propriétés électriques du polyéthylène.....	25
I-10: Résultats expérimentaux issus de la littérature pour les propriétés mécaniques des nanotubes de carbone, E: module d'Young longitudinal, σ_R contrainte à la rupture et ε_R , déformation à la rupture.....	31
I-11: Résultats expérimentaux de module d'Young issus de la littérature.....	34
II-1: Résultats de la littérature concernant le renforcement de la matrice époxyde par des nanotubes.....	47
II-2: Résultats de la littérature sur les interactions de van der Waals dans les systèmes graphitiques [20].....	51
II-3: Résultats numériques issus de la littérature concernant les propriétés mécaniques des nanotubes	58
II-4: Résultats numériques issus de la littérature concernant les propriétés mécaniques des nanocomposites (CNT-Polymère)	59
IV-1: Comparaison entre les dimensions des cellules de simulations des composites CNT/PE de différentes longueurs avant et après la construction.....	86
IV-2: Paramètres d'énergie potentielle après minimisation pour les trois composites SWNT/PE de différentes longueurs.....	89
IV-3: Comparaison entre les dimensions des cellules de simulations des composites PE/CNT de différents diamètres avant et après la	

construction.....	98
IV-4-Paramètres d'énergie potentielle après minimisation pour les quatre composites SWNT/PE de différents diamètres.....	102

Liste des Figures

Chapitre I : Les nanocomposites et leurs caractéristiques

I-1 : Présentation de fibre et de la matrice	6
I-2 : Schéma simplifié d'une traction longitudinale.....	9
I-3: Schéma simplifié d'une traction transversale.....	10
I-4: Valeurs de E_x et E_y en fonction du taux de renforcement.....	11
I-5: Géométrie tétraédrique des orbitales atomiques autour d'un atome de carbone recouvrement d'une orbitale 2s avec trois orbitales 2p.....	13
I-6: Grandeurs caractéristiques déterminées à partir des courbes contrainte – déformation pour différents types de matériaux : fragile (A), ductiles avec seuil d'écoulement (B,B') et ductiles sans seuil d'écoulement (C)	19
I-7: Définition des différents modules pour la description du comportement mécanique des matériaux polymères	20
I-8: Différents formes de nanotubes.....	26
I-9: Réseau hexagonal et découpage d'un rectangle pour former le tube.....	27
I-10: Enroulement des feuillets de graphène.....	27
I-11: Les indices chiraux n et m et l'hélicité du nanotube.....	28
I-12: Les trois types de nanotubes : armchair, zigzag, chiral.....	29
I-13: Synthèse par arc électrique : le carbone se vaporise à l'anode et se condense à la cathode.....	29
I-14: Synthèse Ablation laser : d'une cible de graphite.....	30
I-15: Synthèse par décomposition catalytique.....	30
I-16: Module d'Young mesuré expérimentalement par différents groupes en fonction de l'année de l'étude.....	33
I-17: Comportement mécanique idéal du nanotube.....	36
I-18: Différents types de composites polymère /CNT.....	38
 Chapitre II : Synthèse bibliographique sur les nanocomposites	
II-1: Angle de contact θ_c d'une goutte de polymère déposée sur un nanotube.....	44
II-2: Potentiel de Lennard Jones.....	50
II-3: Schéma illustrant le concept de modélisation à partir de différents	

outils informatiques.....	54
II-4: Diagramme pour choisir la bonne méthode de modélisation moléculaire.....	54
Chapitre III : Modèle physique et dynamique moléculaire	
III-1: Validation des données expérimentales par un modèle suivi d'une simulation.....	62
III-2: Diagramme des techniques et méthodes de modélisation.....	63
III-3: Modélisation par Equivalent continuum pour la fonctionnalisation d'un système.....	64
III-4: Modélisation de structure atomique de la fonctionnalisation du composite polyéthylène/nanotube.....	64
III-5: Schémas de nanocomposites polymère et nanotube de carbone pour	
a- des nanotubes de grande longueur.....	65
b- des nanotubes de petite longueur.....	65
III-6: Modèle (cellule VER) de nanocomposite	66
III-7: Représentation de la déformation des nanocomposite dans les deux directions (longitudinale ε_{22} et transversale ε_{11}).....	66
III-8: Intégration des équations de mouvement suivant l'algorithme du saut de mouton.	70
III-9: Représentation schématique des conditions aux limites périodiques à 2 dimensions.....	73
III-10 : Symbolisation de la convention d'image minimale.....	73
III-11: Composantes du champ de force. De gauche à droite : déformations des liaisons, angles, dièdres et interactions non- liées.....	78
III-12: Procédure d'une dynamique moléculaire	83
Chapitre IV : Résultats et discussion	
IV-1: Construction du composite de 6 chaînes de PE greffées un SWNT (10.0) de longueur: (a) 51.12 \AA ,(b) 30.08 \AA ,(c) 8.51 \AA	87
IV-2: Variation de l'énergie en fonction du nombre d'itérations pour un composite de 6 chaînes de PE greffées sur un SWNT (10.0)	
(a) de grande longueur (51.12 \AA);	
(b) de longueur moyenne (30.08 \AA);	
(c) de petite longueur (8.51 \AA).....	88

IV-3: Variation de l'énergie potentielle totale en fonction des longueurs des nanotubes.....	90
IV-4: Augmentation du mélange d'énergie avec l'augmentation de longueur du nanotube de carbone [60].....	90
IV-5- Courbes de contrainte –déformation longitudinale et transversale pour un Composite avec	
1- des nanotubes de grande longueur	
2- des nanotubes de moyenne longueur	
3- des nanotubes de petite longueur	91
IV-6: Courbe de contrainte- déformation pour des nanotubes courts dans la matrice de polyéthylène [78].....	91
IV-7: 1-Courbe de contrainte- déformation longitudinale des composites des nanotubes de grande longueur et les résultats de règle des mélanges [51].	
2-Courbe de contrainte- déformation transversale des composites avec des nanotubes de petite longueur et les résultats de règle des mélanges [51].	91
IV-8: Courbes de contrainte –déformation transversales de CNT de grande et de petite longueur et pour la matrice seule [51].....	93
IV-9: Contrainte- déformation pour les composites de PMMA -SWNT [73].....	93
IV-10: Fracture de CNT composite [81].....	94
IV-11: Image de dispersion de 0.5% de SWNT/polyimide par SEM.....	94
IV-12: Courbes des modules d'Young longitudinal et transversal en fonction de la déformation subie par le composite	
1-PE / nanotubes de carbone de grande longueur	
2- PE / nanotubes de carbone de moyenne longueur	
3- PE / nanotubes de carbone de petite longueur.....	95
IV-13: Evolution du module d'Young en fonction de la déformation pour différents nanocomposites 1'- E(film évaporé) [1], 2'- FP (film pressé)[1].....	95
IV-14: Modules de Young longitudinaux E_1 des systèmes composites (PE/CNT) en fonction de la fraction volumique de nanotube pour une longueur de 400 nm...	97
IV-15: Module de Young transversaux E_2 des systèmes composites (PE/CNT) en fonction de la fraction volumique de nanotube pour une longueur de 400 nm...	97
IV-16: Construction du composite de 6 chaînes de PE greffées sur un SWNT de diamètre: (a) 23.49 \AA , (b) 18.01 \AA , (c) 14.09 \AA	99

IV-17: Variation de l'énergie en fonction du nombre d'itérations pour un composite de 6 chaînes de PE greffées sur un SWNT (10.0)	
(a) de grand diamètre (23.49 Å)	
(b) de moyen diamètre (18.01 Å).....	100
IV-17: Variation de l'énergie en fonction du nombre d'itérations pour un composite de 6 chaînes de PE greffées sur un SWNT (10.0)	
(c) de moyenn diamètre (14.09 Å)	
(d) de petit diamètre (7.83 Å).....	101
IV-18: Variation de l'énergie d'interactions intermoléculaires "Non liées" en fonction du rayon des nanotubes.....	103
IV-19: Energie de surface d'une monoparoi en fonction de son rayon [20].....	103
IV-20: Courbes de contrainte –déformation longitudinale et transversale pour un composite avec	
1- des nanotubes de grand diamètre	
2- des nanotubes de moyen diamètre	
3- des nanotubes de petit diamètre.....	104
IV-21: Courbe de contrainte- déformation	
(a): résultats numérique [62]	
(b): Comparaison avec les résultats de Yu et al [62].....	104
IV-22: Courbe de contrainte – déformation pour des nantubes de type (n.0) [162].....	104
IV-23: Valeurs critiques de déformations pour différents diamètres de nanotubes.....	105
IV-24: Courbes des modules d'Young longitudinal et transversal en fonction de la déformation subie par le composite	
1-PE / nanotubes de carbone de grand diamètre	
2- PE / nanotubes de carbone de moyen diamètre	
3- PE / nanotubes de carbone de petit diamètre.....	106
IV-25: Variation du module d'Young en fonction du diamètre des nanotubes pour notre composite SWNT/PE.....	107

Sommaire

Introduction générale	1
Chapitre I : Les nanocomposites et leurs caractéristiques	
I-1- Introduction	4
I-2- Généralités sur les composites	5
I-3- Constituants des matériaux composites	5
I-3-1- Le renfort	5
I-3-2- La matrice	5
I-3-3- Rôle de la matrice	6
I-4- Propriétés élastiques des matériaux composites.....	7
I-4-1- Notion de volume élémentaire représentatif (VER).....	7
I-4-2- Module d'Young	8
I-4-2-1- La loi de Hooke	8
I-4-2-2- Module d'Young longitudinal.....	8
I-4-2-3- Module d'Young transversal	10
I-4-3- Module de cisaillement longitudinal	10
I-5- Avantages des matériaux composites.....	12
I-6- Matériaux polymères	12
I-6-1- Définition.....	12
I-6-2- Structures moléculaires des polymères	12
I-6-3- Masses molaires.....	14
I-6-4- Polymères usuels.....	15
I-7- Propriétés des polymères	15
I-7-1- Comportement mécanique	15
I-7-2- Propriétés mécaniques	16
I-7-2-1- Caractéristiques de résistance.....	18
I-7-2-2- Caractéristiques de déformation.....	19
I-7-3- Propriétés physiques	20
I-8- Catégories de polymères	20
I-8-1- Polymères thermoplastiques	21
I-8-1-1- Propriétés des thermoplastiques (TP)	21
I-8-1-1-1- État amorphe	21

I-8-1-1-2- Etat cristallin	22
I-8-2- Polymères thermodurcissables.....	22
I-8-2-1- Propriétés des thermodurcissables (TD).....	23
I-8-3- Les élastomères	23
I-8-4- Principales différences entre matrices TP et TD	23
I-9- Le polyéthylène	24
I-9-1 Définition	24
I-9-2- Propriétés du polyéthylène	24
I-9-2-1- Propriétés mécaniques.....	24
I-9-2-2- Propriétés électriques	24
I-9-2-3- Propriétés thermiques	25
I-9-2-4- Propriétés physiques.....	25
I-10- Cas des composites nanotubes de carbone /polymère	25
I-10-1- Historique des nanotubes de carbone.....	25
I-10-2- Nanotubes de carbone	26
I-10-3- Chiralité des nanotubes.....	26
I-10-4- Types de nanotubes de carbone.....	29
I-10-5- Méthodes de synthèse	29
I-10-5-1- Synthèse par arc électrique.....	29
I-10-5-2- Synthèse par ablation laser	30
I-10-5-3- Synthèse par décomposition catalytique	30
I-11- Propriétés des nanotubes de carbone	30
I-11-1- Propriétés mécaniques.....	31
I-11-2- Résultats expérimentaux.....	32
I-11-3- Comportement mécanique.....	35
I-11-4- Propriétés électriques	37
I-11-5- Propriétés électroniques	37
I-12- Composite CNT /Polymère	38
I-12-1 Types de composites CNT/Polymère	38
I-12-2- Greffage des polymères sur les nanotubes de carbone	39
I-13- Conclusion.....	39
Chapitre II : Synthèse bibliographique des nanocomposites	
II-1- Introduction	41

II-2- Nanotubes de carbone utilisées comme renfort dans la matrice polymère	41
II-3- Interface nanotubes /polymère	44
II-4- Origine des interactions de van der Waals.....	47
II-4-1- L'interaction électrostatique.....	47
II-4-2- Définition et généralités sur les des forces de van der Waals	48
II-5- Méthodes simplifiées du calcul de l'interaction de van der Waals entre corps...	49
II-5-1- Approche discrète ou atomique.....	49
II-5-2- Approximation continue ou moléculaire.....	49
II-5-3- Calcul numérique des interactions de van der Waals.....	50
II-6- Calcul numérique des potentiels interatomiques par dynamique moléculaire	52
II-6-1- Pourquoi la dynamique moléculaire?	52
II-7- Résultats numériques des propriétés mécaniques des nanotubes de carbone....	52
II-8- Résultats numériques des propriétés mécaniques des nanocomposites.....	59
II-9- Conclusion.....	60
Chapitre III : Modèle physique et dynamique moléculaire	
III-1- Introduction.....	62
III-2- Modèle physique.....	63
III-3-Mécanique et dynamique Moléculaire.....	66
III-3-1- Introduction.....	66
III-3-2- Degrés de liberté, fonction d'interaction et équations de mouvement	68
III-3-3- Ensembles appliquée a la dynamique moléculaire.....	70
III-3-4- Différentes méthodes de dynamique moléculaire.....	70
III-3-4-1- Dynamique moléculaire à température constante.....	71
III-3-4-2- Dynamique moléculaire à pression constante.....	71
III-3-5- Choix du pas de temps.....	72
III-4- Conditions aux limites pour la dynamique moléculaire.....	72
III-4-1- Conditions initiales.....	72
III-4-2- Conditions aux limites périodiques.....	72
III-4-3- Rayon de coupure R_c	74
III-5- Méthodes numériques (les algorithmes utilisés).....	74
III-5-1- Algorithme de Verlet.....	74
III-5-2- Algorithme <<Leap Frog>>.....	75

III-5-3- Choix du pas d'intégration.....	75
III-6- Minimisation de l'énergie.....	76
III-6-1- Méthode des gradients de plus grande pente ("steepest descent").....	76
III-6-2- Méthode du gradient conjugué.....	77
III-5-3- Méthode de Newton.....	77
III-7- Mécanique moléculaire.....	77
III-7-1- Définition et types de champs de forces.....	78
III-7-2- Logiciel SM.....	79
III-7-2-1- Dispositif de SM.....	79
III-8- Champ de force utilisée.....	80
III-8-1- Description.....	80
III-8-2- Forme fonctionnelle.....	80
III-8-3- Expression de l'énergie.....	80
III-9- Organigramme d'une procédure de dynamique moléculaire.....	83
Chapitre IV : Résultats et discussion	
IV-1- Méthodes.....	85
IV-2- Composites avec des nanotubes de différentes longueurs	86
IV-2-1- Résultats de construction et minimisation de la structure cristalline polyéthylène greffé (fonctionnarisation) sur nanotube – Résultats.....	86
IV-2-2- Minimisation des composites avec des nanotubes de différentes longueurs –résultats.....	87
IV-2-3- Dynamique moléculaire à pression constante pour des composites avec des nanotubes de différentes longueurs et différents diamètres résultats.....	90
IV-2-3-1- Contrainte- déformation et discussion	91
IV-2-3-2- Module d'Young	95
IV-3- Composites avec des nanotubes de différents diamètres	98
IV-3-1- Résultats de construction des composites avec des nanotubes de différents diamètres.....	98
IV-3-2- Minimisation des composites PE/CNT de différents diamètres résultats.....	99
IV-3-3- Résultats de contrainte – déformation et discussion	104

IV-3-4- Module d'Young et discussion.....	106
Conclusion générale	110
Bibliographie.....	112

Introduction Générale

L'engouement pour les nanomatériaux tient au fait que l'on attend beaucoup de leur développement. On espère des propriétés particulières résultant d'une augmentation de la surface spécifique et d'une diminution des longueurs caractéristiques considérées. Dans le cas des nanocomposites particuliers, en plus d'un effet classique de mélange, l'ajout de particules de taille nanoscopique à diverses matrices entraînerait une modification des propriétés, notamment mécaniques, de la matrice elle-même et simultanément un effet de sur-renforcement plus marqué pour de faibles tailles de particules. La compréhension des phénomènes qui apparaissent à l'interface entre les inclusions et la matrice, ainsi que l'analyse de l'influence des dimensions caractéristiques des différentes phases sur le comportement mécanique se révèle être d'un intérêt particulier pour l'étude de ces matériaux.

L'amélioration des propriétés des matériaux constitue une des clés de la performance industrielle. Des matériaux plus performants permettent de réduire la quantité de matériau employée pour assurer une fonction (rigidité, transmission d'un courant et de la chaleur ...). Une des solutions est de marier des matériaux aux propriétés différentes pour profiter des avantages de chacun. Ces matériaux composites sont composés de 2, 3 ou plusieurs matériaux élémentaires qui ont chacun un rôle et une fonction précise : une matrice qui donne la forme globale et qui assure la liaison entre les différents composants et des renforts qui assurent les fonctions techniques.

La motivation de ce travail est la mise au point d'outils permettant de prédire des effets de taille sur le comportement mécanique de nanocomposites polymère / nanotubes de carbone.

Les nanotubes de carbone présentent une résistance extraordinaire, des propriétés électriques uniques et une excellente thermoconductibilité. L'impact de ces propriétés lorsqu'elles sont mélangées à divers polymères pour des applications potentielles dans différents secteurs (électronique, lorsqu'on veut disperser des nanotubes dans une matrice pour la renforcer ou la rendre conductrice. Par leur structure très divisée, ils développent entre eux des forces d'attraction électrostatiques qui s'opposent à leur dispersion, optique et autres applications avancées de matériaux polymères). Les tests portent tant sur les nanotubes à paroi simple (SWNT) que sur les nanotubes à parois multiples (MWNT). Pour étudier l'utilisation des CNT comme nanochargeurs en vue d'améliorer les propriétés mécaniques et électriques de la

thermoplastique technique. Les sources commerciales des CNT évalués variaient en fonction de leur type, de leur pureté et de leur méthode de synthèse.

Comment identifier le comportement d'un enchevêtrement de nanotubes de carbone dans la matrice de polymère qui est régie par la formation de contacts qui transmettent les forces. Il ne peut être décrit comme un milieu continu et nécessite la prise en compte de la statistique des contacts et des interactions.

Pour aborder ce problème, il est important de faire apparaître les difficultés potentielles de l'étude d'un ensemble de nanotubes.

Pour essayer d'envelopper l'avantage des différentes propriétés mécaniques des nanocomposites particuliers, une étude approfondie des résultats issus de la littérature permet d'établir l'ordre de grandeur de nombre de propriétés individuelles des nanotubes de carbone et de polymères et de confirmer la rareté des études du comportement de composite polymères /nanotubes de carbone. Elle fera l'objet du premier chapitre de ce mémoire.

Une synthèse bibliographique des interactions à l'échelle nanométrique entre les nanotubes de carbones et les polymères et leur origine constitue l'essentiel du deuxième chapitre.

Dans le troisième chapitre, nous présentons le modèle physique qui permet de prédire le comportement mécanique global du matériau composite et la méthode de simulation utilisée à savoir, la dynamique moléculaire qui permet de simuler les nanocomposites à l'échelle de leur structure atomique.

Le quatrième chapitre englobe une comparaison des résultats que nous avons obtenus par suite de la simulation par dynamique moléculaire des différentes propriétés mécaniques à partir de différents paramètres aux résultats de la littérature.

Chapitre I

Les nanocomposites et leurs caractéristiques

Chapitre I

Les nanocomposites et leurs caractéristiques

I-1- Introduction :

En moins de quinze ans, les nanotechnologies se sont imposées comme un thème majeur de la recherche tant pour les sciences fondamentales que pour les applications, en s'appuyant pour une grande part sur le développement de nanomatériaux.

Un nanomatériau est généralement défini comme un solide dont une des dimensions au moins est inférieure à 100 nanomètres. On distingue trois grandes familles de nanomatériaux : les nano-objets (nanoparticules , nanofibres...), les matériaux nano- structurés en surface et les matériaux nanostructurés en volume [1].

Les propriétés spécifiques des nanomatériaux sont multiples : physiques, magnétiques, mécaniques, optiques, électriques, chimiques, thermiques, tribologiques. Ces propriétés spécifiques découlent notamment de deux caractéristiques des nano - objets, conséquences de leur très faible taille : la quasi-absence de défauts et le fort rapport entre les dimensions de surface et de volume. Par ailleurs, du fait de leurs très faibles dimensions, les nano- objets ont également des propriétés très différentes des matériaux massifs dans les domaines optique, électrique, magnétique, etc [15].

On désigne par nanocomposites les matériaux renforcés par des particules de taille nanométrique. Leur particularité, par rapport aux composites classiques, est de présenter une très grande interface (de l'ordre de $10^8 \text{ m}^2/\text{m}^3$), et une petite distance interparticulaire (de l'ordre de 10^{-8} m). Ainsi, les phénomènes physiques mis en jeu à la surface, vont jouer un rôle non négligeable dans le comportement mécanique de ces matériaux. Les forces d'interaction entre particules de renforts (charges), mêmes faibles, peuvent donner lieu à une agrégation des charges, allant jusqu'à l'échelle de l'échantillon (percolation).

La percolation des charges peut entraîner une augmentation très importante des propriétés mécaniques élastiques. Les modèles mécaniques < classiques > (milieux continus) ont du mal à décrire et à prédire les propriétés mécaniques de tels systèmes. De plus, ils ne prennent généralement pas en compte la taille caractéristique des charges [10].

Pour étudier les propriétés mécaniques des nanocomposites et mieux comprendre les mécanismes de renforcement dus aux charges, nous avons choisi de travailler sur des systèmes modèles présentant un contraste important entre matrice et renfort.

Les polymères ont la particularité d'avoir des propriétés mécaniques qui varient de plusieurs ordres de grandeur. Ils sont donc de bons candidats pour jouer le rôle de matrice mais aussi de renfort [1].

I-2- Généralités sur les composites :

Les matériaux composites sont des matériaux constitués d'au moins deux phases dont l'une, en général, est une phase continue représentant la matrice, et l'autre va définir le type de composite : micro, nano...selon des éléments ajoutés. Le rôle de cette seconde phase appelée renfort ou charge est soit d'améliorer la ténacité du matériau (seconde phase moins rigide que la matrice), soit d'apporter un renforcement mécanique (charges plus rigides que la matrice) [1]. Dans ce chapitre, nous nous focaliserons sur les matériaux composites à matrice polymère [2].

Selon la forme des charges, on peut aussi distinguer différentes classes de matériaux composites: les matériaux composites à renforts particuliers, ceux à renforts fibreux et les composites stratifiés composés d'un empilement de matériaux différents.

Les propriétés du matériau composite dépendent fortement du choix des charges (la taille, la forme, les propriétés intrinsèques) et de sa mise en oeuvre, cette dernière conditionnant la dispersion et l'orientation des charges.

Plusieurs formes de renforts ont été étudiées : sphérique, lamellaire ou fibreux avec différents types de traitements de surface afin d'analyser également l'influence respective des interactions charge -charge et charge- matrice [7]. Tous ces résultats sont résumés dans les références [8-9]. Ils mettent notamment en évidence l'intérêt particulier de l'utilisation de nanotubes de carbone comme renfort dans les matrices polymères ainsi que l'importance du phénomène de percolation dans ce type de matériaux et l'influence des interactions entre charges sur leurs propriétés macroscopiques.

I-3- Constituants des matériaux composites

Le matériau composite plastique est l'association de deux constituants [3].

I-3-1- Le renfort : armature, squelette, il assure la tenue mécanique (résistance à la traction et rigidité), souvent de nature filamentaire (des fibres organiques ou inorganiques).

I-3-2- La matrice : désigne la matière solide qui entoure les renforts pour former une masse compacte et assure la protection chimique. La matrice peut être d'origine métallique, céramique ou polymère [4].

En plus de ces deux constituants de base, il faut rajouter : une interface qui assure la compatibilité renfort- matrice, qui transmet les contraintes de l'un à l'autre sans déplacement relatif. D'autres produits chimiques entrent aussi dans la composition du composite, l'interphase peut jouer sur le comportement mécanique. On construit la structure des composites, par la nature, la texture, la forme et le taux de renforcement du renfort

I-3-3- Rôle de la matrice :

Le premier rôle de la matrice est de maintenir les renforts dans une forme compacte et de donner la forme voulue au produit final. La matrice sert entre autres à :

- ✓ protéger les fibres contre l'abrasion et l'environnement agressif
- ✓ Contrôler le fini de surface
- ✓ Transférer les charges de surface.

Bien que les propriétés mécaniques de la matrice soient très faibles devant celles des renforts, la performance générale du composite (matrice/renfort) est très dépendante du choix de la matrice. Le rôle de la matrice devient très important pour la tenue à long terme (fatigue, fluage) [4].

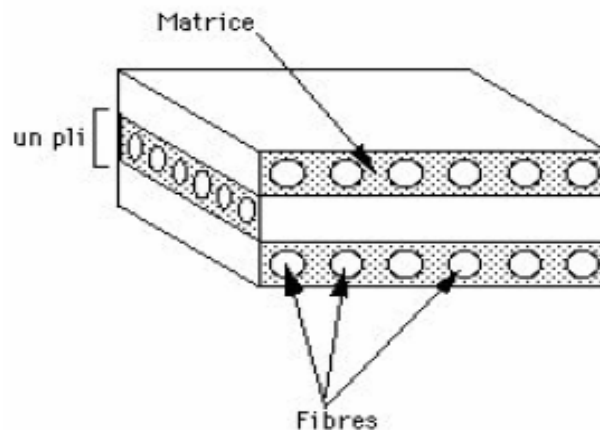


Figure I-1 : Présentation de la fibre et de la matrice

Matrice	Polymères	Thermoducissable	Epoxy, polyester, vinyl- esters. polyuréthanes, phénoliques,
		Thermoplastique	PP, PE, PS
		Elastomère	Silicone, caoutchouc
	Métallique	Aluminium, Magnésium, Titane	
	Céramique	SiC, Si ₃ N ₄ , ZrO ₂ , BeO ₂	

Tableau I-1: Différents types de matrices

I-4- Propriétés élastiques des matériaux composites :

I-4-1- Notion de volume élémentaire représentatif (VER):

A l'échelle des éléments de renfort, les composites sont bien entendu des matériaux hétérogènes. Lors de la détermination des propriétés du composite, la prise en compte de l'ensemble de ces hétérogénéités constitue toutefois une tâche insurmontable. Il s'avère donc indispensable d'idéaliser le matériau en le considérant comme continu et donc en moyennant ses propriétés à une certaine échelle fonction de la microstructure. On parle alors d'homogénéisation du composite et le volume sur lequel les propriétés sont moyennées est appelé volume élémentaire représentatif (V.E.R.) [5][31]. Ce dernier doit satisfaire aux critères suivants:

- il doit être suffisamment petit pour prendre en compte la structure microscopique du matériau et suffisamment grande pour pouvoir décrire le comportement global du matériau,
- ses propriétés doivent être indépendantes de l'endroit du matériau où il a été prélevé.

Des conditions de contraintes et de déformation étant imposées à la frontière du VER, la démarche générale d'un calcul d'homogénéisation consiste à déterminer les champs de contrainte et de déformation au sein du VER. A partir de cette information, il est possible de calculer la contrainte moyenne dans la direction i au sein de l'élément de volume V :

$$\bar{\sigma} = \frac{1}{V} \int_V \sigma_i dV \quad (\text{I-1})$$

De la même façon, la déformation moyenne est donnée par :

$$\bar{\varepsilon} = \frac{1}{V} \int_V \varepsilon_i dV \quad (\text{I-2})$$

Avec i variant de 1 à 6.

A partir des moyennes des contraintes et des déformations sur l'ensemble du VER, il est donc théoriquement possible de déterminer les propriétés élastiques du matériau homogénéisé. Les solutions exactes donnant les champs de contrainte et de déformation en chaque point du V.E.R. ne peuvent toutefois être obtenues que dans le cas d'un modèle géométrique simple et idéalisé.

Dans la pratique, on peut toutefois obtenir des estimations du module d'Young du matériau par des approches basées sur des hypothèses simplificatrices du comportement mécanique du VER. Les plus simples d'entre elles sont décrites ci-dessous dans le cas d'un matériau unidirectionnel.

I-4-2- Module d'Young

I-4-2-1- La loi de Hooke

Nous pouvons maintenant définir les constants élastiques [5-6-7]. Elles apparaissent dans la loi de Hooke, qui décrit simplement la constatation expérimentale que pour de petites déformations, la déformation est quasiment proportionnelle à la contrainte appliquée pour de nombreux matériaux. Par exemple, la déformation en traction est proportionnelle à la contrainte en traction simple :

$$\sigma = E \varepsilon_n \quad (\text{I-3})$$

où E est appelé module d'Young. La même relation est valable pour les déformations et les contraintes de compression, bien sûr.

Ensuite la déformation de cisaillement est proportionnelle à la scission par :

$$\tau = G \gamma^* \quad (\text{I-4})$$

où G est le module de cisaillement, γ^* l'écart à l'angle droit.

Enfin. L'opposé de la dilatation est proportionnel à la pression (car une pression positive induit une réduction du volume) par :

$$p = - k \Delta \quad (\text{I-5})$$

où k est le module de compressibilité et Δ la variation de volume relative.

Puisque les déformations sont sans dimensions, les modules ont la même dimension que les contraintes, il est commode de mesurer les modules en GPa.

Cette relation linéaire entre contrainte et déformation est très pratique pour calculer la réponse d'un solide à une contrainte en élasticité linéaire, mais il faut garder à l'esprit que la plupart des solides ont une réponse élastique seulement pour les très petites déformations jusqu'à 0.001%. Au-delà, certains solides cassent et d'autres subissent une déformation plastique.

I-4-2-2- Module d'Young longitudinal :

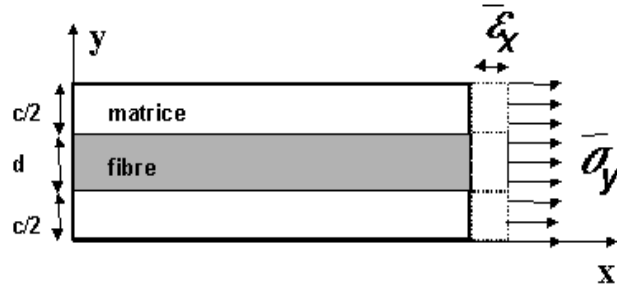
Le module d'Young longitudinal est déterminé par un essai de traction dans la direction des fibres (ici l'axe [xx']) [5-6].

A partir des expressions (I-1) et (I-2), on peut écrire:

$$\overline{\sigma}_x = \frac{1}{V_f} \int_{V_f} \sigma_x dV + \frac{1}{V_m} \int_{V_m} \sigma_x dV \quad (\text{I-6})$$

où $\overline{\sigma}_x$ est la contrainte moyenne de traction dans le VER, V_f (respectivement V_m) est le volume de la fibre (respectivement de la matrice).

La figure (I-2) suivante représente un schéma simplifié d'une traction longitudinale



$$v_f = \frac{d}{c+d}$$

Figure I-2: Schéma simplifié d'une traction longitudinale

En posant

$$\overline{\sigma_{fx}} = \frac{1}{V_f} \int_{V_f} \sigma_x dV \quad (I-7)$$

et

$$\overline{\sigma_{mx}} = \frac{1}{V_m} \int_{V_m} \sigma_x dV \quad (I-8)$$

où $\overline{\sigma_{fx}}$ et $\overline{\sigma_{mx}}$ sont respectivement les contraintes moyennes sur la fibre et la matrice, il vient

$$\overline{\sigma_x} = v_f \overline{\sigma_{fx}} + v_m \overline{\sigma_{mx}} \quad (I-9)$$

où v_f et v_m sont la fraction volumique de la fibre et de la matrice respectivement.

L'hypothèse simplificatrice consiste à considérer que la déformation est uniforme et identique dans la fibre et la matrice

Soit $\overline{\epsilon_x} = \overline{\epsilon_m} = \overline{\epsilon_f}$. En faisant l'hypothèse d'un comportement élastique linéaire (loi de Hooke) pour la fibre et la matrice, on obtient ainsi :

$$\overline{\sigma_x} = (v_f E_f + v_m E_m) \overline{\epsilon_x} \quad (I-10)$$

Où E_f et E_m sont les modules d'Young de la fibre et de la matrice respectivement.

L'expression du module d'Young longitudinal est donc donné par:

$$E_x = v_f E_f + v_m E_m \quad (I-11)$$

I-4-2-3- Module d' Young transversal

On sollicite le VER défini ci-dessus dans la direction transversale y . La déformation moyenne $\overline{\varepsilon}_y$ est donnée par:

$$\overline{\varepsilon}_y = \nu_f \overline{\varepsilon}_{fy} + \nu_m \overline{\varepsilon}_{my} \quad (I-12)$$

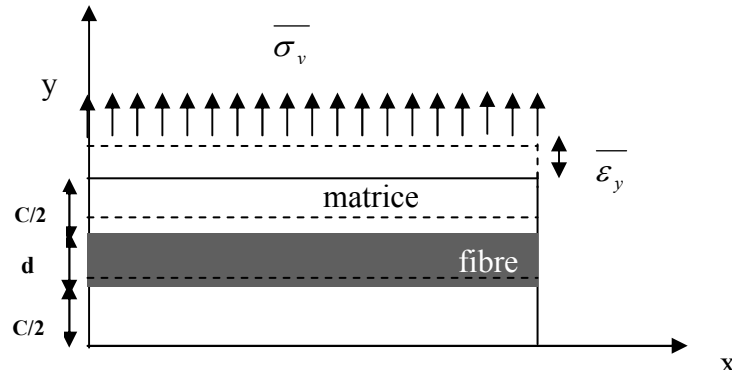


Figure I-3: Schéma simplifié d'une traction transversale

La charge appliquée transversalement étant transmise intégralement dans la fibre et la matrice, la contrainte transversale est donc uniforme et identique dans la fibre et la matrice, ce qui permet d'écrire:

$$\overline{\sigma}_y = E_m \overline{\varepsilon}_{my} = E_f \overline{\varepsilon}_{fy} \quad (I-13)$$

L'équation (I-12) donne:

$$\overline{\varepsilon}_y = \left(\frac{\nu_f}{E_f} + \frac{\nu_m}{E_m} \right) \overline{\sigma}_y \quad (I-14)$$

Le module transverse E_y est donc défini comme suit:

$$\frac{1}{E_y} = \frac{\nu_f}{E_f} + \frac{\nu_m}{E_m} \quad (I-15)$$

I-4-3- Module de cisaillement longitudinal :

En considérant le même VER, on écrit que les contraintes moyennes de cisaillement dans la matrice et la fibre sont identiques et égales à τ :

$$\gamma_f = \frac{\tau}{G_f} \quad \text{et} \quad \gamma_m = \frac{\tau}{G_m} \quad (I-16)$$

où G_f et G_m les modules de cisaillement de la fibre et de la matrice respectivement.

De façon analogue à (I-16), on obtient:

$$\frac{1}{G_{xy}} = \frac{v_f}{G_f} + \frac{v_m}{G_m} \quad (\text{I-17})$$

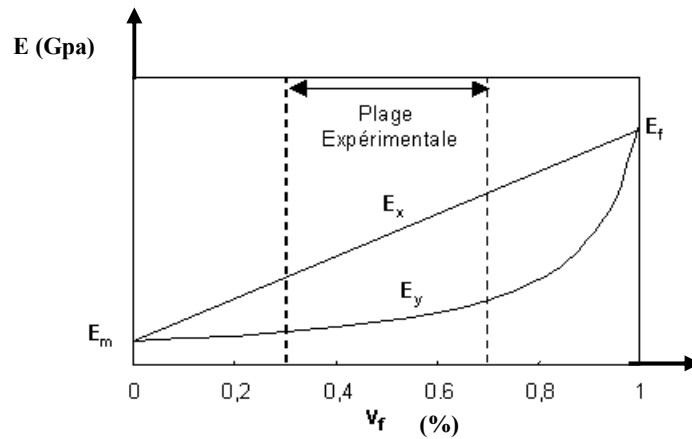


Figure I-4: Valeurs de E_x et E_y en fonction du taux de renforcement

Si l'approximation en modèle parallèle (longitudinal) donne des résultats corrects pour E_x , le modèle série (transversal) donne généralement des valeurs sous-évaluées de E_y . Ceci traduit le fait que le composite unidirectionnel sollicité transversalement n'est pas purement un modèle série. Plus généralement, on peut considérer que, pour une valeur de v_f donnée, les valeurs de E_x et E_y définies ci-dessus donnent un encadrement des valeurs possibles du module du composite lorsque l'on change la forme (fibres, particules...) ou la disposition (tissus, mat...) du renfort [5-6-31].

Renforts	Masse Spécifique (kg/dm ³)	Diamètre du monofilament (μ m)	Module d'élasticité (GPa)	Résistance en Traction (MPa)	Allongement à la rupture (%)
verre E	2.48 - 2.54	10 - 25	73	3200 - 3900	3 - 4.5
verre R			86	3700 - 3500	5.4
Carbone HR	1.74 - 1.78	7	230 - 250	2700 - 3500	1.5 - 1.8
Carbone HM	1.81 - 1.96	6.5	300 - 500	2300 - 2700	0.6 - 1.3
Aramide	1.45	12	130	2700 - 2900	2.1 - 2.6

Tableau I-2: Propriétés mécaniques des principaux types de renfort utilisés dans les composites à matrice organique

Les matrices	Masse Spécifique (kg/dm ³)	Module d'élasticité (GPa)	Résistance en traction (MPa)	Allongement à la rupture (%)	Tenue à la température en continu (°C)
Polyester	1.2	2.9 – 3.1	50 - 60	2 - 3	120
Vinylester	1.1	3.4 - 3.5	70 - 85	2 - 5	100 - 140
Epoxyde	1.1 - 1.4	3	50 - 120	3 - 8	150 - 200
Polyimide	1.4 - 1.5	4 - 20	30 - 40	<1	250 - 300
Phénolique	1.3	3.8 - 7	50	1 - 1.5	120 - 150

Tableau I-3: Propriétés mécaniques des principales matrices organiques.

I-5- Avantages des matériaux composites

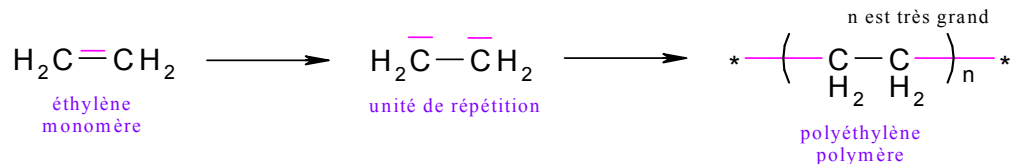
L'utilisation des matériaux composites apporte de nombreux avantages en terme de propriétés des matériaux. En effet, le but de leur fabrication est de profiter des bonnes propriétés de chaque matériau afin d'en former un qui serait mieux adapté à certaines applications. La combinaison de deux matériaux permet donc d'améliorer les propriétés d'un matériau, par exemple, la résistance, la rigidité, la conductivité, le poids, etc. Ainsi, les composites permettront d'augmenter la performance de la structure dans laquelle ils sont inclus [3].

I-6- Matériaux polymères :

I-6-1- Définition :

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.

Un monomère est une suite d'atomes de carbone liés entre- eux et avec d'autres éléments (H, N, Si, Cl...) [12-13].



Ils sont classés en trois catégories: les thermoplastiques et les thermodurcissables et les élastomères [14].

I-6-2- Structures moléculaires des polymères :

Les matériaux polymères peuvent avoir différentes structures, la connaissance de la structure et l'arrangement des macromolécules les unes par rapport aux autres, peuvent en effet

conduire à des structures plus ou moins cristallines ou amorphes et mener ainsi à des propriétés différentes de la matière plastique. Il faut différencier les caractéristiques suivantes [13] :

- la constitution : elle décrit la structure chimique d'une molécule à partir d'atomes, notamment le type d'atomes et leur disposition, le long de la chaîne, la nature des groupements et des substituants, le type et la longueur des ramifications, la masse molaire
- la configuration : elle caractérise l'arrangement spatial des atomes et des groupements d'atomes dans une molécule.
- La conformation : elle définit l'architecture spatiale que les macromolécules possédant la même configuration, adoptent en se repliant ou par rotation libre autour des axes de liaison.

La formation d'une liaison chimique, entre un atome de carbone et autre atome par exemple, s'accompagne d'une libération d'énergie. Afin de maximiser ce dégagement énergétique et en même temps de minimiser l'énergie de liaison, les atomes tentent de former autant de liaisons que possible par échange de leurs électrons. Un des deux électrons de l'orbitale 2s de l'atome de carbone peut s'échanger avec la troisième orbitale 2p encore libre. On obtient alors deux électrons non appariés supplémentaires, soit au total quatre orbitales atomiques par combinaison des trois orbitales atomiques hybrides équivalentes, dirigées vers les sommets d'un tétraèdre régulier, ayant l'atome de carbone pour centre. Chaque orbitale de recouvrement est caractérisée par un grand lobe avant (recouvrement de lobes de même signe) et un petit lobe arrière, de section orbitale presque négligeable (recouvrement de lobes de signe opposé).

Les électrons portent tous la même charge négative, les différents lobes orbitaux frontaux adoptent une conformation telle que leur distance respective soit la plus grande. Cette géométrie est celle d'un tétraèdre (figure I-5).

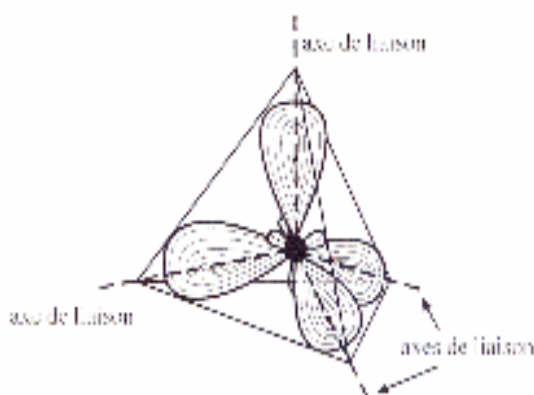


Figure I-5: Géométrie tétraédrique des orbitales atomiques autour d'un atome de carbone. Recouvrement d'une orbitale 2s avec trois orbitales 2p

Pour la formation d'une liaison entre un atome de carbone et des atomes d'hydrogène, une des orbitales hybrides du carbone se recouvre axialement avec l'orbitale s d'un des atomes d'hydrogène : quatre liaisons identiques peuvent ainsi se former.

L'arrangement tétraédrique est la base de la géométrie de la molécule de méthane CH₄, dans laquelle quatre atomes d'hydrogène sont liés à l'atome de carbone tétravalent. La longueur de liaison entre les atomes d'hydrogène et l'atome central de carbone vaut 0.11 nm, la distance entre les atomes d'hydrogène est d'environ 0.18 nm. Si on associe deux molécules de méthane, de telle manière qu'un atome d'hydrogène soit éliminé de chaque molécule et que les valences libres, ainsi créées, des atomes de carbone se combinent, on obtient une molécule d'éthane. Les atomes d'hydrogène de la molécule d'éthane, respectivement portés par l'un et l'autre des atomes de carbone, peuvent adopter deux positions extrêmes, en raison de la liberté de rotation autour de la liaison simple C-C. Si on observe la molécule d'éthane dans la direction de l'axe de la liaison C-C, on peut voir les atomes d'hydrogène des deux atomes de carbone les uns en face des autres (éclipsés) ou décalés de 60°.

I-6-3- Masses molaires :

On définit la masse molaire de A_n (enchaînement de groupes d'atomes identiques) comme le produit de *n* et de *M_A* (la masse molaire) de chaîne calculée à partir de la somme des poids atomiques des atomes qui la composent [12-13].

Il est commode de repérer la distribution des masses molaires par des moyennes qui soient mesurables par des méthodes physico-chimiques.

L'évaluation de cette moyenne est la suivante:

$$M_n = \frac{\sum N_n n M_A}{\sum N_n} \quad (\text{I-18})$$

où *N_n* est le nombre de molécules de masse *nM_A*. La sommation est effectuée sur l'ensemble des valeurs de *n* dans l'échantillon.

Une autre moyenne est la moyenne en poids *M_w*. Elle est mesurable par la technique de diffusion de la lumière en solution :

$$M_w = \frac{\sum N_n (n M_A)^2}{\sum (N_n n M_A)} \quad (\text{I-19})$$

La moyenne en z est d'ordre supérieur :

$$M_z = \frac{\sum (N_n (nM_A)^3)}{\sum N_n (nM_A)^2} \quad (\text{I-20})$$

On a $M_n < M_w < M_z$

I-6-4- Polymères usuels : [14]

Monomère	Polymère	Quelques usages
Ethylène CH ₂ =CH ₂	Polyethylene (PE) -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -	Emballages, sacs poubelle, bouteilles, bassine
Styrène CH=CH ₂	Polystyrene (PS) -CH ₂ -CH-CH-CH ₂ -	Emballages, plaques isolantes
Chlorure de vinyle CH ₂ =CHCl	Polychlorure de vinyle(PVC) CH ₂ -CHCl-CH ₂ -CHCl- CH ₂ -CHCl	Tuyaux, disques, bouteilles d'eau
Propylène CH ₂ =CH-CH ₃	Polypropylene (PPP) -CH ₂ -CH-CH ₂ -CH CH ₃ CH ₃	Habillement, tapis, tissus industriels, cordages

Tableau I-4: Quelques polymères usuels

I-7- Propriétés des polymères :

Les propriétés des matériaux polymères sont beaucoup plus sensibles que celles des métaux aux influences extérieures, telles que la température, la durée, de vie et le type de chargement, les radiations UV et les agents chimiques.

I-7-1- Comportement mécanique :

Le module d'élasticité est en générale inférieur de deux ordres de grandeur environ à celui des métaux. Les caractéristiques de résistance peuvent différer d'un ordre de grandeur seulement [13]. Le concepteur de pièce en matière plastique est donc souvent obligé de prendre également en compte les problèmes de déformation dans le calcul de leur résistance.

L'hypothèse selon laquelle les matériaux polymères peuvent être étudiés en utilisant la loi de Hooke c'est -à- dire selon une dépendance linéaire entre la contrainte et la déformation, n'est toutefois satisfaite que dans des cas d'exception. Néanmoins, sans l'hypothèse d'un comportement purement élastique, la détermination des réponses de contrainte -déformation d'une pièce finie de géométrie même simple serait impossible.

Le comportement mécanique des matériaux est caractérisé par le type et l'amplitude de leur réponse aux forces extérieures appliquées et aux déformations en résultant. Pour les matériaux polymères, ces réponses dépendent fortement de la température, mais aussi de la vitesse et de l'intensité du chargement. [12-13]

I-7-2- Propriétés mécaniques :

Les trois composantes de déformations peuvent être définies pour décrire la réponse mécanique des matériaux polymères à l'action d'une sollicitation extérieure

- ✓ Déformation élastique instantanée (réversibilité spontanée)
- ✓ Déformation viscoélastique dépendant du temps ou déformation de relaxation (réversibilité en fonction du temps)
- ✓ Déformation visqueuse dépendant du temps (irréversibilité)

La déformation purement élastique est associée à une modification instantanée des distances interatomiques et à une distorsion des angles de valence entre les liaisons chimiques fortes. Le comportement visqueux résulte de la mobilité réduite des chaînes les unes par rapport aux autres et correspond à des mouvements avec décalage de leur centre de gravité. Pour la déformation viscoélastique ou de relaxation, qui dépend du temps, les molécules ou les groupes de molécules ont besoin d'un certain temps pour atteindre, par l'intermédiaire d'un réarrangement moléculaire, une déformation correspondant à la contrainte appliquée.

Les matériaux polymères réagissent à une sollicitation imposée avec un certain délai, défini comme le temps de relaxation. La relaxation est généralement décrite comme la décroissance, en fonction du temps, d'une grandeur mesurée pour atteindre une position d'équilibre, la sollicitation pouvant être une contrainte ou une déformation, le processus de décharge est appelé respectivement relaxation de déformation ou de contrainte. La durée de ces processus correspond au temps de relaxation, les temps réels de relaxation peuvent varier de quelques heures à quelques centaines d'heures.

Quand un corps est déformé, sa première réponse est le développement d'une contrainte locale relativement élevée, qui a tendance à diminuer au cours du temps. Ce phénomène est appelé relaxation de contrainte. Les longues chaînes sous forme de pelotes retrouvent, en fonction du temps, une position d'équilibre par l'intermédiaire de mouvements plus ou moins rapides. Il existe aussi, par comparaison, une relaxation de déformation. Dans ce cas, la contrainte appliquée engendre une déformation dépendant du temps, également connue sous le nom de fluage.

Sous l'action d'une contrainte constante, la réponse globale peut être obtenue à partir de la somme d'une déformation élastique instantanée, d'une déformation réversible au cours du temps (déformation de relaxation) et d'une déformation irréversible. Une grande partie de la déformation peut disparaître après suppression de la sollicitation : la contribution purement élastique de la déformation peut être recouvrée immédiatement ; la composante de relaxation, dépendant du temps, l'est après un certain temps.

La distinction formelle entre les phénomènes de relaxation ($\varepsilon = \text{const.}$) et de fluage ($\sigma = \text{const.}$), en réponse à une certaine sollicitation, a peu d'importance pour les applications pratiques puisque le temps de relaxation ne correspond pas à un temps défini, mais plutôt à un spectre de temps généralement inconnu. Il existe peu de courbes de temps de relaxation précises, étant donné la difficulté rencontrée à les établir expérimentalement. Par exemple, le maintien d'une déformation constante d'une éprouvette, en contrôlant la diminution de la contrainte, ne peut être théoriquement réalisé qu'à l'aide d'un dispositif de serrage rigide quasi parfait.

L'étude d'une déformation croissante, en réponse à une contrainte constante, est comparativement plus simple et plus exacte.

De plus, il y a souvent superposition des deux processus, comme dans le cas du chargement d'une pièce cylindrique. Dans un tel cas, la section de coupe transversale s'élargit au cours du temps (sous l'effet d'une sollicitation de compression), ce qui conduit simultanément à la diminution de la contrainte. La sollicitation de la pièce est en principe plus faible dans le cas d'une relaxation de contrainte, en raison de la décroissance de la contrainte, que dans le cas d'une relaxation de déformation pour une contrainte constante.

Le comportement mécanique type des matériaux polymères peut, en règle générale, être représenté par un modèle à 4 paramètres, construit à partir de la combinaison en série et en parallèle de ressorts et d'amortisseurs. Un ressort de module d'élasticité E_0 et un amortisseur de viscosité σ_0 , combinés en série constituent les éléments de base de la première partie de ce modèle viscoélastique.

Le modèle entier correspond à la combinaison séquentielle de cette première partie avec l'assemblage, en parallèle, d'un ressort et d'un amortisseur, respectivement caractérisés par E_{rel} et σ_{rel} . Le module d'élasticité, usuellement déterminé à partir des normes, correspond approximativement à la valeur de E_0 , étant donné qu'il est mesuré aux très faibles contraintes et dans un intervalle de temps relativement court (inférieur à une minute).

Dans le cas d'une charge constante σ_0 , le comportement mécanique est défini par les différentes composantes suivantes :

- élastique :
$$\varepsilon_0 = \frac{\sigma_0}{E_0} \quad (I-21)$$

- Visqueuse :
$$\varepsilon_v(t) = \frac{t \cdot \sigma_0}{\eta_0} \quad (I-22)$$

- Viscoélastique :
$$\varepsilon_{rel}(t) = \frac{1}{E_{rel}} (1 - e^{-t/\tau}) \cdot \sigma_0 \quad \text{avec } \tau = \eta_{rel} / E_{rel} \quad (I-23)$$

- Déformation totale :
$$\varepsilon_{tot}(t) = \varepsilon_0 + \varepsilon_v(t) + \varepsilon_{rel}(t) \quad (I-24)$$

$$\varepsilon_{tot}(t) = \left(\frac{1}{E_0} + \frac{t}{\eta_0} + \frac{1}{E_{rel}} \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \right) \right) \cdot \sigma_0 \quad (I-25)$$

Pour les matériaux polymères, on définit le module de fluage par $E_f(t)$:

$$E_f(t) = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0 + \varepsilon_v(t) + \varepsilon_{rel}(t)} \quad (I-26)$$

où

E_0 : Module d'élasticité

E_{rel} : Module viscoélastique

η_0 : Composante visqueuse

ε_0 : Caractérise le comportement élastique du matériau

ε_v : Caractérise le comportement visqueux ou plastique (on parle également d'écoulement plastique)

ε_{rel} : Définit le comportement viscoélastique, pour lequel il se produit un phénomène de fluage mais pas d'écoulement plastique [12].

I-7-2-1- Caractéristiques de résistance :

Les grandeurs caractéristiques permettant de comparer le comportement mécanique de différents matériaux sont définies ci-dessous et illustrées sur la figure (I-5).

- Contrainte au seuil d'écoulement σ_y , définie comme la contrainte en traction pour laquelle la pente de la courbe contrainte- déformation s'annule pour la première fois.
- Résistance en traction σ_M (ou contrainte maximale en traction), qui caractérise, comme son nom l'indique, la contrainte maximale supportée par l'éprouvette pendant l'essai de traction [13].

- Contrainte à $\chi\%$ d'allongement, définie comme la contrainte en traction pour laquelle la courbe contrainte- déformation est décalée, par rapport à la courbe linéaire, d'une distance correspondant à un allongement de $\chi\%$
- Contrainte à la rupture σ_B , déterminée à la rupture de l'éprouvette quand il n'y a pas de seuil d'écoulement, et donc de contrainte correspondante, ou qu'il n'est pas possible de déterminer de contrainte à $\chi\%$ d'allongement.

On ajoute, en général, un indice à ces grandeurs pour distinguer celles obtenues dans des essais de traction (t) de celles obtenue en flexion (f) ou en compression (c). Par exemple, σ_{tM} et σ_{fM} sont respectivement la résistance en traction et la résistance en flexion. La figure suivante montre des courbes de contrainte- déformation pour différents types de matériaux.

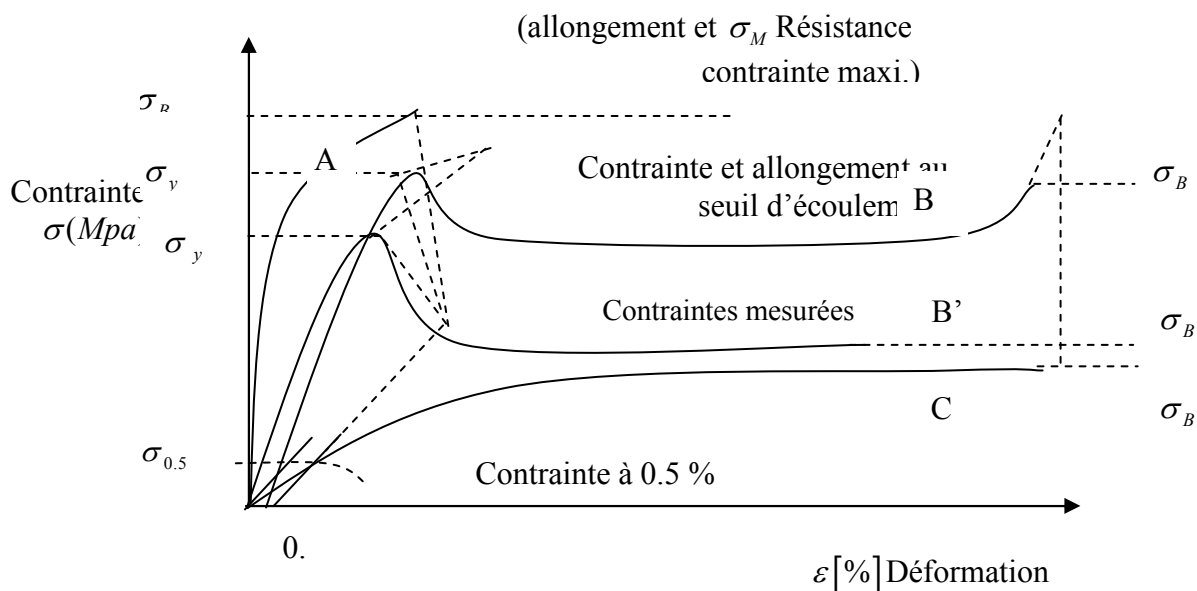


Figure I-6: Grandeurs caractéristiques déterminées à partir des courbes contrainte –déformation (Essai de traction) pour différents types de matériaux : fragiles (A), ductiles avec seuil d'écoulement (B, B') et ductiles sans seuil d'écoulement (C)

I-7-2-2- Caractéristique de déformation :

Il est possible de définir, de façon analogue aux grandeurs de résistance, les caractéristiques de déformation correspondantes [13]

- Allongement au seuil d'écoulement ϵ_y correspond à la contrainte au seuil d'écoulement σ_y .
- Allongement à la rupture, correspondant à la contrainte à la rupture σ_B .

- Module d'élasticité ou module d'Young E_0 , qui décrit la relation entre la contrainte et la déformation associée, dans le domaine linéaire où la loi de Hooke est valable ($E = \text{constante}$).
- Module sécant E_s , qui décrit la résistance de l'éprouvette à la déformation pour une charge donnée.
- Module tangent E_t , qui définit la rigidité du matériau au voisinage du point correspondant à la rupture.
- Module de fluage $E_f(t)$, qui est défini, pour des chargements dépendant du temps, comme le rapport entre la contrainte et la déformation s'établissant au cours du temps, selon la relation $E_f(t) = \frac{\sigma}{\varepsilon_{tot}(t)}$. La figure I-7 montre les différents modules

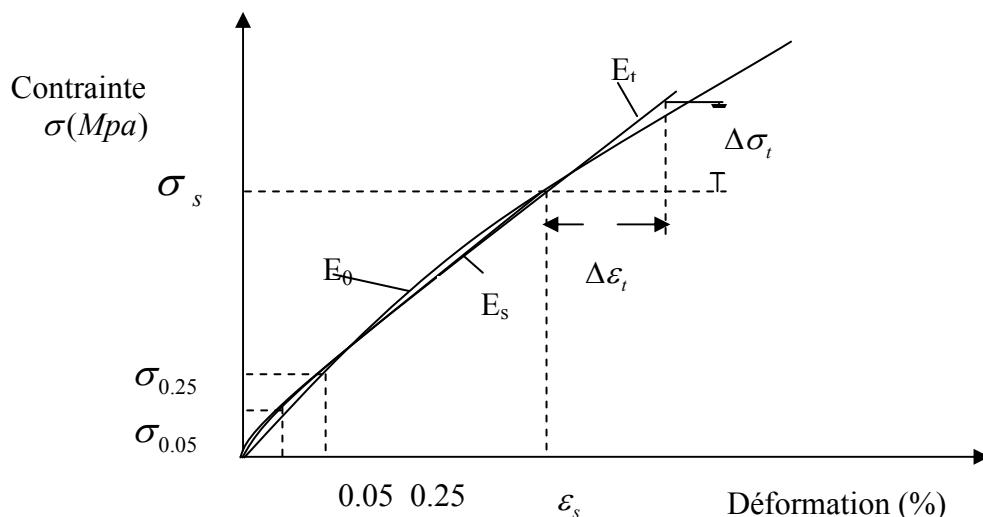


Figure I-7: Définition des différents modules pour la description du comportement mécanique des matériaux polymères

I-7-3- Propriétés physiques :

Les propriétés physiques des matériaux polymères sont une moyenne de celles des composants quand il s'agit de la masse volumique ou de la reprise d'humidité. Pour le reste, ces matériaux sont souvent inhomogènes et il n'y a pas de règle d'addition pour prévoir les propriétés à partir de celles des composants [12-18].

I-8- Catégories des polymères :

Cependant, dans le domaine des composites, on considère généralement trois catégories de polymère, les thermoplastiques (TP), les thermodurcissables (TD) et les élastomères [4], le tableau suivant montre la différence entre les thermoplastiques (TP) et les thermodurcissables (TD).

Polymères		
Thermoplastiques (TP)		Thermodurcissables (TD)
Amorphes	Semi -cristallins	Epoxy, polyester insaturé, vinylester, phénoliques, polyuréthanes.
PC, PS, PMMA ABS	PE, PP, Nylon, POM (polyacetal)	

Tableau I – 5: Comparaison entre les thermoplastiques et thermodurcissables

La différence entre les TP et les TD réside dans la façon dont le polymère se construit à partir du monomère. La façon dont les monomères seront assemblés ou enchaînés détermine pratiquement toutes les propriétés mécaniques et physiques du plastique résultant ainsi que les méthodes de sa transformation en produit industriel.

I-8-1- Polymères thermoplastiques :

Les matières thermoplastiques, appelées simplement thermoplastiques, sont constituées de macromolécules linéaires ou ramifiées, liées entre elles physiquement. Ces matières sont solides à température ambiante. Elles se ramollissent à la chaleur jusqu'à un état plastique dans lequel elles se laissent comparativement plus facilement déformer. Ce processus est réversible, c'est-à-dire que les thermoplastiques se rigidifient de nouveau au refroidissement.

Les polymères composés de zones possédant un ordre cristallin contiennent également toujours des zones amorphes, dans lesquelles les macromolécules sont désordonnées. Ces matières sont dites semi- cristallines. Il existe également des thermoplastiques sans phases cristallines, ils sont dits amorphes [12][15-16].

I-8-1-1- Propriétés des thermoplastiques :

Les polymères thermoplastiques sont des polymères linéaires ou ramifiés, la liaison entre les macromolécules est une liaison faible de van der Waals, la mobilité des chaînes de polymère est importante, facile pour chauffer [14] [20].

I-8-1-1-1- État amorphe :

L'état amorphe des matériaux polymères est caractérisé par l'absence d'ordre à grande distance. Il n'y a pas de distance constante entre les macromolécules et aucune régularité dans l'arrangement et l'orientation de celles-ci dans les zones microscopiques, et ceci en raison de la structure et de la disposition aléatoire des chaînes individuelles [12] [7].

I-8-1-1-2- Etat cristallin :

Du point de vue thermodynamique, on peut considérer un thermoplastique semi-cristallin comme un système ouvert, c'est-à-dire où un échange d'énergie avec l'extérieur est possible. L'état de ce système peut être défini par son enthalpie libre ΔG . Celle-ci est obtenue à partir de la variation de l'enthalpie ΔH et de celle de l'entropie ΔS d'après la relation suivante, qui fait aussi intervenir la température T [13].

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (I-27)$$

La transformation d'un thermoplastique est mécanique, et non pas chimique, est réversible

Un polymère semi-cristallin possède des zones cristallines (généralement sous forme de sphérolites) et des zones amorphes. Le taux de cristallinité variera de 20% à 80% en fonction des produits. Par exemple, le PEEK est 30% cristallin et 70% amorphe.

Les thermoplastiques sont les polymères les plus utilisés. Ils sont transformés sans réaction chimique à l'opposé des polymères thermodurcissables. La cadence de transformation de ces polymères est presque exclusivement liée à leur vitesse de refroidissement est donc beaucoup plus rapide que celle des thermodurcissables ou des élastomères.

Matrice TP	Masse volumique (Kgm ³) (ρ)	Module D'élasticité Longitudinal (Mpa) (E)	Coefficient de poisson (ν)	Contrainte de rupture (Traction) Mpa (S _r)	Allongement à rupture (%) A	Coefficient de dilatation thermique (°C ⁻¹) a
PP	900	1200	0.4	30	20à400	9*10 ⁻⁵
PPS	1300	4000		65	100	5*10 ⁻⁵
PA	1100	200	0.35	70	200	8*10 ⁻⁵
PES	1350	3000		85	60	6*10 ⁻⁵
PEI	1150	3300		105	60	6*10 ⁻⁵
PEEK	1300	4000		90	50	5*10 ⁻⁵

Tableau I-6: Propriétés des matrices thermoplastiques

I-8-2- Polymères thermodurcissables:

Les matières thermodurcies, également appelées thermodurs ou matières thermorigides, la matière thermodurcie réticulée, est constituée de macromolécules chimiquement liées entre elles, sous forme de réseau. Ce type de matériau possède un taux de réticulation qui peut atteindre jusqu'à un nœud de réticulation pour vingt atomes du squelette de base [12] [18].

Des forces de cohésion physiques agissent en plus des liaisons chimiques formées au cours du processus de réticulation. On obtient, à température ambiante, un matériau dur. Au chauffage,

un affaiblissement des liaisons physiques est possible et peut entraîner une très nette diminution de la rigidité du matériau.

I-8-2-1- Propriétés des thermodurcissables :

Les résines thermodurcissables sont des matières plastiques, qui au cours de leur mise en œuvre, subissent une transformation irréversible : d'un état généralement liquide ou pâteux, elles passent, par un traitement approprié (action de la chaleur ou d'un agent chimique durcisseur) à un état solide permanent. Ce traitement s'appelle polymérisation ou réticulation (durcissement) [4] [13].

I-8-3- Les élastomères :

Les élastomères sont composés de macromolécules liées chimiquement entre elles et qui forment un réseau à larges mailles. Le taux de réticulation des élastomères faiblement réticulés atteint environ un nœud de réticulation pour mille atomes de la chaîne polymère principale. La capacité des élastomères à se déformer plus ou moins facilement, en fonction de la température, est conditionnée par les forces de cohésion physiques qui sont généralement affaiblies à température ambiante [7].

I-8-4- Principales différences entre matrices thermoplastique et thermodurcissable :

Le tableau suivant présente les principales différences entre les matrices TP et TD

	Thermoplastique : TP	Thermodurcissable : TD
Etat de base	Solide (prêt à l'emploi: polymérisé)	Liquide visqueux à polymériser
Stockage matière de base	Illimité	Temps réduit (précautions à rendre)
Moulage	Chauffage (fusion/ramollissement + refroidissement de fixation)	Chauffage continu
Cycle	Court	Plus long (polymérisation)
Caractéristiques spécifiques		
Tenue au choc	Assez bonne	Limitée
Tenue thermique	réduite sauf nouveaux TP thermostables	Meilleure
Chutes et déchets	Recyclables	Perdus
Conditions de mise en oeuvre	Bonnes + propreté	émanations pour méthode humide (allergie possible)

Tableau I-7: Principales différences entre matrices thermoplastique et thermodurcissable

I-9- Le polyéthylène :

I-9-1 Définition :

Les polyéthylènes sont des matériaux thermoplastiques semi -cristallins obtenus par la polarisation de l'éthylène. Dans la famille des polyéthylènes, les produits se différencient par leur structure moléculaire issue de leur mode de synthèse [11].

I-9-2- Propriétés du polyéthylène :

I-9-2-1- Propriétés mécaniques :

A 23 °C, ces matériaux semi - cristallins sont au-dessus de leur température de transition vitreuse, ($T_v = 100$ °C) leur phase amorphe est caoutchoutique, et ceci est sensible au niveau des propriétés mécaniques (tableau I.8) [12]

Propriétés	Unités	PEBDR (radicalaire)	PEBDL (linéaire)			PEHD
Masse volumique	g/cm ³	0.918 -0.935	0.918-0.927	0.915-0.940	0.923-0.950	> 0.955
Indice de fluidité (190 °C)	g/10 mn	0.2 - 6	2 - 70	0.9 - 4	4 - 50	0.3 – 18
Contrainte -seuil d'écoulement (traction)	Mpa	8 - 15.5	7-10	9-20 (a)	10-20 (b)	25 – 30
Résistance rupture	Mpa	9 - 23	8-10	20-30 (a)	10-13 (b)	30 -15
Allongement rupture	%	150 - 1000	300-800	600-1200 (a)	500-700 (b)	500 – 1100
Module d'élasticité en traction	Mpa	200 - 500	190-280	200-600	210-550 (c)	800 - 1100(c)
Dureté shore D	/	40 - 47	40 - 47	46-63	46 – 63	66

Tableau I-8: Propriétés mécaniques des polyéthylènes

(a) Film 50 μm , (b) plaquette injectée, (c) : Module en flexion

I-9-2-1-1- Module d'élasticité :

Le module d'élasticité à 23°C varie de façon linéaire avec la densité pour tous les PE dépourvus de branches longues, pour une densité donnée, son module est plus faible. Cette rigidité inférieure est attribuée au taux de cristallinité plus bas, du fait des branches longues.

I-9-2-2- Propriétés électriques :

Les PE sont d'excellents isolants électriques pour des conditions variées d'ambiance. Ils ont une résistivité et une rigidité diélectrique élevées (Tableau I.9)

Propriétés	Unités	PEBDR	PEBDL	PEHD
Masse volumique	g/cm ³	0.918-0.937	0.915-0.940	>0.955
Permittivité relative - 10 ⁶ Hz	-	2.28 - 2.3		
Facteur de pertes diélectriques	-	2.10 ⁻⁴		
Rigidité diélectrique -10 ⁶ Hz-	KV/mm	> 65 pour épaisseur de 0.4mm		
Résistivité transversale	$\Omega.cm$	1.10 ¹⁸		

Tableau I-9: Propriétés électriques des polyéthylènes.

I-9-2-3- Propriétés thermiques :

La fusion des PE est étale. La température maximale de fusion augmente avec la masse volumique [12].

I-9-2-4- Propriétés physiques :

Les polyéthylènes sont d'autant plus difficiles à cristalliser que les macromolécules comportent un nombre important de branches courtes ou longues, leur cristallinité augmente avec la densité de 40 à 90 % et détermine, avec la masse moléculaire les propriétés physiques.

Les matériaux en PE sont opaques en forte épaisseur et transparents en films. Pour une épaisseur donnée, la transparence est d'autant plus importante que la masse volumique est faible.

La perméabilité varie à l'inverse de la masse volumique. Les PE sont peu perméables à la vapeur d'eau, par contre, leurs propriétés sont assez faibles pour d'autres gaz [12].

I-10- Cas des composites nanotubes de carbone / polymères:

Depuis une dizaine d'années, de nouveaux objets nanométriques présentant eux aussi une structure de type fibres longues tortueuses ont inspiré de nombreux travaux [20] sur les nanocomposites à matrice polymère : les nanotubes de carbone. Après avoir rappelé la structure et les propriétés des nanotubes de carbone, nous allons maintenant présenter les enjeux et les perspectives de ces objets comme nouveau type de renfort [1].

I-10-1- Historique des nanotubes de carbone :

Le carbone est un élément chimique quasi-incontournable qui entre dans la composition de très nombreux corps aussi bien organiques (acides aminés) qu'inorganiques (carbures, carbonates). Avant 1985, on ne connaissait que deux phases cristallines du carbone l'une rare,

dure et isolante que l'on nomme le diamant, l'autre plus abondante, ductile et conductrice que l'on appelle le graphite [20].

Les nanotubes de carbone sont la source probable et espérée d'une des plus grandes révolutions technologiques. Dès les années 70, des micrographies de nanotubes sont visibles, ils sont appelés noyaux creux "hollow core" car ils constituent le tube central sur lequel se déposent des couches de carbone pour former des VGCF ("vapor-grown carbon fibers", fibres de carbone vapo - déposées). On leur prêtait alors peu d'attention jusqu'à l'analyse détaillée de leur structure par Iijima [21] en 1991. Cette étude marque le début des recherches intensives sur les nanotubes de carbone.

I-10-2- Nanotubes de carbone :

Un nanotube est formé de façon schématique en repliant une couche graphitique sur elle même, ce qui donne un tube dont la paroi est un arrangement hexagonal d'atomes de carbone. son diamètre est naturellement de l'ordre du nanomètre tandis que sa longueur est typiquement de plusieurs microns voire de plusieurs mm. Il présente donc un rapport d'aspect élevé ($10^3 \rightarrow 10^6$).

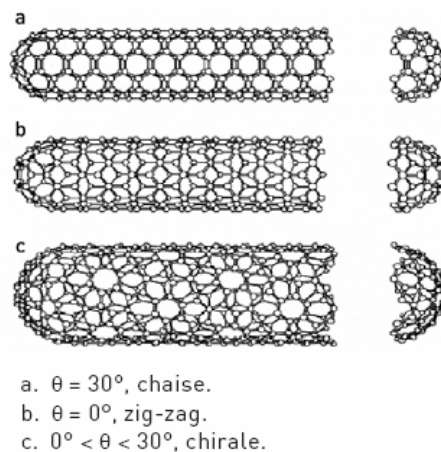


Figure I-8: Différents formes de nanotubes

I-10-3- Chiralité des nanotubes :

Sur la figure I-9, on peut voir comment obtenir, du point de vue géométrique, un nanotube. Sur le pavage hexagonal, On "découpe" une bande dont la largeur est définie par \vec{C} (un vecteur dont les extrémités doivent correspondre à deux points équivalents du pavage hexagonal). Le vecteur \vec{T} perpendiculaire à \vec{C} représente l'axe du tube. En courbant complètement cette bande dans le sens de la largeur pour finalement la boucler sur elle même (en faisant correspondre les extrémités du vecteur \vec{C}), on obtient un tube dont la paroi est un arrangement hexagonal d'atomes de carbone. Pour que le bouclage soit parfait, il faut qu'il respecte les conditions de

périodicité du pavage hexagonal. Les considérations qui en découlent peuvent être vues en détail dans la référence [6] et sont résumées dans les références.

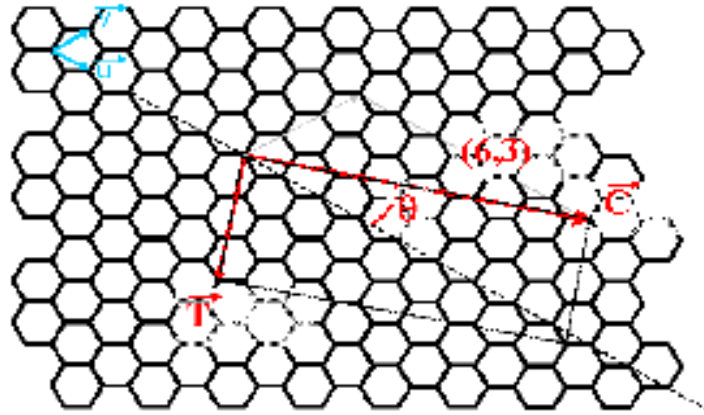


Figure I-9: Réseau hexagonal et découpage d'un rectangle pour former le tube

Les deux caractéristiques principales du tube sont le rayon et l'hélicité, la manière dont la bande va être enroulée par rapport à l'axe du tube. Par la suite, on assimile la section du tube à un cercle \vec{C} , qui après enroulement, correspond à la circonférence du tube [21] (Figure I-10).

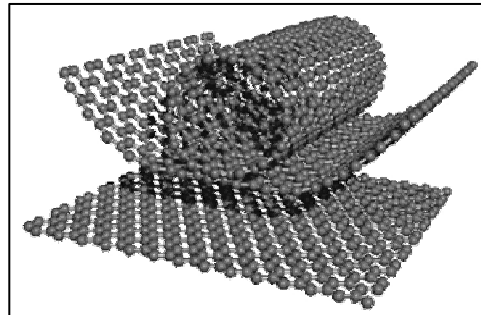


Figure I-10: Enroulement des feuillets de graphène

Sur la figure I-9 précédente, le vecteur \vec{C} est égale à $\vec{C} = n\vec{u} + m\vec{v}$, n et m sont les indices cristallographiques (Hamada et al [24], avaient utilisée une base avec un angle de 120° , on utilise généralement la base de 60° utilisée par White et al [25] comme c'est le cas ici) permettant de définir complètement le tube (rayon et hélicité).

Le rayon du tube peut être exprimé en fonction de ces indices comme montre la figure I-10 puisque la circonférence du tube est donnée par

$$\|\vec{C}\| = 2\pi R = \sqrt{3}a\sqrt{n^2 + m^2 + nm} \quad (\text{I-28})$$

ainsi

$$R = \frac{\sqrt{3}a\sqrt{n^2 + m^2 + nm}}{2\pi} \cdot \theta' \quad (I-29)$$

L'angle d'hélicité permet de différencier les tubes achiraux (superposables à leur image dans un miroir, symétriques par rapport à l'axe du tube) des tubes chiraux .

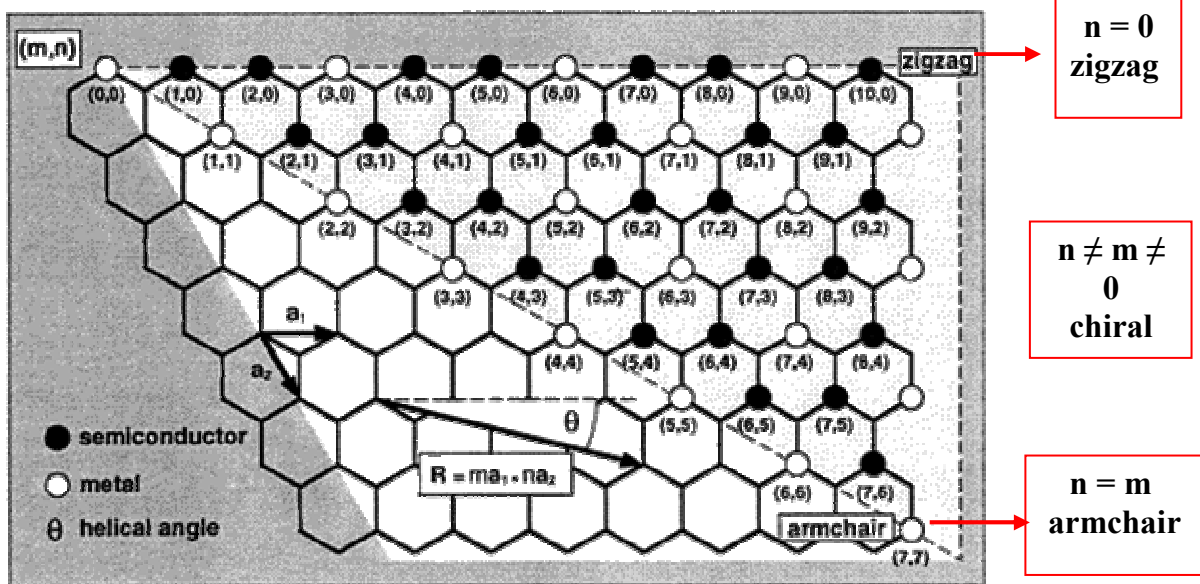


Figure I-11: Les indices chiraux n et m et l'hélicité du nanotube

Parmi les tubes achiraux, on distingue deux groupes de tubes, en raison de la symétrie d'ordre 6 du réseau hexagonal, en fonction de leur angle d'hélicité correspondant à deux axes de symétrie . Les nanotubes sont dits :

- Armchair ou chaise: Lorsque l'axe du nanotube est perpendiculaire à une liaison C-C : $\theta' = 30^\circ$ et indicé (n, n) .
- Zig- Zag : Lorsque l'axe du nanotube est parallèle à une liaison C-C: $\theta' = 0^\circ$ et indicé $(n,0)$ présentant comme dans le cas des armchair une symétrie miroir normale à l'axe du tube.
- Chiraux : Lorsque θ' diffère de 0° ou 30° et indicé (n, m) avec $n \neq m$.

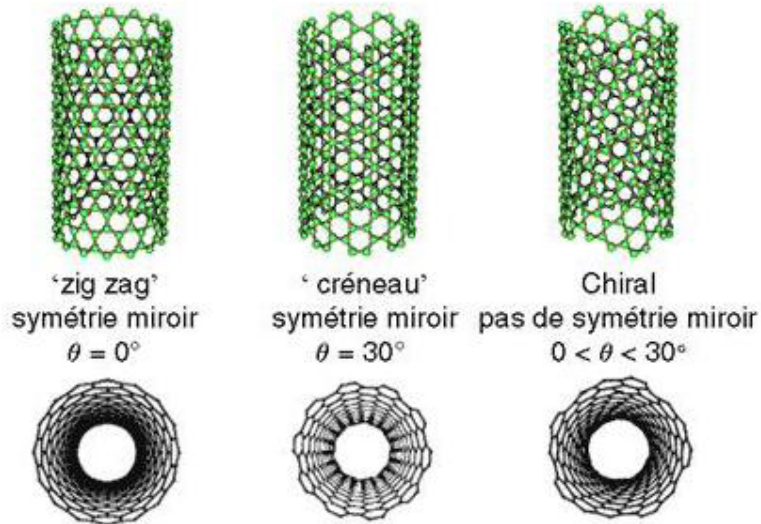


Figure I-12: Les trois types de nanotubes : armchair, zigzag, chiral

I-10-4- Types de nanotubes de carbone :

- Les monoparois, ou monofeuillets sont constitués d'une paroi (diamètre $\in [3 \text{ \AA} - 70 \text{ \AA}]$
On représente ce type par le sigle SWNT (single-wall nanotube) [9] [20].
- Les multiparois, ou multifeuillets, sont des assemblages concentriques de monofeuillets (dimensions typiques, diamètre extérieur $\in [10-100 \text{ nm}]$. On les représente par le sigle MWNT (multi-wall nanotube) [26-27]

I-10-5- Méthodes de synthèse :

Il existe plusieurs méthodes de production de nanotubes de carbone mono ou multiparois. [11][21].

I-10-5-1- Synthèse par arc électrique :

Cette méthode consiste en la création d'une décharge électrique entre deux électrodes de graphite sous atmosphère inerte.

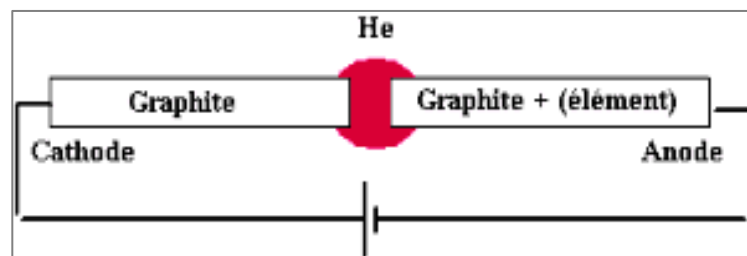


Figure I-13: Synthèse par arc électrique : le carbone se vaporise à l'anode et se condense à la cathode

I-10-5-2- Synthèse par ablation laser :

Cette méthode permet de mettre en évidence l'existence de fullerènes en 1985 [20]. Une pastille de graphite est placée à l'intérieur d'un tube à température contrôlée et sous atmosphère inerte.

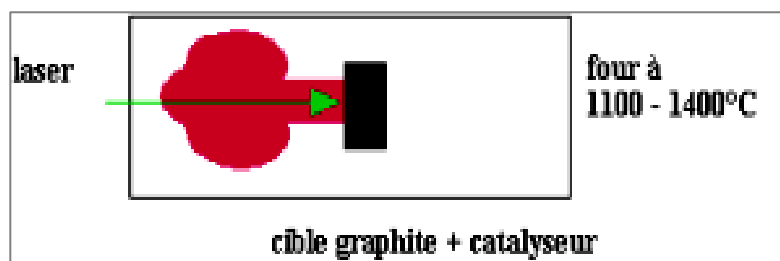


Figure I-14: Synthèse par ablation laser d'une cible de graphite

I-10-5-3- Synthèse par décomposition catalytique :

Cette méthode consiste à faire passer dans un four sous pression atmosphérique un flux de précurseurs carbonés gazeux (mélange hydrocarbures et gaz porteur) sur un support solide (céramique par exemple) contenant des particules de catalyseurs.- figure I-14- Selon le temps de décomposition, la nature et la forme du catalyseur (notamment sa répartition sur le support), on peut obtenir des nanotubes mono ou multiparois plus ou moins longs, avec plus ou moins de défauts, courbés et enchevêtrés ou bien droits et alignés [9][21].

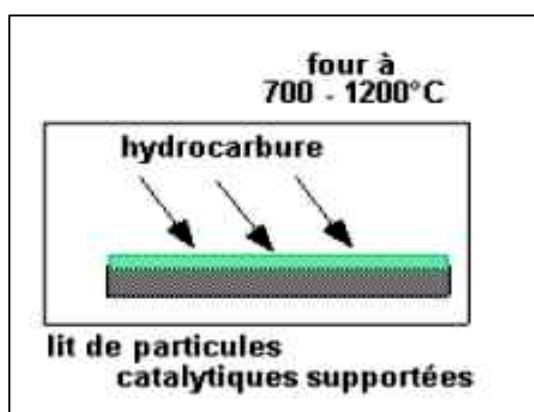


Figure I-15: Synthèse par décomposition catalytique

I-11- Propriétés des nanotubes de carbone :

Nous avons vu que les nanotubes de carbone sont de nouvelles formes carbonées qui présentent des propriétés mécaniques, électriques mais aussi thermiques et optiques [116] (propriétés d'émission de champ), remarquables [1-20]. Ces nouveaux objets ont donc suscité un vif intérêt et de nombreux travaux essayant de mettre à profit ces propriétés dans diverses applications sont publiés chaque année [31]. Les articles étudiant les nanotubes comme renfort dans les composites polymères sont notamment très nombreux.

I-11-1- Propriétés mécaniques :

La force des liaisons C - C confère aux nanotubes de carbone des propriétés mécaniques remarquables. Plusieurs études théoriques ont été menées afin de calculer les propriétés mécaniques des nanotubes. Des calculs ab initio, de dynamique moléculaire ou de mécanique des milieux continus ont prédit des modules d'Young longitudinaux variant de 0.7 à 5.5 TPa [1][9] pour des nanotubes de carbone monoparois. Etant donnée la structure creuse des SWNTs et le caractère mono -atomique de leur paroi, la définition du module d'Young de tels objets n'est pas si évidente. Dans les nombreux travaux expérimentaux caractérisant mécaniquement les nanotubes, les formules employées pour calculer ces propriétés sont celles de la mécanique classique et notamment celles de la théorie des poutres. La validité de l'approche continue dans le cas des nanotubes a été discutée par Govindjee et Sackman [15]. Cette étude montre que plus le nombre de parois des nanotubes est faible, plus le module est surévalué. Une méthode de calcul de l'erreur commise est proposée [11] [20]

Type de nanotube	Essai mécanique	Propriétés mécaniques mesurées	Références
SWNTs (ablation laser)	Amplitude des vibrations thermiques sous MET	$E=1.25$ Tpa	[16]
MWNTs (arc électrique)	Flexion 3 points par AFM	$E=(0.8 \pm 0.4)$ Tpa	[17]
MWNTs (arc électrique)	Traction uniaxiale entre Pointes AFM sous MEB	$0.27 < E < 0.95$ Tpa $11 < \sigma_R < 63$ Gpa $\varepsilon_R = 12\%$	[28]
MWNTs (arc électrique)	Traction uniaxiale et flexion par micromachine sous MET	$E=(0.91 \pm 0.18)$ Tpa $\sigma_R=(150 \pm 45)$ Gpa $\varepsilon_R=3.5\%$	[82]

Tableau I-10: Résultats expérimentaux issus de la littérature pour les propriétés mécaniques des nanotubes de carbone, E: module d'Young longitudinal, σ_R contrainte à la rupture et ε_R , déformation à la rupture.

Bien que les valeurs expérimentales du module d'Young des nanotubes issues de la littérature soient très disperses, elles sont cependant du même ordre de grandeur (celui du

module d'Young tangentiel d'une feuille de graphène, (1TPa) et sont proches de celles prévues par les calculs théoriques.

Récemment, une étude a montré, par des expériences de traction uniaxiale sous AFM, que les nanotubes monoparois ont un comportement élastique linéaire jusqu'à un taux de déformation assez élevé, entre 5 et 10% et qu'au-delà ils présentent un régime plastique .

Dans le cas particulier de la déformation d'un nanotube multiparois, des phénomènes de télescopage des tubes peuvent intervenir mettant en jeu les interactions de van der Waals qui existent entre les différentes parois du tube.

Les nanotubes de carbone présentent donc des propriétés mécaniques intrinsèques très intéressantes. Leur grande élasticité associée à leur forme effilée a ainsi inspiré leur application comme pointes plus précises et plus résistantes pour la microscopie à champ proche.

Ainsi, les nanotubes font l'objet de diverses études visant à les utiliser comme renfort dans des matériaux nanocomposites à matrice polymère.

I-11-2- Résultats expérimentaux

Des essais de traction uniaxiale, à l'aide de deux pointes AFM placées dans un MEB, effectués par la suite sur des monofeuillets et sur des multifeuillets ont permis de mesurer la résistance en traction. Confirmant les valeurs espérées pour un système présentant peu de défauts. La résistance en traction idéale peut être évaluée à partir des valeurs du module d'Young [20]

$$\sigma_y = \frac{E\lambda}{2\pi a} \quad (I-30)$$

E, λ, a sont respectivement le module d'Young, la période de la force interatomique supposée sinusoïdale et la distance interatomique à l'équilibre

$$\sigma_r = \frac{E}{\pi} \quad \text{en prenant} \quad a = \frac{\lambda}{2}$$

Le module d'Young a aussi été extrapolé à partir d'essais de traction sur des fibres macroscopiques (constituées uniquement de nanotubes) de 10 μm diamètre environ et de quelques mm ou de plusieurs de cm de longueurs. Il s'agit alors d'un module moyen sur l'ensemble des nanotubes contenus dans la fibre. L'incertitude sur la mesure provient en grande partie de la détermination de la fraction volumique des nanotubes dans la fibre.

Plus récemment, une nouvelle étude [82] réalisée à l'aide d'une micro-machine permettant d'effectuer des essais mécaniques (traction, flexion) le microscope à transmission avec une meilleure précision confirment les valeurs élevées de module et de résistance en traction. Sur la

figure I-16, le module d'Young mesuré par différents groupes est représenté, avec les barres d'erreur, en fonction de l'année de l'étude (les références sont indiquées sur le tableau I.10).

On peut voir que la précision s'affine et les résultats convergent vers la valeur autour de 1 TPa environ.

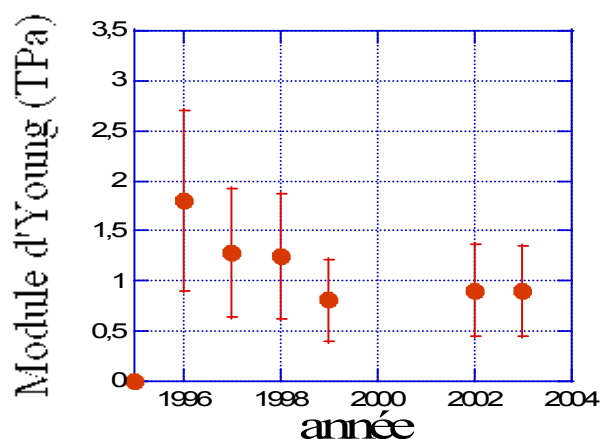


Figure I-16: Module d'Young mesuré expérimentalement par différents groupes en fonction de l'année de l'étude.

Les résultats de ces expériences sont résumés dans le tableau suivant.

Auteurs Année Référence	Essai mécanique	Caractéristiques des nanotubes	Module d'Young Résistance σ_r Déformation à rupture ε_r
Treacy et al. (1996) [102]	Amplitude des vibrations thermiques de l'extrémité libre par MET	MWNTs arc électrique $5.6 < D_{\text{ext}} < 24.8\text{nm}$ $1.0 < D_{\text{int}} < 6.6\text{nm}$ $0.66 < L_{\text{libre}} < 5.81 \mu\text{m}$	$0.4 < E < 4.15 \text{ TPa}$ $\bar{E} = 1.8 \pm 1.4 \text{ TPa}$
Wong et al. (1997) [103]	Flexion 2 points par AFM	MWNTs arc électrique $26 < D_{\text{ext}} < 76\text{nm}$	$\bar{E} = 1.28 \pm 0.59 \text{ TPa}$ $\sigma_r = 14.2 \pm 8.0 \text{ Tpa}$
Pan et al. (1999) [105]	Traction uniaxiale par mini-machine	Fibre constituée de 10000 MWNTs isolés et alignés ($\phi = 10 \mu\text{m}$, $L_0 \approx 10\text{mm}$) $D_{\text{ext}} = 30\text{nm}$, $D_{\text{int}} = 12\text{nm}$	$\bar{E} = 0.45 \pm 0.23 \text{ TPa}$ $\sigma_r = 1.72 \pm 0.64 \text{ GPa}$
Poncharal et al. (1999) [107]	Fréquence de résonance par déflexion électrostatique	MWNTs arc électrique $8 < D < 40\text{nm}$	Pour $D = 40 \longrightarrow 8 \text{ nm}$ $E = 0.1 \longrightarrow 1 \text{ TPa}$

	dans un MET		
Salvetat et al. (1999) [108]	Flexion 3 points par AFM	MWNTs arc électrique (9.6 < D < 20nm) MWNTs CVD (26 < D < 30nm)	$\bar{E}_{arcelectrique} = 810 \pm 410 Gpa$ $\bar{E}_{CVD} = 27 Gpa$
Yu et al. (2000) [111]	Traction uniaxiale par AFM dans MEB	MWNTs arc électrique 13 < D _{ext} < 36nm 1.8 < L < 11 μm	270 < E < 950 Gpa 11 < σ _r < 63 Gpa ε _r = 12%
Demczyk et al. (2002) [113]	Traction uniaxiale et flexion par micromachine dans un MET	MWNTs arc électrique 8 < D < 12.5nm	E = 0.91 ± 0.18 TPa σ _r = 0.15 ± 0.045 TPa ε ≈ 3.5%
Qi et al. (2003) [114]	Flexion par nanoindentation (AFM) d'un tapis de MWNT	MWNTs alignés CVD 55 < D < 104 nm	E _{flexion} = 0.91 -1.24 TPa E = 0.90-1.23 TPa
Krishnan et al. (1998) [104]	Amplitude des vibrations thermiques de l'extrémité libre par MET	SWNTs isolés ablation laser 1.0 < D _{ext} < 1.5nm L _{libre} ≈ 20 -30nm	$\bar{E} = 1.25 - 0.35 / + 0.45 Tpa$
Walters et al. (1999) [106]	Flexion 3 points par AFM	faisceau de SWNTs suspendus entre 2 plots	ε _{max} = 5.8 ± 0.9% σ _r = 45 ± 7Gpa
Salvetat et al. (1999) [109]	Flexion 3 points par AFM	Faisceau de SWNTs (3 < D < 20nm) (DSWNT = 1.4nm)	$\bar{E}_{faisceau de SwNTs} \approx 1 Tpa$
Yu et al. (2000) [110]	Traction uniaxiale par AFM dans MEB	Faisceau de SWNTs(10,10) D = 1.36nm ablation laser	13 < σ _r (SWNT) < 52 Gpa ε _r (SWNT) = 5%
Zhu et al. (2002) [112]	Traction uniaxiale par mini-machine	Fibre de SWNTs CVD 5 < φ < 20 μm 10 < L < 20cm (1.1 < D _{SWNT} < 1.7nm)	49 < E _{fibre} < 77 GPa 100 < E _{faisceau de SWNTs} < 150 GPa
Bozovic et al. (2003) [115]	Déformation latérale par AFM	SWNTs ablation laser φ = 1nm L=2.5 μm	ε _{max} = 30% limite élastique ≈ 5 - 10%

Tableau I-11 : Résultats expérimentaux de module d'Young issus de la littérature [20]

D: le diamètre de nanotube; E: le module d'Young; L: la longueur de nanotube

Ces expériences présentent toutes de fortes incertitudes (jusqu'à 50%) et indiquent que le module d'Young est autour de 1 TPa (i.e. le module du plan basal du graphite (1.06 TPa [48])) sans dépendance vis-à-vis du diamètre. Néanmoins, le module est fonction de la cristallinité ainsi

les nanotubes produits par arc électrique ou ablation laser ont un module plus élevé que ceux produits par CVD. Le module des faisceaux de nanotubes monofeuillets décroît quand le diamètre du faisceau augmente en raison du glissement entre tubes ayant lieu en son sein [47]. Le module des faisceaux les plus petits ($D < 4.5\text{nm}$) est proche de celui d'un tube individuel et chute de près de deux ordres de grandeur pour les plus gros. Des expériences de déflexion électrostatique [49] de nanotubes multifeuillets fixés à une extrémité à l'intérieur d'un MET montrent que le module en flexion des nanotubes multifeuillets est dépendant du diamètre en raison du phénomène d'ondulation apparaissant pour les diamètres les plus grands. Les nanotubes les plus gros ($D > 12\text{nm}$) présentent des ondulations sur leurs parois externes, ce phénomène (énergétiquement favorable) permet d'accommoder la déformation, diminuant l'énergie de déformation et donc le module.

I-11-3- Comportement mécanique

Jusqu'à récemment, l'ensemble des travaux expérimentaux et numériques tendaient à confirmer que les nanotubes ont un comportement élastique linéaire et une rupture fragile à température ambiante en traction uniaxiale [20].

La mise en évidence expérimentale de la plasticité des nanotubes est due à Bozovic et al [115]. Leurs expériences de manipulation par AFM de SWNT (un SWNT fixé entre deux électrodes est déplacé latéralement avec une pointe AFM) montrent que les tubes peuvent subir des déformations importantes, jusqu'à 30%, et que celles-ci s'accompagnent d'une modification des propriétés électroniques entre 5 et 10 % de déformation [1].

Le seuil en déformation pour l'apparition de variations des propriétés électroniques est donc assimilé à la limite élastique. L'existence d'un domaine plastique à température élevée, permis par la formation et la propagation du défaut de Stone- Wales avait été évoquée notamment par Nardelli et al [83]. Cette plasticité pourrait apparaître, sur la base des simulations de dynamique moléculaire, pour des déformations supérieures à 5 % et pour lesquelles la formation du défaut est énergétiquement favorable.

L'origine de la plasticité n'a pas encore été mise en évidence expérimentalement. D'après les simulations, le module d'Young est peu sensible à l'hélicité et diminue quand le diamètre augmente. Les types chaise et zigzag bornent les valeurs des propriétés mécaniques.

Ozaki et al [56]. Indiquent que les nanotubes zigzag sont les plus rigides en traction et que les nanotubes chaise sont les plus rigides en compression. Wang et al [154] prédisent que les nanotubes zigzag sont plus rigides en compression en contradiction avec Ozaki et al.

En compression uniaxiale, les tubes flambent de manière réversible pour les premiers plis, ce phénomène a été prédit numériquement [154] et les expériences par AFM ont montré que des

déformations sévères appliquées aux nanotubes étaient réversibles. Les nanotubes sont beaucoup moins rigides dans la direction transverse à leur axe. Il a été observé que la déformation radiale des tubes est réversible jusqu'à 40%.

La figure I-17, représente le comportement d'un nanotube sur la base des expériences et des simulations. Le comportement élastique linéaire des nanotubes semble bien établi, on note tout de même que la possibilité d'un comportement non- linéaire aux grandes déformations a été évoquée dans [88]. Une courbe contrainte -déformation des nanotubes est construite à partir des résultats de spectroscopie Raman sous contrainte de poudre de SWNT et de composites SWNTs-polymère (variation du nombre d'onde de la bande D en fonction de la pression et de la déformation respectivement).

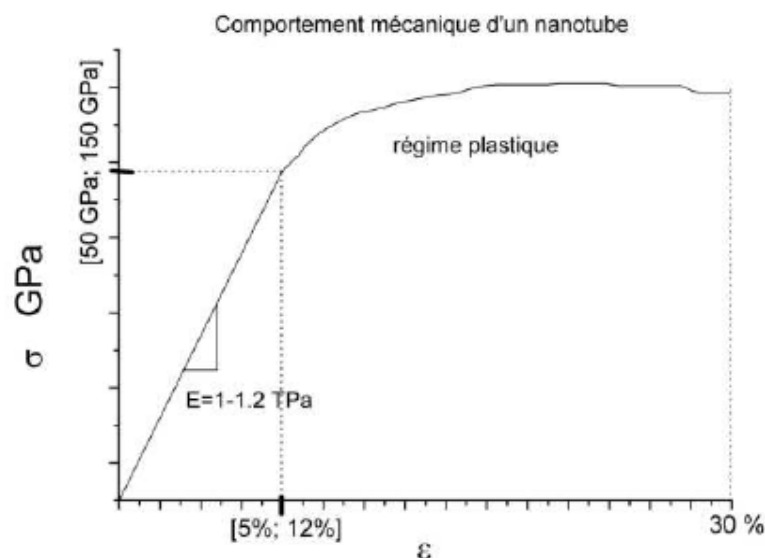


Figure I-17: Comportement mécanique idéal du nanotube

La courbe obtenue présente une forme non linéaire aux grandes déformations et justifierait d'après les auteurs les résultats décevants concernant le renforcement d'une matrice polymère par les nanotubes. Néanmoins, on peut voir que cette non -linéarité intervient vers 1GPa, pour les données obtenues par compression des nanotubes, en accord avec les expériences de spectroscopie Raman de nanotubes sous pression hydrostatique indiquant la formation de défauts (plis par flambage) à des pressions supérieures au GPa. On peut aussi noter que les données du déplacement obtenues par traction de composites sont limitées aux faibles déformations (< 1.5%), inférieures à celles du domaine non- linéaire prédit par les auteurs. Ces données ne confortent donc pas l'existence d'un domaine non -linéaire. [29]

Concernant le module d'Young des faisceaux de nanotubes $E_{faisceau}$, celui-ci est donné par la loi des mélanges (si les tubes sont tous sollicités identiquement à leurs extrémités) en considérant la fraction volumique ϕ_{NT} effectivement occupée par les nanotubes distants de δ et de module E_{NT}

$$E_{faisceau} = E_{NT} \phi_{NT} = \frac{2\pi}{\sqrt{3}} \frac{D_{NT} d_{p-p}}{(D_{NT} + \delta)^2} \quad (I-31)$$

Le comportement mécanique des nanotubes individuels semble donc bien compris. Ainsi, dernièrement, la loi de comportement des nanotubes, ou relation contrainte- déformation, en tension et en compression, a été établie par Natsuki et al [89].

I-11-4- Propriétés électriques :

Outre leurs propriétés mécaniques intéressantes, les nanotubes de carbone présentent aussi des propriétés de conduction électrique particulières. En effet, il a été établi qu'un nanotube monoparoi d'indices de chiralité (n, m) peut être soit métallique si n-m est multiple de 3, soit semi-conducteur dans le cas contraire [90]. La conductivité électrique d'un nanotube monoparoi à température ambiante a été estimée entre 10^6 S.m⁻¹ pour le fagot de nanotubes isolé et $1.7.10^4$ S.m⁻¹ pour un mat pressé de fagots enchevêtrés [91-92].

Concernant les nanotubes multiparois, en étudiant les propriétés électriques de MWNTs isolés en fonction de la température, Kaneto et al montrent qu'ils peuvent être soit métalliques soit semi-conducteurs et qu'ils ont une conductivité moyenne entre 10^5 et 2.10^5 S.m⁻¹[93]. D'autres mesures faites sous microscope à force atomique en mode électrostatique ont donné pour la conductivité d'un MWNT une valeur de $1.5.10^6$ S.m⁻¹[94]. De par les difficultés techniques (notamment les problèmes liés aux contacts électriques) que représente la mesure de la conductivité électrique d'un nanotube de carbone, les valeurs obtenues sont assez disperses [20].

I-11-5- Propriétés électroniques :

Les propriétés électroniques intéressantes des nanotubes en ont fait une nouvelle alternative pour les composants électroniques. On peut par exemple envisager, en assemblant des tubes d'indices (n, m) différents, de réaliser des composants électroniques de taille nanométrique [95]. Plusieurs autres applications des nanotubes de carbone utilisant leurs propriétés électroniques ont été imaginées : les nanotubes peuvent être utilisés par exemple comme émetteurs d'électrons pour les écrans plats à effet de champs [96-97], comme détecteurs chimiques en phase liquide [98] ou gazeuse [99] ou encore comme convertisseurs d'énergie électrique en énergie mécanique

dans des systèmes actionneurs [100]. Dispersés dans une matrice polymère, les nanotubes de carbone peuvent aussi donner lieu à un phénomène de percolation électrique [101]. Le gap diminue quand le diamètre augmente.

I-12- Composite CNT / Polymer :

Le renfort des polymères avec des nanofillers est une alternative viable aux systèmes nanofiller-polymère et aux mélanges conventionnels de polymère. Les systèmes et les composés des mélanges polymère- nanotubes combinent les propriétés uniques des nanotubes avec la facilité de la possibilité de traitement des polymères. En particulier, les SWNT et MWNT ont été employés avec succès comme charges dans plusieurs matrices polymères, y compris des polyamides, des polyesters, polycarbonates et leurs mélanges, polystyrène et polymères de haute performance tels que le sulfure de polyphénylène (PPS), et polyoléfines. Dans ces matières composites, une série de perfectionnements de propriétés mécanique, électrique, optique et le courant ascendant quand des nanotubes de carbone ont été employés comme charges dans ces polymères ont été rapportées [9].

Finalement la possibilité pour concevoir les matériaux multifonctionnels qui combinent les propriétés structurales, électriques, thermiques et mécaniques.

Pour bien comprendre les différents types des nanocomposite, la figure I-17 suivante représente les différents types de composites polymères- nanotube de carbone.

I-12-1- Types de composites CNT/ Polymère :

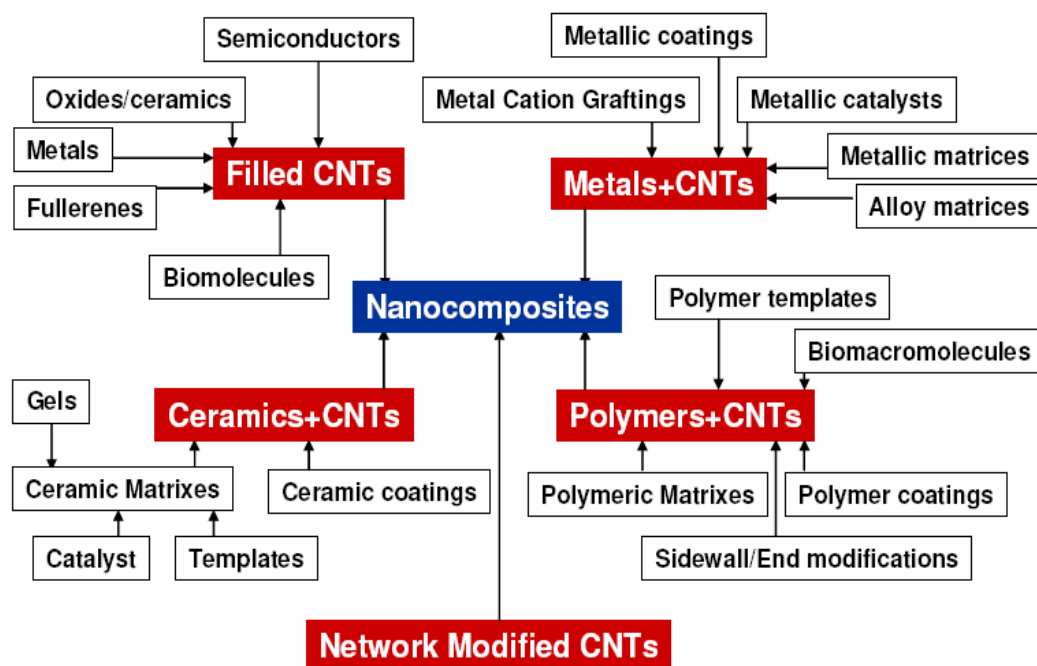


Figure I-18: Différents types de composites CNT/ Polymère

I-12-2- Greffage des polymères sur les nanotubes de carbone :

Les brosses de polymères se rapportent à un ensemble des chaînes de polymères qui sont attachées à un substrat par une extrémité, c'est à dire avec des liaisons covalentes (fonctionnalisation) et avec des liaisons non- covalentes (non fonctionnalisation) [9]. Le substrat inclut des particules (telles que le noir de carbone, les fullerènes et les nanotubes de carbone), et des chaînes de polymère.

I-13- Conclusion:

Dans ce chapitre, les connaissances élémentaires concernant les nanotubes de carbone et la matrice polymère ont été brièvement présentées. Nous avons défini les principales propriétés des polymères et des nanotubes et relevé un ensemble de valeurs typiques de certaines grandeurs notamment le module d'Young et la résistance en traction. Le nombre de publications concernant les propriétés individuelles des nanocomposite polymères nanotubes de carbone est impressionnant et met en évidence le caractère pluridisciplinaire que nécessite l'étude de ces derniers.

Chapitre II
Synthèse bibliographique sur les
nanocomposites

Chapitre II

Synthèse bibliographique sur les nanocomposites

II-1- Introduction :

Les nanocomposites à matrice polymère, grâce à la faible dimension du renfort utilisé, présentent des propriétés intéressantes que l'on ne retrouve pas dans le cas des microcomposites. En effet, la taille de la nanocharge entraîne une augmentation de la surface spécifique pouvant aller de paire avec des interactions plus importantes avec la matrice. Il en résulte dès lors des améliorations tant au niveau thermique (stabilité thermique du matériau), qu'au niveau mécanique (bon compromis entre maintien de la ductilité et augmentation de la rigidité du matériau). Cependant, une condition pour obtenir une amélioration significative de toutes ces propriétés est de parvenir à disperser ces nanocharges de manière homogène dans la matrice polymère. Cette nécessité constitue souvent un obstacle à la production de nanocomposites performants

Nous allons faire une synthèse bibliographique des comportements typiques des systèmes de nanotubes de carbone - polymère et discuterons leurs origines. Nous représentons quelques résultats de simulation par différentes méthodes de simulation des propriétés mécaniques des nanotubes de carbone et des nanocomposites [1].

Ensuite, nous allons faire une comparaison des différentes méthodes de simulation des nanocomposites et expliquons pourquoi nous choisissons la dynamique moléculaire dans notre travail.

II-2- Nanotubes de carbone utilisés comme renfort dans la matrice polymère :

Loin de vouloir en faire une liste exhaustive, nous allons dans ce paragraphe faire un point sur les résultats publiés qui nous semblent les plus intéressants au vu du travail présenté dans ce manuscrit.

Tous ces travaux utilisent différents types de matrice avec différents procédés de mise en forme et de dispersion des nanotubes.

Une grande partie de ces études s'est intéressée aux matrices de type résine époxy renforcées par des MWNTs [20][32]. Ces matériaux présentent, à l'état vitreux ($T < T_g$) un renforcement mécanique qui se traduit par une augmentation du module d'élasticité. Ce renforcement qui peut paraître important (de l'ordre de 20% pour 0.5-2 % vol de MWNTs relativement à la matrice pure) est le résultat d'un fort couplage mécanique entre matrice et nanotubes.

Des études récentes montrent que l'incorporation de nanotubes de carbone dans une matrice époxy s'accompagne en général d'une augmentation de la température de transition vitreuse, T_g du polymère. Cette augmentation de T_g dépend du traitement de surface des tubes et résulte d'une augmentation du degré de réticulation de la résine qui se traduit par une augmentation de ses propriétés mécaniques notamment dans le plateau caoutchoutique, quand $T > T_g$ [1]. Le renforcement mécanique mesuré dans ce type d'étude peut donc être aussi le résultat du rôle d'accélérateur de la réticulation que peuvent jouer les nanotubes sur les matrices époxy [33]. Pour parvenir à identifier et à comprendre le rôle que joue chacun des différents paramètres dans ce type de structures (morphologie, dispersion, interface...), une matrice de type résine thermodurcissable ne semble pas être le candidat modèle. En effet, la présence des nanotubes peut potentiellement modifier les propriétés intrinsèques de la matrice et il est très complexe (aussi bien expérimentalement que par des approches de modélisation) de décorrélérer cet effet de l'incorporation des charges rigides.

Dans une matrice polymère semi-cristalline, les nanotubes peuvent jouer un rôle d'agent nucléant et entraîner une modification de la cristallinité de la matrice. Un fort couplage mécanique est alors développé entre les nanotubes et la matrice via la phase cristalline, il se traduit inmanquablement par une augmentation du module d'Young [117].

Bien que cet effet conduise à des propriétés mécaniques intéressantes des matériaux nanocomposites, l'interprétation des résultats est une fois encore rendue difficile par l'influence que peuvent avoir les nanotubes sur les propriétés intrinsèques de ce type de matrices.

Concernant l'utilisation de matrice de type thermoplastique amorphe, (comme dans notre travail) la plupart des résultats de la littérature porte sur des matériaux nanocomposites à l'état vitreux ($T < T_g$) [118]. Bien que le contraste de module entre la matrice (qui a un module d'Young de l'ordre du GPa en dessous de T_g) et le renfort (de l'ordre du TPa pour les nanotubes)

soit tout de même important dans cette gamme de température, les résultats rapportés dans la littérature ne mettent en évidence qu'un faible renforcement mécanique pour ce type de matrices.

La flexibilité élevée des nanotubes et l'aspect courbé qu'ils présentent au sein de la matrice sont sans doute à l'origine de ce faible renforcement [1] [34].

Rares sont les articles traitant du renforcement mécanique des nanotubes sur une matrice caoutchoutique, c'est pourtant dans ce dernier cas que l'on peut s'attendre à observer les renforcements mécaniques les plus importants et à mettre en évidence les effets collectifs des nanotubes (en particulier les effets d'enchevêtrements entre les tubes) .

On peut néanmoins citer les travaux de Fisher et al [119] qui s'intéressent aux propriétés viscoélastiques de composites polycarbonate/MWNTs. Les auteurs mettent en avant une importante augmentation du module d'élasticité à $T > T_g$, qu'ils expliquent par des régions de mobilité moléculaire réduite au voisinage des nanotubes, mises en évidence par une augmentation de la contribution des longs temps de relaxation pour les matériaux composites. López-Manchado et al. [120] observent aussi un renforcement mécanique sur le plateau caoutchoutique de composites SWNTs/caoutchouc naturel accompagné d'une augmentation de T_g , là encore interprétée par une diminution de la mobilité des chaînes de polymère au voisinage des charges. Cette publication fait aussi une comparaison intéressante entre l'efficacité des noirs de carbone et celle des SWNTs comme agent de renfort dans le caoutchouc naturel. Aucune différence notable n'est observée entre les deux types de charges aussi bien au niveau de l'augmentation de module que de la modification de T_g .

Certains auteurs ont utilisé des modèles de champ moyen pour rendre compte du renfort mécanique dans des composites polymère/MWNTs. On peut utiliser, par exemple, le modèle de Tsai-Pagano [121] qui considère une répartition aléatoire de fibres droites dans le plan. Dans le cas d'une matrice polystyrène. Qian et al [122] ajustent leurs valeurs expérimentales à ce modèle avec un module longitudinal équivalent pour les nanotubes de 450 GPa alors que pour une matrice polyimide. Ogasawara et al [123] utilisent une valeur de 20 GPa.

Ces valeurs sont largement inférieures à celle du module longitudinal du nanotube isolé. La discussion est alors faite sur la qualité de l'interface entre matrice et nanotubes [35]. Beaucoup de travaux portent effectivement sur les méthodes permettant d'améliorer cette interface, par fonctionnalisation chimique entre autres [124-125]. L'aspect tortueux des tubes est aussi un paramètre essentiel responsable d'un module effectif de renfort plus faible que le module longitudinal du nanotube.

Force est de constater que les études rapportées précédemment ne justifient pas encore le fort engouement suscité par les nanotubes de carbone dans la communauté des matériaux

nanocomposites. Bien que la démonstration de leurs propriétés intrinsèques hors du commun ne soit plus à faire, les nanotubes de carbone n'ont pas encore réellement fait leur preuve comme renfort mécanique dans les matrices polymères et ne se révèlent pas plus efficaces que d'autres charges plus classiques et moins coûteuses (noir de carbone, whiskers de cellulose...). Malgré les nombreuses études expérimentales récentes rapportant les propriétés de composites polymère/nanotubes de carbone, les paramètres régissant les propriétés de ce genre de systèmes ne sont, à l'heure actuelle, pas complètement identifiés [1].

II-3- Interface nanotubes /polymère :

Les composites polymère/nanotubes ont été l'objet de bon nombre d'articles indiquant la faiblesse de l'interface entre polymère et nanotubes. On revoit ici succinctement les éléments ayant trait à l'interface nanotubes/polymère. L'énergie de surface interfaciale peut être évaluée à l'aide de la formule suivante [11] [20]:

$$\gamma_{poly/NT} = \gamma_{poly} + \gamma_{NT} - 2\sqrt{\gamma_{poly}^d \gamma_{NT}^d} \quad (\text{II-1})$$

γ_{poly} est l'énergie de surface du polymère considéré

γ_{poly}^d et γ_{NT}^d sont les contributions à l'énergie de surface provenant des forces de dispersion (van der Waals) pour, respectivement, le polymère et le nanotube

Cette formule n'est valide que dans le cas où les deux surfaces s'attirent par le biais des forces de dispersion, par les forces de van der Waals. Etant donnée la perfection de la surface des nanotubes, il est fort probable qu'ils ne puissent interagir avec les polymères que par le biais des forces de dispersion [11] [20] [41]

Le travail de l'adhésion est

$$W_{poly/NT} = \gamma_{poly} + \gamma_{NT} - \gamma_{poly/NT} \quad (\text{II-2})$$

L'angle de contact θ_c d'une goutte de polymère (qui caractérise son aptitude à mouiller la surface) déposée sur un nanotube intervient dans la relation (due à Young) entre tensions de surface comme le montrent les références [11][20], voir figure(II-1)

$$\gamma_{NT} = \gamma_{poly/NT} + \gamma_{poly} \cos \theta_c \quad (\text{II-3})$$

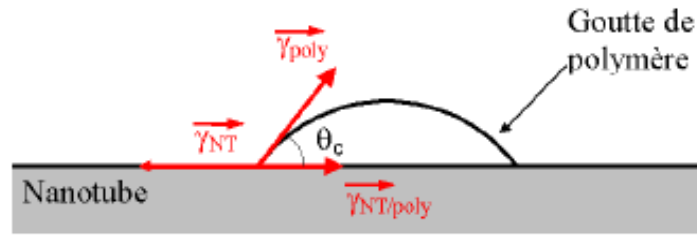


Figure -II-1: Angle de contact θ_c d'une goutte de polymère déposée sur un nanotube.

Le mouillage est bon si $\theta_c < 90^\circ$ et parfait si $\theta_c = 0^\circ$. En revanche, le mouillage est médiocre pour un angle $\theta_c > 90^\circ$ et nul si $\theta_c = 180^\circ$.

Le mouillage ainsi que la contrainte interfaciale sont directement liés à la qualité de l'interface et donc à l'énergie de surface interfaciale. Néanmoins, expérimentalement, il est plus commode de considérer les deux premières grandeurs.

Dans la littérature, on trouve des études aussi bien expérimentales que numériques de l'interface entre nanotubes et polymère [20].

Il a été observé expérimentalement que la plupart des solvants mouillent la surface des MWNT [60-37] et qu'il existe une valeur critique de la tension de surface, entre 100 et 200 mJ/m^2 , au-dessus de laquelle le liquide ne mouille plus les tubes.

L'expérience consiste à placer un amas de nanotubes dans une éprouvette puis de déposer le matériau par-dessus. L'ensemble est porté à la température de fusion du matériau [11]. Si le matériau forme une goutte sur la surface de l'amas de nanotubes alors il ne mouille pas. Autrement, le matériau mouille l'amas et l'échantillon est observé au MET de façon à vérifier qu'il y a bien mouillage effectif des tubes. Le même type d'expérience a été mené pour les SWNT et deux valeurs critiques apparaissent. Les liquides dont la tension de surface est inférieure à 60 mJ/m^2 mouillent la surface des tubes et ceux dont la tension de surface est supérieure à 150 mJ/m^2 ne mouillent pas la surface des tubes. Entre ces deux valeurs, un mouillage partiel est observé.

Une étude par mécanique moléculaire qui se résume au calcul de l'énergie d'interaction entre une molécule de résine époxyde Epon 862 et un nanotube monoparoi (25 kcal/mol soit $1,086 \text{ eV}$) ainsi qu'entre une molécule de durcisseur DEDTA et le même nanotube, conclut à une bonne adhésion possible. Néanmoins, on peut difficilement extrapoler un tel résultat (restreint à une molécule) à l'interaction entre un nanotube et une longue chaîne de polymère. Dans cette étude, l'effet de l'encombrement stérique ainsi que la conformation de la chaîne n'est pas introduite et ne peuvent être déduits simplement.

La contrainte interfaciale a été calculée par mécanique moléculaire pour les systèmes

✓ SWNT/polystyrène (entre 160 MPa [126] et 186 MPa [35])

✓ SWNT/époxyde (138 MPa) [35]

Elle a aussi été mesurée expérimentalement pour les systèmes

✓ nanotube / époxyde (35-379 MPa) [38]

✓ MWNT/polyéthylène -butène (10-90 MPa) [127]

Ces expériences de détachement de nanotubes d'une matrice polymère sont réalisées par AFM (microscope à force atomique) soit par déplacement latéral de la pointe dans la zone où un tube enjambe un pore (un tube libre fixé à ses extrémités par la matrice) soit par déplacement vertical d'un tube colle à la pointe AFM et dont l'autre extrémité est plongée dans la matrice [127]. Quelques ordres de grandeur sont donnés ici pour fixer les idées :

✓ une interface uniquement par van der Waals < 5 MPa

✓ une faible interface fibre de verre- polypropylène 5 MPa

✓ une bonne interface fibre de carbone- époxyde 50 - 80MPa

Le renforcement d'une matrice époxyde par les nanotubes a fait l'objet de nombreux travaux. Les résultats obtenus sont dispersés et dépendent du type de nanotubes utilisés, de la méthode de dispersion (bain à ultra-sons avec un solvant ou un surfactant), de la présence ou non de groupes fonctionnels sur la surface des tubes, de la méthode de caractérisation mécanique (analyse mécanique dynamique ou essai classique de traction). Les méthodes de dispersion agressives (ultra- sons de forte puissance, éventuellement bain acide) ont tendance à réduire la longueur des tubes, cependant, la greffe de groupes fonctionnels sur la surface permet le transfert de contrainte de la matrice vers les tubes de longueur faible. Le tableau suivant résume les résultats de ces travaux.

Auteurs Année Références	Matériaux	Type de NTs Diamètre et longueur (moyenne)	Température (°C)	Module (MPa)	Module prédit par LDM (GPa)
F. H. Gojny and K. Schulte, 2004 [128]	époxyde époxyde+ 0.5 % MWNTs époxyde+0.75% MWNTs	MWNTs CVD 15nm ,50 μ m	60	1605 2506 2919	1810 1760
J. M. Park et al 2004 [133]	époxyde époxyde +0.5 % vol de MWNTs époxyde + 2.5% vol de MWNTs	MWNTs CVD 20nm, 10-50 μ m	ambiante	296 380 658	86 92

F. H. Gojny et al 2004 [129]	époxyde époxyde+ 0.1 % DWNTs époxyde+0.1% DWNTs-R NH ₂ époxyde + 1 % DWNTs-R NH ₂	DWNTs CVD 2.8 nm	ambiante	3285 3352 3503 3513	650 2057 2171
J. Zhu, H. Peng, F et al 2004 [130]	époxyde époxyde+ 1 % SWNTs époxyde+1% SWNTs-R- NH ₂ époxyde + 4 % SWNTs-R- NH ₂	SWNTs Hipco 1-1.4 nm 100nm- qqqs μ m	ambiante	2026 2123 2650 3400	73 415 902
Y. H. Liao, O. Marietta-Tondin 2004 [131]	époxyde époxyde+ 0.5 % SWNTs époxyde+0.5% SWNTs (dispersées par US +acétone)	SWNT 2nm	ambiante	1491 1979 2249	652 1008
J. Gou, et al 2004 [132]	époxyde époxyde + 25.1 % SWNTs époxyde + 28.5% SWNTs époxyde + 31.5 % SWNTs	SWNTs Hipco Diamètre faisceau 60-130 nm	30C°	2553 7325 8031 8673	129 129 129

Tableau II-1- : Résultats de la littérature concernant le renforcement de la matrice époxyde par des nanotubes.

II-4- Origine des interactions de van der Waals

II-4-1- Interaction électrostatique

L'énergie potentielle de deux particules de charges Q_1 et Q_2 distantes de d est donner par :

$$U = \frac{Q_1 Q_2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r d} \quad (\text{II-4})$$

Avec
$$\epsilon_0 = \frac{1}{c\mu_0} = 8.8542 \times 10^{-12} \text{ F.m}^{-1} \quad (\text{II-5})$$

ϵ_0 est la permittivité du vide, μ_0 la perméabilité du vide

ϵ_r est la constante diélectrique relative (égale à 1 pour le vide et 80 pour l'eau à 20 ° C)

L'énergie potentielle entre un dipôle de moment dipolaire μ et une charge Q , distants de d est :

$$U = \frac{Q\mu \cos \theta}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r^2} \quad (\text{II-6})$$

L'énergie potentielle entre deux dipôles de moment dipolaire μ_1 et μ_2 , distants de d et en rotation libre autour de leur barycentre [20] est :

$$U = \frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{3(4\pi\epsilon_0\epsilon_r)^2 r^6} \quad (\text{II-7})$$

L'interaction entre dipôles distants de d varie en $\frac{1}{r^6}$. Dans le cas des molécules, il existe trois types d'interaction entre dipôles, toutes variant en $\frac{1}{r^6}$, les deux premières étant négligeables devant la dernière. Les deux premières n'interviennent que dans le cas où l'une des molécules au moins à un dipôle permanent tandis que la dernière est toujours présente et a une origine quantique.

L'interaction entre dipôles permanents est aussi appelée interaction de Keesom [64]. Un dipôle permanent produit un champ électrique dans son environnement proche qui a pour effet d'aligner tout dipôle suffisamment proche de lui. L'agitation moléculaire s'oppose à cet effet.

L'interaction dipôle permanent- dipôle induit est aussi appelée interaction de Debye [65]. Le champ électrique créé par un dipôle peut modifier la configuration d'un ensemble de charges globalement neutre et en faire un dipôle [20].

L'interaction dipôle induit- dipôle induit est aussi appelée interaction de London [66].

Le mouvement des électrons engendre une distorsion du nuage électronique et donc un déséquilibre des charges électriques à l'origine de l'existence de dipôles instantanés.

Pour les distances supérieures à 500 \AA , des effets de retard [67] apparaissent et le potentiel varie alors en $\frac{1}{r^7}$. Verwey et Overbeek ont développé une théorie où l'attraction entre particules colloïdales est uniquement due aux forces de van der Waals et la répulsion par l'interaction de double couches électriques [2] [4]. Ils ont observé que leur théorie n'est plus en accord avec l'expérience lorsque les particules de la suspension qu'ils utilisent sont très grandes, à moins de considérer que la force attractive varie en $\frac{1}{r^7}$ et non en $\frac{1}{r^6}$ (r est la distance entre atomes) [20].

Overbeek propose l'explication suivante : des effets de retard vont apparaître lorsque la distance entre particules est comparable à la longueur d'onde des atomes λ . La correction à apporter pour prendre en compte ces effets de retard a été calculée, dans le cadre de l'électrodynamique quantique, par Casimir et Polder [67]. Ce facteur correctif est égal à 1 aux faibles distances $r \ll \lambda$, et est proportionnel à $\frac{1}{r}$ quand $r > \lambda$. Ainsi, lorsque $r > 500 \text{ \AA}$, le potentiel

d'interaction varie en $\frac{1}{r^7}$. Lorsque le temps de propagation du champ électrique créé par l'un des dipôles induits transitoires est du même ordre que la période de fluctuations des dipôles, la polarisation du dipôle est retardée [36] [40].

II-4-2- Définition et généralités sur les forces de van der Waals :

Les forces de van der Waals sont essentiellement dues aux interactions entre dipôles induits des molécules. Les molécules non polaires (qui n'ont pas de moment dipolaire permanent) possèdent un moment dipolaire instantané qui résulte de la position relative des électrons par rapport au noyau à chaque instant. Le dipôle instantané crée un champ dipolaire électrique qui polarise les molécules voisines [20]. Ceci induit un moment dipolaire sur les molécules voisines. L'interaction entre ces deux dipôles est appelée interaction de van der Waals, elle est attractive.

Soient deux molécules i et j de polarisabilité α_i et α_j (de potentiel d'ionisation I_1 et I_2 , l'énergie d'interaction entre ces deux molécules distantes de r [20-40] est

$$U_{ij} = -\frac{C}{r^6} \quad (\text{II-8})$$

Avec C une constante

$$C = U_0 \alpha_i \alpha_j > 0 \text{ et } (U_0 = \frac{3I_1 I_2}{2(I_1 + I_2)}) \quad (\text{II-9})$$

II-5- Méthodes simplifiées du calcul de l'interaction de van der Waals entre corps

II-5-1- Approche discrète ou atomique

Le potentiel de Lennard- Jones est couramment utilisé dans les simulations pour le calcul des énergies de van der Waals, car il décrit de façon satisfaisante les interactions de van der Waals entre atomes ainsi que la répulsion à courte distance due au recouvrement des nuages (principe de Pauli) [13], moyennant un bon paramétrage (d'autres potentiels existent comme par exemple le potentiel de Morse qui a une forme exponentielle). On peut ainsi calculer numériquement l'énergie d'interaction entre différents ensembles d'atomes dans différentes configurations. L'hypothèse de Born Oppenheimer permet de calculer les interactions de van der Waals de manière découplée des interactions intramoléculaires à l'aide de ce type de potentiel [20-42]. Il s'agit de considérer que les noyaux des atomes sont fixes et que l'interaction provient du mouvement des électrons. C'est une approximation acceptable dans la mesure où la vitesse des électrons est très grande devant celle des noyaux [42].

II-5-2- Approximation continue ou moléculaire

L'énergie d'interaction de van der Waals entre deux atomes a été décrite plus haut par la fonction $-\frac{C}{r^6}$, qui est en fait un potentiel de paires. En ajoutant l'hypothèse d'additivité (la présence d'atomes voisins n'a aucune influence sur l'interaction entre deux atomes) et en négligeant les effets de retard, Hamaker [68] a calculé l'interaction entre deux particules sphériques et entre deux milieux semi- infinis. L'approximation consiste à considérer des surfaces et des volumes ayant une densité atomique donnée et à remplacer la somme des interactions entre paires d'atomes par une intégrale.

L'énergie d'interaction de van der Waals entre deux solides de volumes et de densités atomiques respectives V_1, V_2 et ρ_1, ρ_2 est [20] :

$$U = \int_{V_1} \int_{V_2} \frac{C}{r^6} \rho_1 \rho_2 dV_1 dV_2 \quad (\text{II-10})$$

II-5-3- Calcul numérique des interactions de van der Waals :

Pour un milieu moléculaire solide, l'énergie de cohésion entre atomes est décrite par un potentiel empirique dit potentiel de Lennard- Jones, qui est la classe la plus simple de potentiels raisonnablement réalistes. Ce potentiel est la somme de termes d'interactions dipolaires attractives et de répulsions entre les noyaux ioniques à courte distance [1-40]. Il se met sous la forme [43]:

$$U(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (\text{II-11})$$

Cette équation nous donne donc l'énergie potentielle entre deux atomes, où r est la distance qui les sépare. Le terme ε est dit paramètre d'énergie de Lennard-Jones, il est constant pour un type d'atomes donné, et décrit la profondeur du puits d'énergie à son minimum (0,01eV). Le terme σ qui est aussi une constante, représente la distance entre deux atomes à laquelle les forces attractives et répulsives sont égales. La figure II-2 donne l'allure du potentiel Lennard Jones

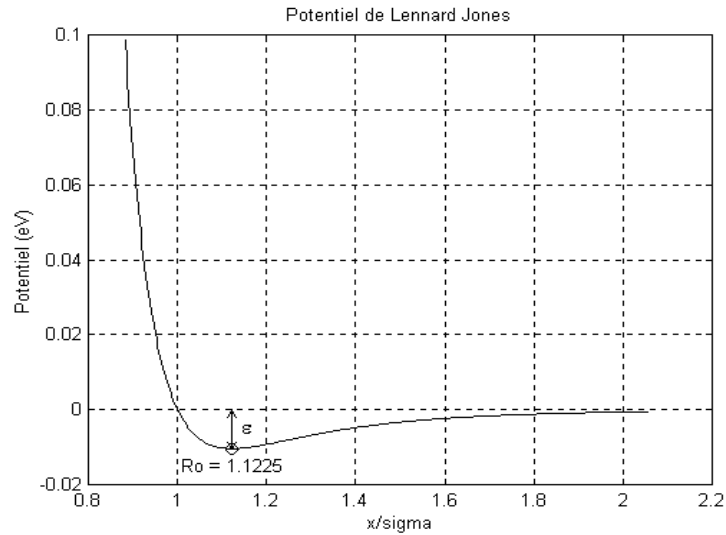


Figure -II-2- Potentiel de Lennard Jones

La figure montre donc qu'il existe des distances où le potentiel est négatif, nous avons alors affaire à des états liés. Le minimum se situant en R_0 qui se trouve donc être une position d'équilibre pour les atomes. Le potentiel décroît avant ce minimum à cause de la répulsion entre les cortèges électroniques puis augmente asymptotiquement vers zéro ce qui est dû aux attractions de type van der Waals, ioniques et autres entre les atomes [20][40][43].

Lorsque l'on s'intéresse à plusieurs plans graphitiques ou à plusieurs tubes, il est plus commode de disposer d'une relation permettant d'exprimer l'énergie d'interaction en fonction des dimensions de ces objets (surface, longueur, diamètre ...). Différents auteurs ont proposé des formules permettant le calcul de l'énergie entre un tube et un substrat [70-71], entre les parois d'un tube [69], entre deux tubes. Le tableau II-2 suivant regroupe quelques résultats de calcul que l'on trouve dans la littérature :

Année Auteurs Références	Méthodes	Caractéristiques des nanotubes	Résultats
1994 Charlier et al [135]	DFT	Graphite	$\Delta E_{AA \rightarrow AB} = 12 meV / atome$
1998 Hertel et al [136]	MM Potentiel MM3	Nanotube	Energie d'interaction entre un nanotube et le substrat sur lequel est déposé (dépend peu du substrat) $E_B = (-0.053 + 0.086\sqrt{d}) eV / \text{\AA}$

1993 Charlier et al [134]	DFT-LDA	DWNT (10,10), (20,20) $1 \leq D \leq 1.5$ nm	Formation du DWNT gain énergétique 48 meV/atome $\Delta E_{empilement} = 0.015 meV / atome$ $\Delta E_{translation} = 0.23 meV / atome$ $\Delta E_{rotation} = 0.52 meV / atome$
2000 Cumings et al [137]	MET	MWNTs $D \approx 10$ nm	(énergie d'interaction en (joules) entre parois d'un MWNT $U = -16 C x, C$ circonférence active, x longueur de contact (en mètre))
2000 Kolmogorv et al [138]	Potentiel interatomique interparois	DWNTs	La barrière d'énergie de glissement entre parois est faible (< 40 meV) Sauf dans le cas de parois commensurables, l'énergie augmente avec le nombre d'atomes ($\approx 30 meV / A$), potentiel interparois $V(r_{ij}) = \left(\frac{r_{ij}}{d}\right)^{-6} + \exp^{-\lambda_1(r_{ij}-r_0)}$ $+ \exp^{-\lambda_2(z_{ij}-z_0)} \exp^{-(\rho_{ij}/\delta)^2}$ $\sum C_{2n} \left(\frac{\rho_{ij}}{\delta}\right)^{2n}$

Tableau-II-2- : Résultats de la littérature sur les interactions de van der Waals dans les systèmes graphitiques [20]

II- 6- Calcul numérique des potentiels interatomiques par dynamique moléculaire :

II-6-1- Pourquoi la dynamique moléculaire?

Les potentiels interatomiques utilisés dans la dynamique moléculaire souffrent souvent de la façon très approchée et indirecte dont les électrons sont traités. A priori, l'effet des électrons est caché dans les paramètres du potentiel, qui doivent être déterminés par ajustement. En général, cet ajustement se fait sur des données expérimentales, qui ne sont pas toujours facilement accessibles, ou par des résultats de calculs " ab-initio" [44].

Le choix entre la méthode Monte- Carlo (M.C) ou la méthode de Dynamique Moléculaire (D.M) se fait en considérant l'efficacité relative de ces deux techniques en fonction du problème à traiter. Pour l'obtention des propriétés statiques d'équilibre des systèmes (quasi-)ergodiques, les deux méthodes sont équivalentes, car dans ce cas les moyennes temporelles et les moyennes d'ensemble fournissent les mêmes résultats. Il est alors préférable de choisir l'approche DM puisqu'elle fournit le mouvement des particules. En outre, elle permet d'atteindre les propriétés

dynamiques et de transport qui sont inaccessibles par la technique MC. Le mouvement détaillé des atomes peut être analysé et conduire notamment à la connaissance des mécanismes précis des phénomènes physiques.

D'autre part, la DM offre un échantillonnage plus efficace de l'espace des configurations quand il s'agit de traiter des transitions de phases structurales ou des changements conformatinels de grandes molécules. Dans ce cas, le chemin à parcourir d'une région de l'espace des phases à une autre requiert un réarrangement collectif des coordonnées de nombreuses particules. La DM permet alors de trouver des chemins plus directs que ceux générés par des mouvements aléatoires non corrélés et de ce fait efficaces.

Par contre, la méthode MC est plus facile à appliquer, et surtout plus intéressante, dans le cas d'une énergie potentielle mathématiquement compliquée, puisqu'on peut s'affranchir d'une évaluation explicite des forces, difficile mais indispensable à la DM. Par ailleurs, une situation ou la nature non réelle des mouvements MC peut être exploitée est celle des mélanges , notamment quand l'inter diffusion des espèces est trop lente pour être observée à l'échelle de temps de la DM [44] .

II-7 - Résultats numériques des propriétés mécaniques des nanotubes de carbone:

Les premiers résultats concernant les propriétés mécaniques des nanotubes ont été obtenus par simulation. De nombreuses études numériques ont été menées. Nous allons donner dans ce paragraphe une présentation sommaire des méthodes de simulations atomiques. Différentes techniques de simulation numérique existent pour l'échelle atomique [72] :

- ✓ DM (dynamique moléculaire)
- ✓ MM (mécanique moléculaire)
- ✓ ab- initio DFT (théorie de la fonctionnelle de densité)

Les deux éléments d'une simulation numérique sont le modèle énergétique et la méthode de simulation. Chacun de ces éléments peut être choisi parmi les nombreux schémas développés.

Les modèles énergétiques peuvent être classés, par ordre décroissant de précision (donc ordre décroissant de temps de calcul et croissant de nombre d'atomes gérables et de la durée simulée) comme suit [20]:

- ✓ ab-initio (ou premiers principes) (1000 atomes)
- ✓ liaisons fortes (10^3 - 10^4 atomes)
- ✓ potentiels interatomiques (plus de 10^5 atomes)

Les simulations ab-initio apportent la meilleure précision (quelques %) possible en terme de simulation atomique et ne font intervenir aucun paramètre ajustable. Elles consistent à

résoudre l'équation de Schrödinger [20][42], la structure électronique des atomes est donc prise en compte (noyau+nuage électronique). Il existe deux écoles :

- trouver une solution approchée de l'équation exacte de Schrödinger, c'est la méthode adoptée par les chimistes (Hartree - Fock), tous les électrons sont pris en compte [53].
- trouver une solution exacte d'une approximation de l'équation de Schrödinger, il s'agit de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT).

La mécanique moléculaire (ou optimisation de géométrie) consiste à déterminer la configuration d'équilibre d'un ensemble d'atomes. A partir d'une configuration donnée, le minimum d'énergie est recherché par des méthodes de type Newton ou gradient conjugué. Généralement, la mécanique moléculaire fait référence à l'optimisation de géométrie d'un système d'atomes (les électrons ne sont pas pris en compte et les atomes sont des sphères dures reliées entre elles par des ressorts) interagissant avec un potentiel interatomique constitué des termes d'élongation, de flexion et de torsion. Les interactions à longue portée sont modélisées en ajoutant le potentiel de Lennard- Jones [14] [20] [42].

La dynamique moléculaire permet d'étudier un phénomène dans le temps et consiste en la résolution des équations du mouvement de Newton pour l'ensemble des atomes moyennant l'utilisation du potentiel adéquat (le potentiel de Brenner - Tersoff a été spécialement développé pour les nanotubes, c'est le plus couramment utilisé) [49][79]. L'algorithme de Verlet est largement utilisé pour le calcul [43].

La méthode de Monte-Carlo consiste à explorer l'ensemble des configurations possibles d'un système en effectuant des tirages aléatoires. Elle permet de simuler des temps beaucoup plus longs (la DM est limitée à la nanoseconde) et d'étudier des phénomènes tels que la croissance des nanotubes [14] [20].

Les figure (II-3) suivante montre la différence entre la mécanique quantique (DFT), la dynamique moléculaire et la méthode Monte Carlo.

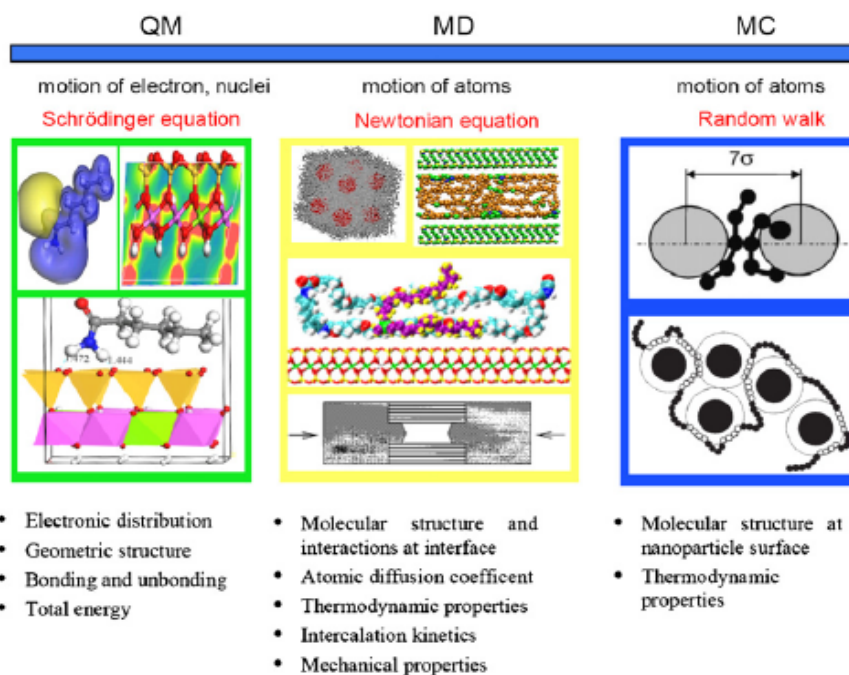


Figure II-3: Schéma illustrant le concept de modélisation à partir de différents outils informatiques

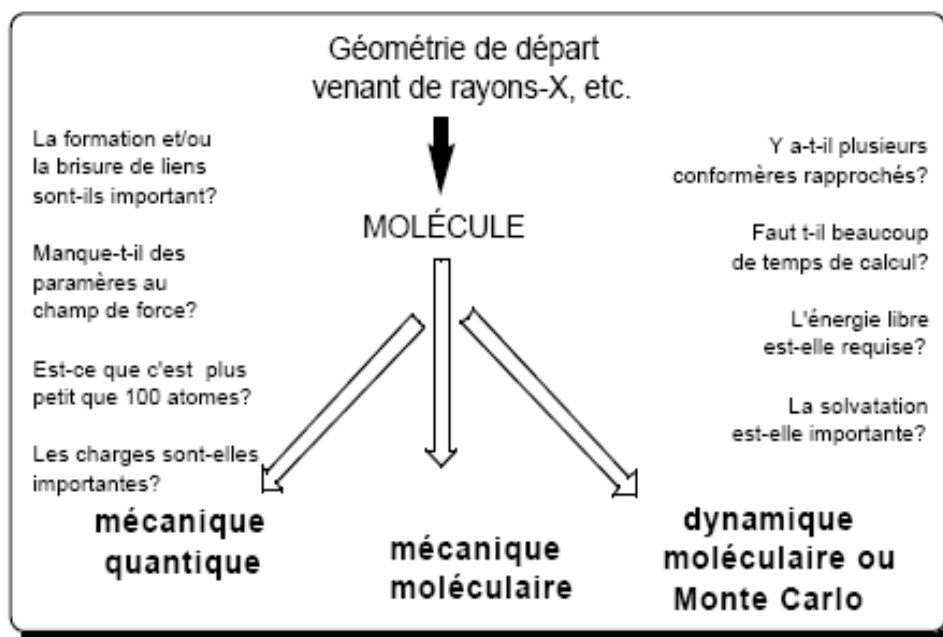


Figure II-4: Diagramme pour choisir la bonne méthode de modélisation moléculaire

Une molécule de départ est essentielle et peut venir de plusieurs sources. Normalement, la mécanique moléculaire est une bonne approche à la modélisation. Cependant, si les réponses aux questions de gauche sont OUI, alors la mécanique quantique est recommandée. Si les réponses aux questions de droite sont OUI, alors une simulation moléculaire utilisant un champ de force empirique serait plus appropriée [157].

Les résultats numériques issus de la littérature concernant les propriétés mécaniques des nanotubes sont résumés dans le tableau II-3.

DM = dynamique moléculaire, LF = liaisons fortes, MM = mécanique moléculaire, DFT = théorie de la fonctionnelle de densité,@(CNT entre CNT)			
Année Auteurs Référence	Méthode utilisée Potentiel Essai mécanique	Caractéristiques des nanotubes	Module d'Young (TPa,GPa) Résistance σ_r Déformation à rupture ε_r
1996 [139] Lijima et al	DM Potentiel Tersoff- Brenner Flexion	SWNT $1 < D < 1.5$ nm	Courbure critique (rad/ A) $C_d = \frac{1.49}{D^2} \left[1 + \frac{9.89}{d^5} \cdot 10^3 \cos(6h) \right]$ Diamètre (D (A), hélicité $h \in [0, \frac{\pi}{6}]$, Zigzag $h = 0$, chaise $h = \frac{\pi}{6}$)
1996 [140] Yakobson BI et al	DM Tersoff-Brenner	SWNT $D = 0.6$ nm	$E = 5.5$ TPa
1997 [141] Yakobson et al	DM Potentiel Tersoff-Brenner Traction	SWNTs (7.7) (11.3) (13.3) $D = 1$ nm $L = 5$ nm	$\varepsilon_r = 42\%(300K), 34\%(600\%), 25\%(1200K)$ ε_r augmente avec $\frac{d\varepsilon}{dt}$ et diminue quand T augmente et indépendant de l'hélicité ($\frac{d\varepsilon}{dt}$ varie de 0.2 à 2 ns ⁻¹ , 0.2 ns ⁻¹ soit 1 m.s ⁻¹ pour un nanotube de 5 nm de longueur
1997 [76-142] Lu	Potentiel Modèle empirique	SWNTs(n,n) ($5 \leq n \leq 200$) $0.68 \leq D \leq 27.12$ nm MWNTs (n,n) $0.68 \leq D_{\text{exterieur}} \leq$ 10 nm $1 \leq$ nombre de couche ≤ 15	$E \approx 0.97$ Tpa Indépendant du diamètre, de l'hélicité, du nombre de couches
1998 [143-144] Cornwell et al	DM Potentiel Tersoff-Brenner Compression, Tracti on	SWNTs (n,n) ($4 < n < 32$) $10 < D < 20$ °A	$400 < E < 800$ Gpa $E = \frac{4296(Gpa \cdot A)}{r(A)} + 8.24(Gpa)$ $10.5 \leq \sigma_{\text{flambage}} \leq 35.8$ Gpa
1998 [140] Hernandez E et al	Non-orthogonal tight-binding	SWNTs $D = 0.34$ nm	$E = 1.2$ TPa

1999 [22] Goze et al	DFT LF	SWNTs (n,0), (n,n) n= (5.....20) 0.8 < D < 2nm	$\bar{E} = -\frac{1}{V_0} \frac{d^2 E}{d^2 \varepsilon} = 1.2 Tpa$ $\bar{E}_s = -\frac{1}{S_0} \frac{d^2 E}{d^2 \varepsilon} = 0.41 Tpa .nm$ $\bar{E}_s \text{ croît légèrement avec D}$
1999 [23] Cagin et al	DM +MM	SWNTs (n,n) (n,0) (2n,n) Et faisceau de SWNTs (paramètre de maille α)	$E(n, n) = 963 \text{ Gpa}$ $E(n, 0) = 911 \text{ Gpa}$ $E(n, 2n) = 935 \text{ Gpa}$ <p>D < 6nm → nanotube a section circulaire D > 6nm → effondrement, section aplatie</p> $E_{\text{faisceau}(10.10)} = 640 \text{ Gpa}$ <p>($a = 16.78 \text{ \AA}, \rho = 1.33 \text{ g.cm}^{-3}$)</p> $E_{\text{faisceau}(17.0)} = 648 \text{ Gpa}$ <p>($a = 16.52 \text{ \AA}, \rho = 1.34 \text{ g.cm}^{-3}$)</p> $E_{\text{faisceau}(12.6)} = 673 \text{ Gpa}$ <p>($a = 16.52 \text{ \AA}, \rho = 1.4 \text{ g.cm}^{-3}$)</p>
1999 [39] Srivastava et al	DM LF Compression	SWNT (8.0)	$E = 1.3 \text{ Tpa}$ $\varepsilon_{\text{flambage}} = 12 \%$ $\sigma_{\text{crique}} = 153 \text{ Gpa}$
2000 [56] Ozaki et al	DM LF Traction Compression	SWNTs (10.10), (12.8), (14.5), (16.2), (17.0) D = 6.7 °A L = 140 °A	$E_{\text{Zigzag}} = 988 \text{ Gpa}$ $E_{\text{armchair}} = 973 \text{ Gpa}$ $\varepsilon_{\text{flambage}} = 10 \%$ (300K) et 19%(0K) à 0 K, pour $\varepsilon = 15\%$, relation liénaire entre contrainte et angle d'hélicité (zigzag plus rigide en traction, chaise plus rigide en compression)
2000 [145] Prylutskyy	MM	SWNTs (10.0) D=0.78 nm (5.5) D=0.66nm	$E_{(10.0)} = 1.2 \text{ Tpa } \nu_{(10.0)} = 0.27$ $E_{(5.5)} = 1.1 \text{ Tpa } \nu_{(5.5)} = 0.28$
2000 [146] Maiti	DFT+MM	SWNTs (5.5) L= 4.8 nm	<p>Angle de flexion critique $\theta_c = 19^\circ$ (formation du 1^{er} pli) nanotube déformé par pointe AFM → formation liaison sp³</p>
2000 [147] Van lier et al	Ab initio Hartree- Fock 6- 31 G Distortion De qqs atomes	SWNT fermés (5.5) (9,0) (8.2) 1.25 ≤ L ≤ 9.85	$E_{(8.2)} = 1.03 \text{ Tpa}$ $E_{(5.5)} = 1.06 \text{ Tpa}$ $E_{(9.0)} = 1.14 \text{ Tpa}$

			$E_{\text{graphène}} < E_{\text{nanotube}}$
2000 [148] Xin et al	LF Repliement d'une couche graphène Flexion	SWNT (n, m) n= 6- 13 m = 0, 1, 2 ou n	$E = 5.1 \text{ Tpa}$ indépendant du rayon et de l'hélicité , épaisseur d'un SWNT = 0.74 \AA
2001 [149] Kudine et al	Ab initio DFT Traction	SWNT (4.4) D=0.54 nm (7.0) (0.54 nm) (7.7) (0.95nm) (12.0) (0.94nm)	$E_{(4.4)} = 2.54 \text{ Tpa}$ ($\frac{\partial^2 e}{\partial \varepsilon^2} = 56.4 \text{ eV}$) $E_{(7.0)} = 2.51 \text{ Tpa}$ (56.3 eV) $E_{(7.7)} = 1.45 \text{ Tpa}$ (56.5 eV) $E_{(12.0)} = 1.47 \text{ Tpa}$ (55.2 eV) $E_{\text{graphène}} = 1.4 \text{ Tpa}$ (57.3 eV) E déduit de la dérivée seconde de l'énergie de déformation par $E = \frac{1}{V_{at}} \frac{\partial^2 e}{\partial \varepsilon^2}$ avec $V_{at} = \frac{3\sqrt{3}a^2 D}{16}$ pour les nanotubes
2001 [150] Yao et al	DM Potentiel Brenner Traction	SWNT D= 1.204 nm L= 4.747 nm	$E = 3.62 \text{ Tpa}$ $\sigma_r = 9.6 \text{ Gpa}$
		DWNT	La paroi externe se rompt en premier
2002 [151] Belytschko et al	MM+ DM Potentiel Morse modifié Traction	SWNT $1.5 \leq D \leq 4.56 \text{ nm}$ L=4.24 nm	Rupture fragile $93.5 \leq \sigma_{\text{rupture}} \leq 112 \text{ Gpa}$ $15.8 \leq \varepsilon_{\text{rupture}} \leq 17.8 \%$ $\sigma_r(\text{zigzag}) < \sigma_r(\text{achirale}) < \sigma_r(\text{chaise})$ $\varepsilon_r(\text{zigzag}) < \varepsilon_r(\text{achirale}) < \varepsilon_r(\text{chaise})$
2003 [152] Dreli et al	DM LF Traction	SWNT (10.10) D= 1.35 nm	$E = 0.311 \text{ Tpa}$, $\sigma_{\text{rupture}} = 4.92 \text{ Gpa}$ $\varepsilon_{\text{rupture}} = 0.23$, limite élastique= 0.09 $\nu = 0.287$, fréquence de vibration radiale = $4.71 \cdot 10^3 \text{ GHZ}$
2004 [153] Liew et al	DM Potentie REBO Brenner Traction	SWNT (10.10) DWNT (5.5)@(10.10) MWNT (5.5)@(10.10)@(15.15) MWNT (5.5)@(10.10)@(15.15)@(20.20) L/D =4.5 (ou 9.1)	$E = 1.043(1.031) \text{ Tpa}$ $\sigma_r = 140.4(148.5) \text{ Gpa}$ $E_{(5.5)@(10.10)} = 1.161(1.175) \text{ Tpa}$ $\sigma_r = 162.4(168.4) \text{ Gpa}$ $E_{(5.5)@(10.10)@(15.15)} = 1.000(0.972) \text{ Tpa}$ $\sigma_r = 143.4(141.4) \text{ Gpa}$ $E_{(5.5)@(10.10)@(15.15)@(20.20)} = 0.932(0.872) \text{ Tpa}$ $\sigma_r = 138.2(132.7) \text{ Gpa}$

2005 [154] Wang et al	DM Potentiel Tersoff-Brenner Compression	SWNT $0.5 \leq D \leq 1.7$ nm $7 \leq L \leq 19$ nm	$1.25 \leq E \leq 1.48$ TPa $E \nearrow$ quand $D \searrow$ $E_{zigzag} > E_{chaise}$ $\varepsilon_{flambage} \nearrow$ quand $D \searrow$
1999 [41] SanchezPort al D et al	Ab initio DFT	MWNT SWNT rope: D= 0.34 nm	$E = 0.8$ TPa $E = 0.95$ TPa

Tableau –II-3- Résultats numériques issus de la littérature concernant les propriétés mécaniques des nanotubes [20]

Légende du tableau

D:diamètre de nanotube

L:longueur de nanotube

@: (CNT entre CNT)

a: paramètre de maille

r: Distance entre les atomes de nanotube

d: Distance entre les nanotubes

e: l'énergie de déformation

V_0 : Volume des nanotubes de carbones

S_0 : Section des nanotubes

On peut noter que les valeurs publiées sont assez disperses. Néanmoins, les calculs ab initio que l'on peut considérer comme une référence prédisent un module de l'ordre du TPa et l'augmentation du module quand le diamètre diminue.

Les simulations basées sur les potentiels empiriques ou semi-empiriques permettent d'étudier l'influence de paramètres tels que l'hélicité, le diamètre, le nombre de parois, la présence de défauts, etc... On peut déplorer l'absence d'évaluation de l'incertitude sur les calculs numériques par chaque auteur. Sans barres d'erreur, il est difficile de confronter les valeurs de module obtenues numériquement [20] aux valeurs expérimentales.

II-8 - Résultats numériques des propriétés mécaniques des nanocomposites:

Le tableau suivant représente quelques résultats numériques des propriétés mécaniques des nanocomposite

Année Auteurs Références	Essai mécanique	Caractéristiques des nanocomposites	Résultats		
[2006] Yue Han, James Elliott [45]	DM	CNT/PMMA composite	f_{CNT} (%)	E_{22} (GPa)	E_{11} (GPa)
			0.0	2.5	2.5
			12.0	2.9	94.6
			17.0	4.9	138.9
			28.0	5.5	224.2
[2006] Yue Han, James Elliott [45]	DM	CNT/ PmPV composite	f_{CNT} (%)	E_{22}	E_{11}
			0.0	2.1	2.1
			11.0	2.2	94.8
			14.0	2.3	120.2
			17.0	3.5	145.6
[2007] M. Griebel, J. Hamaekers [52]	DM	CNT/ PE	f_{CNT} (%)	E_{11} (E_x)	E_{22} (E_y)
			2.8	1.7422	0.8043
			6.5	25.435	0.9868
[2006] E. DUMOULIN [61]	Des essais en traction	CNT / PVA	E(GPa)	f_{CNT} (%)	
			0.625	5.0 ± 0.5	
			5.8 ± 0.6	1.25	
			2.5	6.3 ± 0.6	
			3.75	6.8 ± 0.6	
[2008] Ahmed Al- Ostaz ¹ [147]	DM	SWCNT- polyéthylène	$E_{11} = 92.18$ Gpa (longitudinal)		
			$E_{22} = 2.31$ Gpa (transversal)		
			f_{CNT} (%) = 13.414		

Tableau -II-4: Résultats numériques récents issus de la littérature concernant les propriétés mécaniques des nanocomposites (CNT – polymère)

Légende du tableau

DM = dynamique moléculaire,

LF = liaisons fortes,

MM = mécanique moléculaire,

DFT = théorie de la fonctionnelle de densité,

$f_{(CNT)}$ (%) : Fraction volumique de nanotube

(E_x) E_{11} (GPa) : Module d'Young longitudinal

(E_y) E_{22} (GPa) : Module d'Young transversal

Le tableau précédent présente quelques résultats de simulation par dynamique moléculaire et quelques résultats des essais de traction pour différentes nanocomposites.

Nous observons que le module d'Young augmente dans tous les cas par l'augmentation de la fraction volumique des nanotubes, les valeurs des modules d'Young sont près pour les calculs de dynamique moléculaire

Alors les simulations de dynamique moléculaire permettent d'étudier l'influence de paramètres tels que l'hélicité, le diamètre, la longueur et le type de matrice sur les propriétés mécanique des nanocomposites

II-9-Conclusion:

Nous présentons dans ce chapitre la différence entre quelques méthodes de simulation à partir des résultats numériques des propriétés mécaniques des nanotubes individuels et pour des différents nanocomposites.

Chapitre III

Modèle physique et dynamique moléculaire

Chapitre III

Modèle physique et dynamique moléculaire

III-1- Introduction :

La simulation ou l'expérimentation par ordinateur représente aujourd'hui un aspect supplémentaire à considérer parallèlement au côté théorique et expérimental des disciplines scientifiques.

L'importance de la modélisation dans la compréhension du comportement de la matière est illustrée par la figure III-1, la tentative à comprendre le comportement du matériel par l'observation par l'intermédiaire des expériences et des mesures précises. Des données observées sont plus tard employées pour le développement des modèles qui prévoient le comportement observé dans les conditions correspondantes.

Les modèles sont nécessaires pour développer la théorie. La théorie est alors employée pour comparer le comportement prévu dans les expériences par l'intermédiaire de la simulation. Cette comparaison fournit une boucle de réponse pour améliorer l'utilisation de la théorie et la modélisation des données.

Par conséquent, le développement d'une théorie réaliste pour décrire la structure et le comportement des matériaux dépend fortement de la modélisation précise et les techniques de simulation.

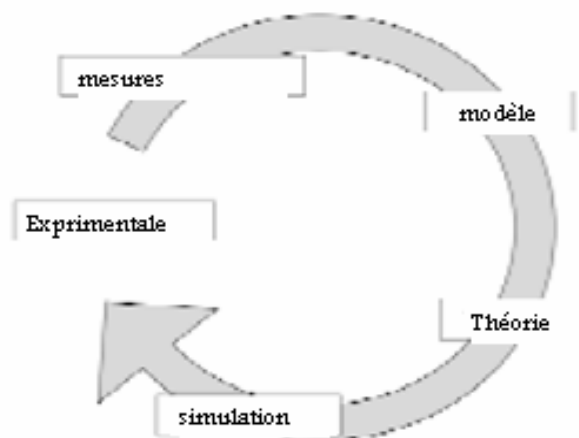


Figure III-1: Validation des données expérimentales par un modèle suivi d'une simulation

La modélisation et la simulation des nanocomposites peuvent jouer des rôles très importants dans ce développement et constituent une question de discussion significative dans la littérature. L'objectif de cette section est basé sur les méthodes informatiques pour dire les réponses mécaniques globales des composites polymères /nanotube de carbone [48].

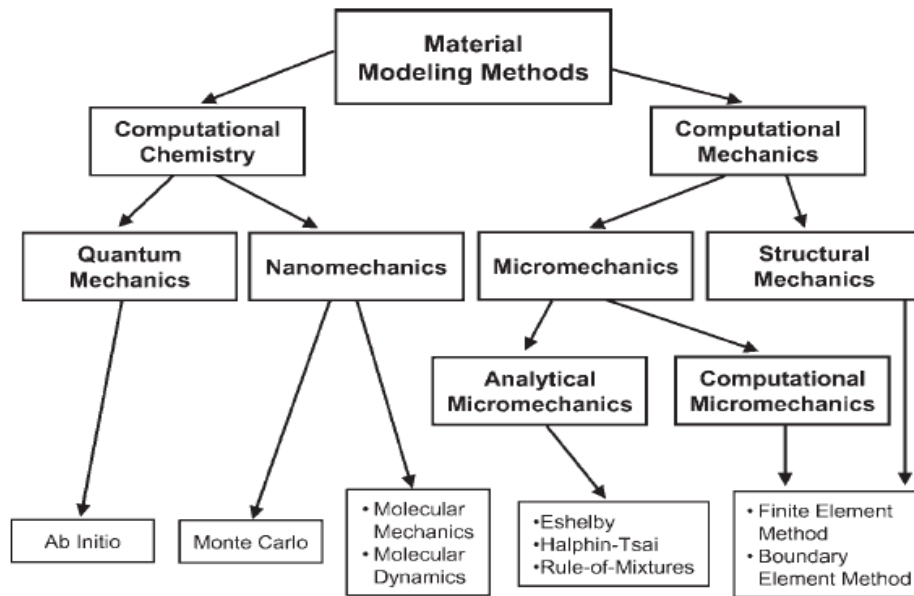


Figure III-2: Diagramme des techniques et méthodes de modélisation.

III-2- Modèle physique:

Les modèles constitutifs élastiques sont développés pour des composites de nanotubes/polyéthylène, avec et sans fonctionnalisation, pour prévoir l'effet de la fonctionnalisation sur la rigidité des propriétés mécaniques et élastiques. Nous utilisons les modèles d'équivalent –continuum (dynamique moléculaire) pour prédire les modules d'Young et les modules de cisaillement des systèmes composés de la matrice polyéthylène amorphe et cristallin, et des diverses longueurs de nanotube, fractions de volume, et orientations. Des résultats de ces analyses sont mesurés, et prévues des propriétés mécaniques élastiques des systèmes nanocomposites.

Le but du modèle moléculaire est d'établir la structure du système moléculaire équilibré. Des simulations de la dynamique moléculaire (DM) ont été donc employées pour déterminer les structures d'équilibre du composite nanotube et polymère. La figure (III-3) montre les différentes méthodes de modélisation des systèmes CNT/polymère et la figure (III-4) présente une modélisation de la structure atomique par la fonctionnalisation du composite polyéthylène/nanotube [8].

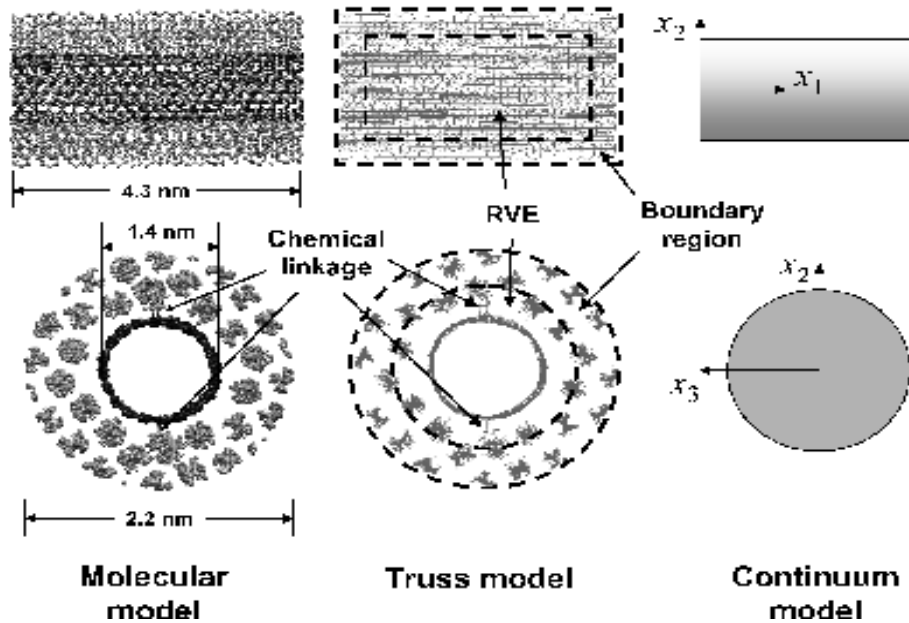


Figure III-3: Modélisation par équivalent continuum pour la fonctionnalisation d'un system.

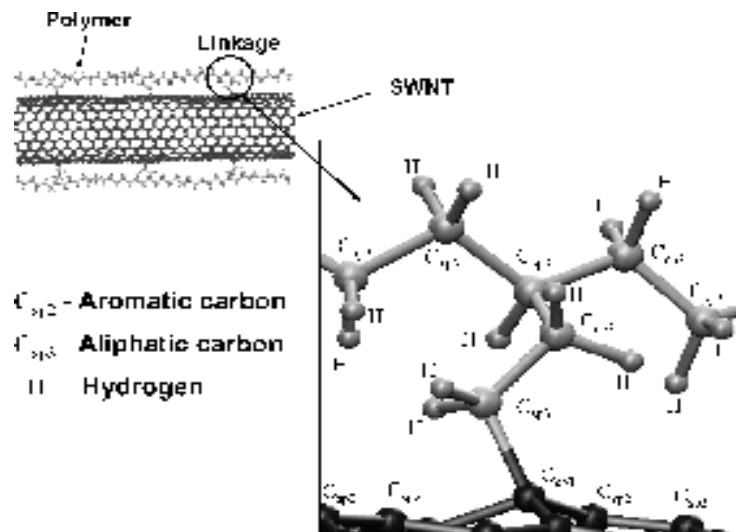


Figure III-4: Modélisation de la structure atomique par la fonctionnalisation du composite polyéthylène/nanotube

Les nanocomposites de nanotubes de carbone- polymère considérés dans ce travail contiennent des nanotubes de grande et de petites longueurs comme le montre la figure III-5. Les boîtes à tirets dans la figure renferment un élément de volume représentatif qui est simulé par la dynamique moléculaire [51]. Dans chaque composé, les nanotubes sont suffisamment séparés par le polymère pour empêcher les interactions CNT-CNT. Le composite de nanotube dans la figure III-5 contient des nanotubes zigzag (10.0) périodiquement repliés qui traversent la longueur de la cellule de simulation.[21]. Dans notre modèle le nanotube est enfoncé dans une

matrice amorphe de polyéthylène (PE), représenté par des unités $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$. Spécifiquement, la matrice de polyéthylène contient six chaînes de 25 monomères CH_2- .

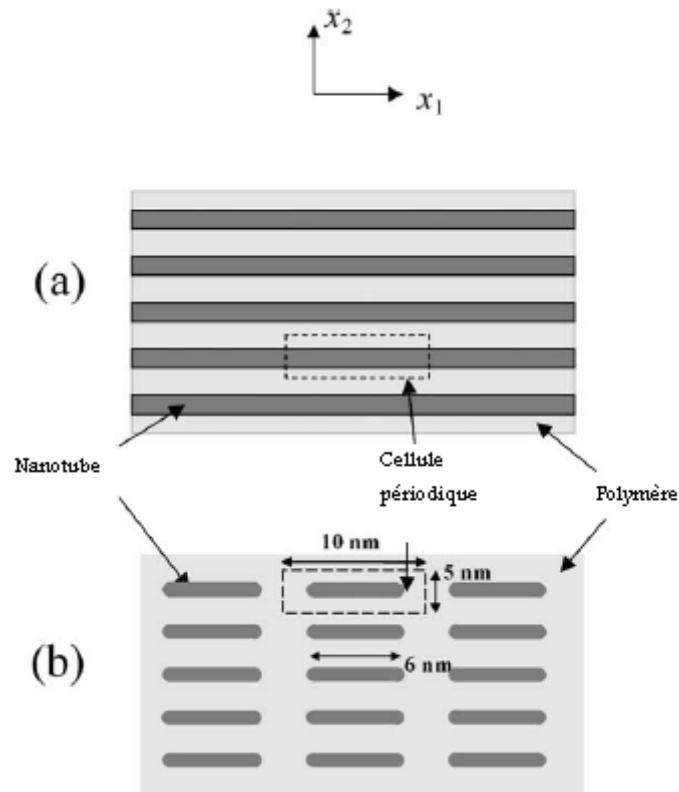


Figure III-5- Schémas de nanocomposites polymère nanotubes de carbone
a- des nanotubes de grande longueur
b- des nanotubes de petite longueur

La figure III-6 représente l'application d'une contrainte sur la cellule de simulation pour les différentes directions (x et y). La réponse mécanique des composites de nanotubes-polymère soumis au chargement mécanique est fournie par des courbes de contrainte- déformation. Dans le travail actuel, on présente des courbes de contrainte- déformation du composite polyéthylène-CNT qui sont obtenues par des simulations de dynamique moléculaire. L'effet de l'anisotropie des composites une fois soumis à différentes conditions de charge, et l'effet de la longueur des nanotubes en examinant deux configurations différentes. La première cellule contient des nanotubes de grandes longueurs et la deuxième cellule avec des nanotubes de petites longueurs.

L'application de la contrainte se fait en augmentant uniformément les dimensions de la cellule de simulation dans la direction de la déformation et prendre les nouvelles coordonnées des atomes pour entrer dans les nouvelles dimensions. Après cette première déformation, la simulation continue et les atomes ont été permis d'équilibrer dans les nouvelles dimensions de

cellules de DM. La figure III-7 montre le changement de la cellule de simulation dans les deux directions de déformation (longitudinale et transversale) [51].

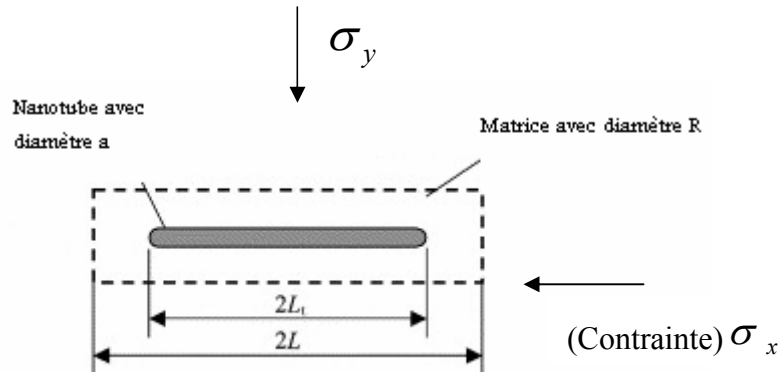


Figure III- 6- Modèle (cellule VER) de nanocomposite .

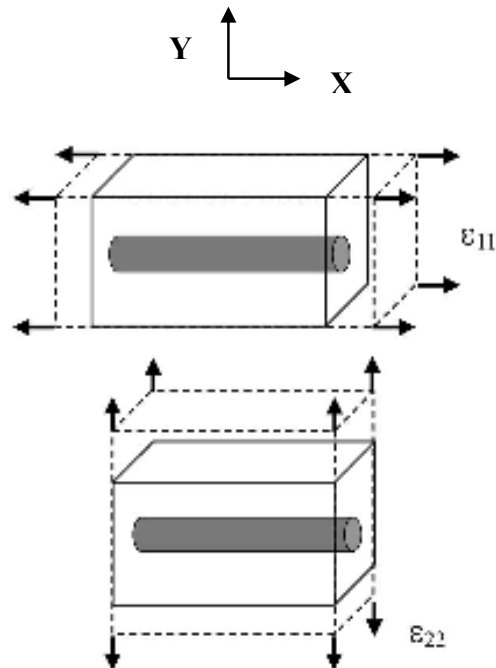


Figure III-7- Représentation de la déformation des nanocomposites dans les deux directions (longitudinale ϵ_{22} et transversale ϵ_{11})

III-3-Mécanique et dynamique Moléculaire :

III-3-1- Introduction :

Pendant longtemps, seule la dynamique moléculaire classique était accessible. En effet, l'étude dynamique d'un système d'ions et d'électrons en interaction était impossible par des méthodes de chimie quantique [34], car il n'était pas envisageable de calculer les forces s'exerçant sur les ions même avec les calculateurs les plus puissants. On était alors obligé de passer par des méthodes très lourdes de dérivation de potentiels empiriques [31]. En dynamique

moléculaire classique, les forces interatomiques dérivent d'un potentiel analytique dont on choisit la forme sur la base de considérations physiques. Par exemple, pour des interactions intermoléculaires on utilisera des potentiels de type Lennard -Jones et pour des interactions intramoléculaires des potentiels de type harmonique [51-52].

Dans une simulation de dynamique moléculaire, on représente le cristal infini par une cellule de même symétrie que le cristal, assortie de conditions aux limites périodiques et on étudie les mouvements individuels des particules contenues dans la cellule en intégrant les équations de Newton [49].

La dynamique moléculaire classique a connu de nombreux développements comme par exemple, celui proposé en 1980 par Parrinello et Rahman [50]. Ils ont écrit un lagrangien qui autorise un changement de symétrie de la cellule et permet donc d'étudier les transitions de phase solide- solide. La forme de la boîte peut alors être traitée selon les contraintes exercées sur elle.

Si cette approche de dynamique moléculaire classique a connu et connaît encore de nombreux succès, elle possède aussi des limites. En effet, le pouvoir prédictif de tels potentiels effectifs est limité si on les utilise dans des domaines thermodynamiques où les conditions physiques sont très éloignées de celles des données sur lesquelles a été ajusté le potentiel [34].

Il existe maintenant une dynamique sous une forme *ab initio* qui couple les dynamiques moléculaires Car-Parrinello et Parrinello-Rahman et qui permet d'étudier les transitions de phase solide-solide à pression constante. Dans notre travail nous utilisons la dynamique moléculaire classique.

Dans ce qui suit, nous faisons trois approximations importantes [42] :

- ✓ les vitesses des particules sont faibles par rapport à la vitesse de la lumière (basse énergie)
- ✓ le mouvement des électrons est beaucoup plus rapide que celui des noyaux (approximation de Born- Oppenheimer) [53];
- ✓ le mouvement des atomes peut être décrit par la mécanique classique.

Notre modèle utilise une représentation de la molécule en boules et ressorts, où les atomes sont représentés par les boules, ayant un rayon, une masse et une charge atomique, et les liaisons par les ressorts. Le jeu de boules et de ressorts qu'on utilise est caractérisé par un champ de force. Les interactions physiques entre les atomes (boules) telles que la répulsion stérique, les liaisons hydrogène...etc. sont prises en compte et introduites dans l'équation de l'énergie potentielle. Du point de vue thermodynamique, cette énergie est une fonction d'état [43].

A partir du modèle physique défini par les paramètres d'énergies du champ de force et la représentation de l'énergie potentielle choisie, nous avons utilisé les lois de Newton pour propager les molécules dans l'espace des phases, défini par les vecteurs position des atomes et les vecteurs associés aux quantités de mouvement [42-54].

III-3-2- Degrés de liberté, fonction d'interaction et équations de mouvement :

Dans le cadre de ce travail, nous nous intéressons uniquement aux degrés de libertés de position des coordonnées cartésiennes des atomes. Dans les simulations classiques, l'hamiltonnien du système moléculaire prend la forme suivante: [42] [48]

$$H(p, r, m, s) = K(p, m) + v(r, s) \quad (\text{III-1})$$

Le premier terme représente d'énergie cinétique

$$K(p, m) = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m_i} = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_i v_i^2 \quad (\text{III-2})$$

Ce terme dépend uniquement des masses atomiques m et est indépendant des coordonnées r de la particule.

Le deuxième terme correspond à l'énergie potentielle aussi appelée fonction d'interaction (champ de force), qui décrit l'énergie d'interaction en fonction des coordonnées r des particules

$$v(r, s) = v(r_1, r_2, \dots, r_N; s_1, s_2, \dots, s_M) \quad (\text{III-3})$$

En général, $v(r, s)$ dépend de M paramètres aussi appelés paramètres du champ de force, indiqués par $S(S_1, S_2, \dots, S_M)$. En pratique, la fonction d'interaction est une somme de termes qui représentent différents types d'interactions.

Le potentiel décrivant l'interaction des atomes dans un matériau organique est donné sous beaucoup de formes. Dans le système des interactions nanotube/polyéthylène de carbone impliquant seulement le carbone et l'hydrogène, ce potentiel s'appelle le potentiel de Tersoff-Brenner [31][34][51] et est largement répandu pour des interactions liées [1]. Il peut être exprimé par :

$$v = \sum_i \sum_{j(>i)} [v_R(r_{ij}) - B_{ij} v_A(r_{ij})] \quad (\text{III-4})$$

Ou r_{ij} est la distance entre les atomes i et j , v_R et v_A sont les interactions répulsive et attractive, et B_{ij} est le couplage entre l'atome i et l'atome j dépend des longueurs et des angles entre les atomes.

La force f_i qui agit sur une particule i est donnée par l'équation suivante :

$$f_i = -\frac{\partial}{\partial r_i} v(r_1, r_2, \dots, r_N) \quad (\text{III-5})$$

Nous utilisons les équations de Newton pour décrire l'évolution des atomes dans l'espace des phases [50-43]. D'autres choix existent tels que les équations de Lagrange ou de Hamilton. Les équations de Newton sont utilisées sous la forme

$$\frac{dr_i(t)}{dt} = v_i(t) \quad (\text{III-6})$$

et

$$\frac{dv_i(t)}{dt} = \frac{f_i(t)}{m_i} \quad (\text{III-7})$$

Les vitesses atomiques sont indiquées par v_i , la force qui agit sur l'atome i par f_i et le temps par t . Les équations de Newton sont uniquement valables pour les coordonnées cartésiennes r_i d'une particule de masse m_i . Dans les simulations de dynamique moléculaire, les équations sont "intégrées" numériquement dans le temps.

L'intégration de ces équations se fait en subdivisant la trajectoire en une série d'états discrets séparés par des intervalles de temps très courts dont la longueur définit le pas d'intégration Δt . Le déplacement d'un atome pendant l'intervalle de temps Δt est ainsi donné par l'équation :

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) = \vec{r}_i(t) + \vec{V}_i(t + \frac{1}{2}\Delta t)\Delta t \quad (\text{III-13})$$

Il est alors possible de déterminer l'accélération à partir de la seconde loi de Newton et la vitesse propre à chaque atome:

$$\vec{V}_i(t + \frac{\Delta t}{2}) = \vec{V}_i(t - \frac{\Delta t}{2}) + \vec{\gamma}_i(t)\Delta t \quad (\text{III-14})$$

La détermination de la vitesse permet d'obtenir la position de l'atome à l'aide de l'équation précédemment énoncée à l'instant $(t + \Delta t)$. La répétition de cette procédure à des intervalles de temps discrets en fonction de la vitesse aboutit à l'identification de la trajectoire [42]. La figure suivante représente l'intégration des équations de mouvement suivant l'algorithme du saut de mouton.

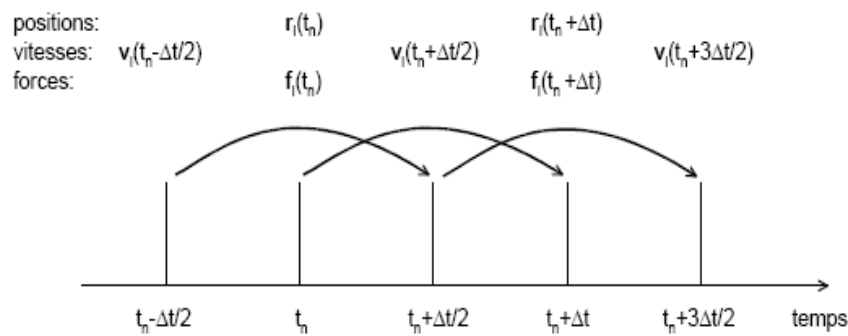


Figure III-8: Intégration des équations de mouvement suivant l'algorithme du saut de mouton.

III-3-3- Ensembles appliquée a la dynamique moléculaire :

La dynamique moléculaire permet de calculer la force exercée sur chaque atome et de déterminer les différentes informations liées à la connaissance de cette donnée (vitesse et position des atomes pendant un intervalle de temps spécifique, de l'ordre de 1 à 1000 ps suivant les systèmes moléculaires). Dans une simulation de DM standard, l'énergie totale E du système moléculaire est une constante. En général, on garde également le nombre d'atomes N et le volume de la boîte de simulation fixes. Ces simulations se déroulent alors dans l'ensemble microcanonique (N, V, E) . Souvent, il est préférable de maintenir la température constante plutôt que l'énergie, il s'agit alors de simulations (N, V, T) . Dans d'autres cas, il peut être avantageux de simuler à pression constante plutôt qu'à volume constant, ce sont des simulations (N, P, T) ce qui est le cas de notre étude. Pour les simulations (N, V, T) ou (N, P, T) il est nécessaire de coupler le système moléculaire à un bain thermique ou un bain de pression, respectivement [43].

III-3-4- Différentes méthodes de dynamique moléculaire :

Les équations du mouvement de Newton se résolvent en conservant l'énergie totale du système (système adiabatique) et s'il n'y a pas de variation de volume, la simulation générera un système micro canonique. Mais ceci n'est pas facilement réalisable et différentes approches sont apparues dans la littérature pour donner un type de dynamique dans laquelle la température et la pression sont des variables indépendantes. Dès que la dynamique moléculaire est réalisée dans des situations de non équilibre afin d'étudier des processus irréversibles, des réactions catalytiques ou des propriétés de transport, le besoin d'imposer des contraintes externes au système est apparu. Ainsi la température devra être contrôlée dans le but d'adsorber la chaleur dissipée produite par un processus irréversible [59].

Les approches de dynamique moléculaire conduisent à une modification des équations du mouvement par l'intervention de termes supplémentaires (équation de Langevin, coefficient...). La dynamique moléculaire peut ainsi être réalisée:

III-3-4-1- Dynamique moléculaire à température constante:

Il existe différentes méthodes pour maintenir la température constante dans la dynamique moléculaire. Plusieurs revues récentes ont abordé ce problème dans plusieurs directions pour mettre en relief les avantages et les inconvénients de ces méthodes et discuter sur des points pratiques de leurs implémentations. Le système physique considéré dans un ensemble NVT est entouré par un bain de chaleur. Les méthodes à température constantes sont classées en deux catégories. Le facteur clé pour distinguer entre ces méthodes est le chemin dans lequel le contraste thermique entre le système physique et le bain est pris en considération [54][58] :

- ✓ Méthode des systèmes étendus
- ✓ Méthode stochastique
- ✓ Méthode de contrainte

Dans les simulations de dynamique moléculaire on a proposé plusieurs méthodes pour contrôler la température. (Nosé, velocity scale, Andersen, Berendsen)

III-3-4-2- Dynamique moléculaire à pression constante:

Les méthodes utilisant la dynamique moléculaire à pression constante sont basées sur les mêmes principes que celles utilisant la dynamique moléculaire à température constante. Il est préférable d'utiliser une dynamique moléculaire à pression constante. La condition d'une pression constante est réalisée en entourant le système physique avec un réservoir de pression. Le volume du système change par le mouvement du piston attaché au système. La pression prend une valeur constante en changeant le volume de la cellule unité de la simulation. Pour la dynamique moléculaire à pression constante, trois catégories sont proposées comme la dynamique moléculaire à température constante. Cependant, la méthode de contrainte dans le cas de la pression a beaucoup de difficultés pour maintenir la pression initiale, donnée à une valeur constante, ceci a été constaté par Nosé [14]. L'approche stochastique est préférablement appliquée dans la méthode de Monte-Carlo. Par conséquent, on se limite à la méthode du système étendu pour la pression [50].

Le contrôle de la pression s'effectue également par les méthodes suivantes (Parrenillo, Andersen, Berendsen)

III-3-5- Choix du pas de temps:

Il existe un pas de temps Δt optimal, résultant d'un compromis. D'une part, Δt devrait être important de manière à explorer la trajectoire du système sur une période la plus longue possible. D'autre part, Δt doit être petit comparé au temps moyen entre deux collisions atomiques. Un pas de temps typique de l'ordre de 10^{-15} s [10] est choisis.

III-4- Conditions aux limites pour la dynamique moléculaire:

III-4-1- Conditions initiales:

Les conditions initiales définissent une configuration de départ pour les coordonnées et les vitesses des particules, généralement confinées dans une < boîte >. Les vitesses sont attribuées aux N particules de la boîte selon une distribution de Maxwell Boltzmann [43-54] :

$$P(v) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\bar{V}}} \times \exp\left[-\frac{(v_i - v_0)^2}{2\bar{V}^2}\right] \quad (\text{III-15})$$

$$\bar{V} = \sqrt{\frac{K_B T}{m_i}} \quad (\text{III-16})$$

v_0 : Vitesse choisie en fonction de l'énergie cinétique

v_i : Vitesse de la particule

m_i : Masse de la particule

T : Température

K_B : Constante de Boltzmann

Cette fonction centre la distribution des vitesses autour d'une valeur v_0 choisie en fonction de l'énergie cinétique que l'on veut donner aux particules, ce qui constitue une méthode indirecte pour fixer la température du système. Après avoir fixé les conditions initiales, les calculs consistent en l'exécution répétée de deux opérations de base :

a- le calcul de la force totale agissant sur chaque particule à un temps donné t .

b- l'avancement des coordonnées de toutes les particules sous l'action des forces appliquées jusqu'à leurs valeurs prédites au temps ultérieur $t + \Delta t$ où Δt est le pas de calcul d'intégration dans les équations de mouvement.

III-4-2- Conditions aux limites périodiques:

Les conditions aux limites périodiques ont été initialement employées dans les simulations impliquant des molécules au sein de la phase liquide.

L'utilisation de conditions aux limites périodiques implique que le système d'atome soit entièrement contenu au sein d'une cellule centrale. Par souci de simplicité, la cellule sera considérée comme cubique. Cette cellule est ensuite répliquée dans les trois dimensions formant ainsi un macro réseau. Elle peut être considérée comme analogue à la cellule unité, familière des cristallographes. Ainsi, tout atome de cette cellule se retrouve infiniment dupliqué dans toutes les directions de l'espace. L'application des conditions aux limites périodiques signifie que toute molécule sortant par une face de cube va se trouver automatiquement entrant par la face opposée : la densité est ainsi préservée. Le système devient alors quasi périodique, sa périodicité étant l'arête du cube. Il faut donc prêter attention à ce que la propriété calculée présente une longueur de corrélation inférieure à la moitié de la longueur de l'arête, dans le cas contraire, le système ne sera plus considéré comme amorphe pour cette propriété spécifique [10].

La figure III-9 montre une représentation schématique des conditions aux limites périodiques en deux dimensions.

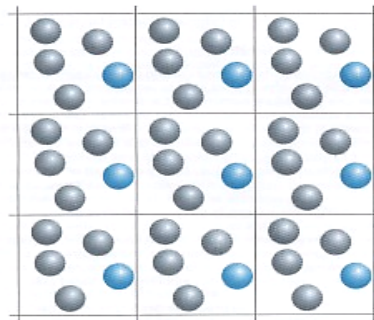


Figure III-9 : Représentation schématique des conditions aux limites périodiques a 2 dimensions.

Considérons l'interaction entre deux atomes A et B tous deux présents au sein de la cellule principale, une convention entre la cellule et l'image est montrée dans la figure III-10. Cette interaction ne sera pas prise en compte si la distance entre les deux atomes est supérieure à la distance entre A et B', B' est l'image de B dans une autre cellule [10][43].

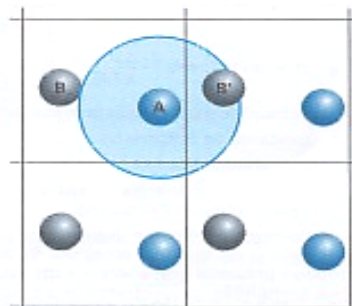


Figure III-10: Symbolisation de la convention d'image minimale

III-4-3- Rayon de coupure Rc:

Comme le nombre d'atomes à traiter pour le calcul de potentiel est devenu grand, un long temps de simulation est exigé. Pour le calcul d'un potentiel de N- corps dans un système composé de N atomes, le nombre de paires (interactions à calculer entre les atomes) pris en considération est de l'ordre de Nm. Dans le but de réduire le temps de calcul, les fonctions de potentiel utilisées, à l'exception des forces à long portée comme la force coulombienne, est maximale dans laquelle l'atome environnant influence l'atome central [42].

III-5- Méthodes numériques (les algorithmes utilisés) :

Les nombreuses méthodes analytiques de résolution des équations de Newton [159] supposent que les positions des atomes et les propriétés dynamiques du système (vitesses et accélérations) peuvent être développées en séries de Taylor.

Nous avons utilisé une méthode d'interpolation du deuxième ordre : la méthode de Verlet. Dans ce cas, les positions et les accélérations au temps t, ainsi que les positions au temps $(t - \Delta t)$ servent à calculer les nouvelles positions au temps $(t + \Delta t)$. Si v_i est la vitesse moyenne de l'atome i sur l'intervalle $[t, t + \Delta t]$, alors sa position r_i à l'instant $t + \Delta t$ est définie par les méthodes suivantes :

III-5-1- Algorithme de Verlet :

Cet algorithme [42-43] très simple et très célèbre, appelé encore <<saut mouton>>, suppose que les propriétés dynamiques et les positions atomiques peuvent être développées en séries de Taylor. Ainsi la position d'un atome i, après un temps très court Δt est donnée par la relation suivante :

$$r_i(t + \Delta t) = r_i t + \left[\frac{dr_i(t)}{dt} \right] \frac{\Delta t}{1!} + \left[\frac{d^2 r_i(t)}{dt^2} \right] \frac{\Delta t^2}{2!} + \left[\frac{d^3 r_i(t)}{dt^3} \right] \frac{\Delta t}{3!} + O(\Delta t)^4 \quad (\text{III-17})$$

$$r_i(t - \Delta t) = r_i t - \left[\frac{dr_i(t)}{dt} \right] \frac{\Delta t}{1!} + \left[\frac{d^2 r_i(t)}{dt^2} \right] \frac{\Delta t^2}{2!} + \left[\frac{d^3 r_i(t)}{dt^3} \right] \frac{\Delta t}{3!} + O(\Delta t)^4 \quad (\text{III-18})$$

On obtient une estimation de la vitesse de la particule au temps t :

$$\frac{dr_i(t)}{dt} = v_i(t) = \frac{r_i(t + \Delta t) - r_i(t - \Delta t)}{2\Delta t} \quad (\text{III-19})$$

$F_i(t)$ est la force appliquée sur l'atome i de masse m_i à l'instant t, et Δt le pas d'intégration.

Ces deux équations forment la base de l'algorithme de Verlet qui est largement utilisé en larges valeurs de Δt . Ce dernier doit être de l'ordre de 10% de la période de la plus haute fréquence de vibration moléculaire à simuler. Cette fréquence est celle d'un mode de vibration

de liaison et est de l'ordre de 0.01 ps ou 3300 cm⁻¹, ce qui signifie que Δt doit être de l'ordre de 1 femtoseconde (10⁻¹⁵s).

III-5-2- Algorithme <<Leap Frog>> :

Pour des commodités de programmation et une meilleure précision, il est utile d'écrire les vitesses sur des pas de temps demi-entiers [42][53-54]. Ce deuxième algorithme d'intégration des équations du mouvement est donc basé sur les équations suivantes :

$$v_i(t - \frac{\Delta t}{2}) = \frac{[r_i(t) - r_i(t - \Delta t)]}{\Delta t} \quad (\text{III-20})$$

$$v_i(t + \frac{\Delta t}{2}) = \frac{[r_i(t + \Delta t) - r_i(t)]}{\Delta t} \quad (\text{III-21})$$

$$\frac{d^2 r_i}{dt^2} = \frac{F_i}{m_i} \quad \text{et} \quad F_i = -\frac{dv}{dr} \quad (\text{III-22})$$

L'équation (20-22) conduit à :

$$r_i(t) - r_i(t - \Delta t) - r_i(t + \Delta t) + r_i(t) + \frac{F_i}{m_i} \Delta t^2 = 0 \quad (\text{III-23})$$

$$\frac{[r_i(t + \Delta t) - r_i(t)]}{\Delta t} = \frac{[r_i(t) - r_i(t - \Delta t)]}{\Delta t} + \frac{F_i}{m_i} \Delta t \quad (\text{III-24})$$

Ainsi, les vecteurs vitesse deviennent :

$$v_i(t + \frac{\Delta t}{2}) = v_i(t - \frac{\Delta t}{2}) + \frac{F_i}{m_i} \Delta t \quad (\text{III-25})$$

La position au temps $t + \Delta t$ serait :

$$r_i(t + \frac{\Delta t}{2}) = r_i(t) + v_i(t + \frac{\Delta t}{2}) \Delta t \quad (\text{III-26})$$

Et la vitesse au temps t serait :

$$v_i(t) = \frac{v_i(t - \frac{\Delta t}{2}) + v_i(t + \frac{\Delta t}{2})}{2} \quad (\text{III-27})$$

III-5-3- Choix du pas d'intégration :

Les équations (20) à (27) supposent que le pas d'intégration soit suffisamment court pour que l'on puisse considérer la vitesse et l'accélération instantanées comme étant égales à leurs valeurs moyennes :

$$v_i(t) = v_{moy} \quad \text{et} \quad a_i(t) = a_{moy} \quad (\text{III-28})$$

Les forces qui agissent sur chaque atome ne varient alors que très peu, ce qui permet de considérer l'étude de dynamique moléculaire comme étant meilleur.

Le pas d'intégration Δt doit être suffisamment petit pour que les termes supérieurs au second degré des approximations de Taylor soient négligeables. Le choix du pas d'intégration Δt est important car plus cette valeur est petite, plus le temps de calcul est long et plus l'espace mémoire est grand. Si Δt est trop faible, l'espace conformationnel est limité, s'il est trop grand, il y'a risque d'instabilité car les écarts énergétiques peuvent être trop grands et donc il y'aura franchissement d'une barrière d'énergie potentielle, le système est alors moins stable et il peut y avoir un grand changement conformationnel. Il n'y a donc pas de règle précise et stricte pour le choix de Δt . En général, cette valeur est de l'ordre de 10% de la valeur de la période de la plus haute fréquence de vibration de liaison (atome léger) qui est de l'ordre de 0.01 ps ou 3300 cm^{-1} , donc Δt est de l'ordre de la femtoseconde (10^{-15}s) [43].

III-6- Minimisation de l'énergie :

La mécanique moléculaire nous permet de minimiser l'énergie afin d'obtenir des configurations à basse énergie de notre système moléculaire et de réduire des forces initiales trop grandes qui aboutiraient à une trajectoire aberrante.

Nous avons utilisé deux méthodes de gradient et la méthode de Newton faisant appel à l'énergie potentielle $v(r,s)$ et sa dérivée suivant r . L'inconvénient de ces méthodes est qu'on suit à peu de choses près le gradient de l'énergie potentielle en se déplaçant de Δr_i dans l'espace conformationnel.

$$\Delta r_i \approx -\frac{\partial}{\partial r_i} v(r_1, r_2, \dots, r_N) \quad (\text{III-29})$$

De cette façon, on se déplace presque exclusivement vers le bas sur l'hypersurface énergétique, et le minimum atteint est en général le minimum local le plus proche de la configuration initiale. Il n'est pas possible de surmonter des barrières énergétiques. Dans ce cas, la dynamique moléculaire est un moyen plus efficace de recherche de configurations de basses énergies, elle permet de surmonter des barrières de l'ordre de $K_B T$.

ou K_B : le constante de Boltzman et T : température ambiante de l'ordre de 25 meV à 300 K.

III-6-1- Méthode des gradients de plus grande pente ("steepest descent"):

Le $n+1$ ème pas de minimisation est constitué du calcul des forces $f(t)$ suivant l'équation (III-5) pour la configuration $r(t_n)$ donnée, et du calcul de la configuration suivante $r(t_{n+1})$, avec un pas de Δx [42].

$$r(t_{n+1}) = r(t_n) + N_n \Delta x f(t_n) \quad (\text{III-30})$$

N_n est un facteur de normalisation. Au départ, une valeur initiale de Δx est donnée. Aussi longtemps que l'énergie potentielle décroît, on augmente Δx . Si $V(r)$ croît, on diminue Δx . Cette méthode permet de descendre rapidement vers un minimum local, mais elle ne converge pas.

III-6-2- Méthode du gradient conjugué :

Dans cette méthode, la force (le gradient) $f(t_{n+1})$ calculée à chaque itération est conjuguée au précédent pour déterminer le vecteur unitaire $p(t_{n+1})$ de la direction de descente sur l'hypersurface énergétique [42]

$$p(t_{n+1}) = f(t_{n+1}) + \beta_n p(t_n) \quad (\text{III-31})$$

$$\beta_n = \frac{\langle f(t_{n+1}) | f(t_{n+1}) \rangle}{\langle f(t_n) | f(t_n) \rangle} \quad (\text{III-32})$$

Le pas de la minimisation, s_{\min} est déterminé en prenant en compte le gradient de l'itération précédente, ce qui permet de l'optimiser par rapport à la première méthode décrite. La nouvelle configuration est obtenue par

$$r(t_{n+1}) = r(t_n) + s_{\min} p(t_n) \quad (\text{III-33})$$

L'arrêt de la minimisation se fait sur un critère de convergence ou sur un nombre maximal d'itérations.

III-6-3- Méthode de Newton:

Une amélioration supplémentaire de la convergence peut encore être obtenue en ayant recours à une approximation quadratique Q de la fonction F , obtenue par développement en série de Taylor. La méthode consiste à chercher à chaque pas le minimum du développement à l'ordre 2 de la fonction F . Cette méthode dite de "Newton-Raphson", a recours aux dérivées secondes. Maintenant, on fait plutôt appel à cette technique d'optimisation. Elle évalue les dérivées secondes de l'énergie moléculaire par rapport aux paramètres géométriques et converge donc plus rapidement [156].

III-7- Mécanique moléculaire:

En mécanique moléculaire, on assimile la structure moléculaire à un ensemble d'oscillateurs harmoniques (système composé de boules et de ressorts), les fonctions harmoniques sont alors associées à une série de fonctions potentielles.

La somme de ces fonctions est alors exprimée sous la forme d'un champ de forces (force field) moléculaire.

$$E_{tot} = E_{liée} + E_{non-liée} \quad (\text{III-34})$$

$$E_{totale} = E_{liaison} + E_{angle} + E_{torsion} + E_{van\ der\ Waals} + E_{liaison-H} \quad (\text{III-35})$$

Les trois premiers termes correspondent aux énergies des interactions intramoléculaires (liées) et les 4^{ième} et 5^{ième} termes aux énergies des interactions intermoléculaires (non- liées), la figure III-11, montre les composants du champ de force. Chacun de ces termes possède une position d'équilibre préférentielle (longueur de liaison, angle de liaison). La recherche de l'énergie minimale pour l'optimisation de la géométrie joue un rôle primordial. L'énergie de la molécule exprimée sous la forme d'une somme de contributions associées aux écarts de la structure par rapport à des paramètres structuraux de référence. A cet égard, la mécanique moléculaire ressemble aux modèles de type tiges et boules, mais elle est beaucoup plus quantitative [37][43].

$$E_{totale} = \sum_{liaison} K_t (r - r_{eq})^2 + \sum_{angles} K_\theta (\theta - \theta_{eq})^2 + \sum_{dièdre} \frac{v_n}{2} [1 + \cos(n\phi - \gamma)] + \sum_{l < j} \left[\frac{A_{lj}}{r_{lj}^{12}} - \frac{B_{lj}}{r_{lj}^6} \right] \quad (\text{III-36})$$

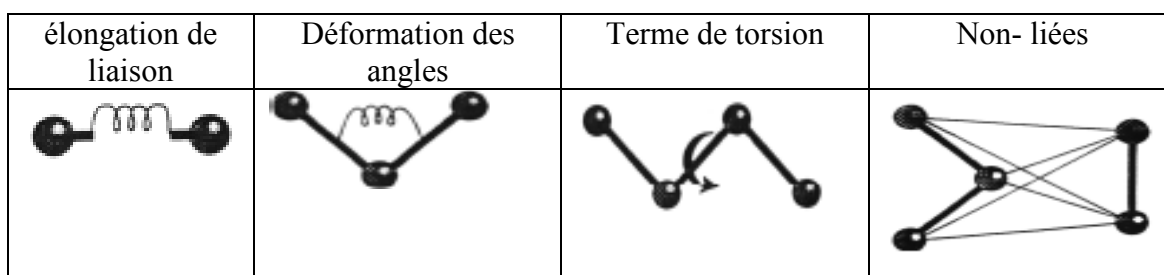


Figure III-11: Composantes du champ de force. De gauche à droite : déformations des liaisons, angles, dièdres et interactions non- liées.

III-7-1- Définition et types de champs de forces :

Le champ de forces est une expression que la mécanique moléculaire a emprunté à la spectroscopie, en modifiant légèrement sa signification. En effet, il est important de remarquer qu'un champ de forces décrivant correctement les spectres de vibration de molécule est souvent impropre à décrire les structures moléculaires et vice versa. Ce n'est donc pas une fonction arbitraire de coordonnées cartésiennes, mais bien une somme de contributions dues aux atomes liés et aux interactions non liantes. Il y a trois aspects dans un champs de force : électrostatique, van der Waals et valence. Un champ de forces consiste donc en un ensemble de fonctions énergie potentielle associées à une série de paramètres numériques, obtenus expérimentalement par spectroscopies infrarouge, Raman, micro-ondes ou évalués théoriquement. C'est donc une énergie potentielle multidimensionnelle, c'est à dire une somme de contributions liantes et non-

liantes à N- corps. Pour une seule molécule, on peut compter plusieurs milliers de ces contributions individuelles [42-43].

Les différents types de champs de forces empiriques sont :

- ✓ Champ de force de classe 1 : il inclut les termes diagonaux quadratiques de degré 2 (stretching, bending, torsions).
- ✓ Champ de force de classe 2 : il inclut les termes diagonaux et non diagonaux de degré supérieur à 2 (stretching-stretching, bending-stretching, torsion- stretching, etc....).
- ✓ Champ de force de classe 3 : tient compte de la chimie de la molécule (introduit des interactions entre différentes liaisons).

Dans notre travail, nous utilisons le logiciel Materials studio qui contient le champ de force COMPASS.

III-7-2- Logiciel SM :

SM est un environnement de logiciel flexible qui apporte une partie de la simulation la plus avancée des différents matériaux.

La chaîne complète du logiciel SM combine la mécanique quantique, la mécanique moléculaire, le mesoscale modelant, la simulation analytique, et les corrélations statistiques ces méthodes à un environnement de modélisation facile à utiliser [55-56].

III-7-2-1- Dispositif de SM :

Le logiciel SM fonctionne par des différents modules cités dans l'annexe, les plus utilisables dans notre travail sont :

1- AC :

Ce module fournit un ensemble complet d'outils pour effectuer des simulations atomistiques sur les systèmes complexes contenant les polymères amorphes, les liquides et d'autres matériaux non cristallins. Tu peux utiliser ces outils pour :

Construire les systèmes contenant un ou plusieurs types de polymère et/ou de petites molécules.

[55]

2- DR :

C'est un programme de simulation moléculaire. Il fournit une large gamme des méthodes de simulation, te donnant la capacité d'étudier des systèmes moléculaires et une variété de types de matériaux. Ce module incorpore une gamme des champs de force bien validés pour des simulations de dynamique moléculaire, et des recherches de conformation, en permettant la structure énergétique et des propriétés des systèmes organiques, inorganiques, organométalliques, et biologiques.

III-8- Champ de force utilisée :

III-8-1- Description :

Potentiels moléculaires optimisés par phase pour des études atomistiques de simulation est le premier champ de force qui permet la prédiction précise et simultanée des propriétés en phase gazeuse (structurales, conformationnelle, vibratoire, etc...) et des propriétés de la phase condensée (équation d'état, énergies de cohésion, etc...) pour une large gamme de molécules et de polymères. C'est également le premier champ de force de haute qualité qui a permis de consolider des paramètres caractéristiques des matériaux organiques et inorganiques [55-56].

III-8-2- Forme fonctionnelle:

Tous les champs de forces (CFE91, CFF/SI, PCFF, COMPASS) ont la même forme fonctionnelle, différant principalement dans la gamme des groupes fonctionnels pour les quels ils ont été paramétrés.

III-8-3- Expression de l'énergie :

$$E_{totale} = E_{valence} + E_{termes-coisés} + E_{non-liés} \quad (III-37)$$

Les expressions analytiques employées pour représenter la surface d'énergie apparaissent dans l'équation (III-10) suivante :

$$\begin{aligned}
 E_{totale} = & \sum_b [K_2(b-b_0)^2 + K_3(b-b_0)^3 + K_4(b-b_0)^4] \dots\dots\dots(1) \\
 & + \sum_\theta H_2(\theta-\theta_0)^2 + H_3(\theta-\theta_0)^3 + H_4(\theta-\theta_0)^4 \dots\dots\dots(2) \\
 & + \sum_\phi [v_1[1-\cos(\phi-\phi_0^0)] + v_2[1-\cos(2\phi-\phi_2^0)] + v_3[1-\cos(3\phi-\phi_3^0)]] \dots\dots(3) \\
 & + \sum_x K_x x^2 \dots\dots\dots(4) + \sum_b \sum_{b'} F_{bb'}(b-b_0)(b'-b'_0) \dots\dots\dots(5) \\
 & + \sum_\theta \sum_{\theta'} F_{\theta\theta'}(\theta-\theta_0)(\theta'-\theta'_0) \dots\dots(6) + \sum_b \sum_\theta F_{b\theta}(b-b_0)(\theta-\theta_0) \dots\dots(7) \dots\dots\dots(III-38) \\
 & + \sum_b \sum_\phi (b-b_0)[v_1 \cos \phi + v_2 \cos 2\phi + v_3 \cos 3\phi] \dots\dots\dots(8) \\
 & + \sum_{b'} \sum_\phi (b'-b'_0)[v_1 \cos \phi + v_2 \cos 2\phi + v_3 \cos 3\phi] \dots\dots\dots(9) \\
 & + \sum_\theta \sum_\phi (\theta-\theta_0)[v_1 \cos \phi + v_2 \cos 2\phi + v_3 \cos 3\phi \dots\dots(10)] + \sum_\phi \sum_\theta \sum_{\theta'} K_{\phi\theta\theta'} \cos(\theta-\theta_0)(\theta'-\theta'_0) \dots\dots(11) \\
 & + \sum_{i>j} \frac{q_i q_j}{\epsilon r_{ij}} \dots\dots\dots(12) + \sum_{i>j} \left[\frac{A_{ij}}{r_{ij}^9} - \frac{B_{ij}}{r_{ij}^6} \right] \dots\dots\dots(13)
 \end{aligned}$$

où b est la longueur de liaison instantanée (en Å), b_0 la valeur de la longueur de liaison à l'équilibre, K_2, K_3, K_4 : les constantes de force correspond au déformations des liaisons (ou raideurs du ressorts),

θ est l'angle instantané, θ_0 la valeur de déformation angulaire à l'équilibre, H_2, H_3, H_4 : Constante de force associée au déformation angulaire entre deux atomes liée par un angle θ .

v_1, v_2, v_3 : Les valeurs des barrières de rotation, $\phi_1^0, \phi_2^0, \phi_3^0$ les phases et $\phi, 2\phi, 3\phi$ Ce sont les valeurs instantanées du dièdre.

K_x : Constante de force et x : distances entre les atomes r

Les deux limites [5-12] sont des termes croisés nécessaires pour un bon ajustement d'une variété de structures et d'énergies relatives, ainsi que des fréquences de vibrations.

q_i et q_j sont les charges partielles des atomes i et j , r_{ij} la distance entre les atomes i et j , ϵ : la permittivité électrique, A_{ij}, B_{ij} : les paramètres de Lennard-Jones pour les interactions entre les atomes i et j , $-r_{ij}^6$: représente la dispersion attractive de London entre deux atomes, et r_{ij}^9 répulsion due à l'exclusion de Pauli [55] r_{ij}^6

• Interactions intramoléculaires " liées":

Les déformations des liaisons et des angles sont représentées par un oscillateur harmonique avec une sommation sur toutes les liaisons covalentes ou sur tous les angles entre atomes liés par liaisons "covalentes".

✓ Le premier terme (III-38-1) correspond au déformation (élongation) de liaison :

L'énergie d'élongation de 2 atomes liés et séparés d'une distance b :

$$E_{liaison} = \sum_b [K_2(b - b_0)^2 + K_3(b - b_0)^3 + K_4(b - b_0)^4]$$

✓ Le deuxième terme (III-38-2) correspond au recourbement d'angle :

L'énergie de déformation angulaire entre 2 atomes liés par un angle θ

$$E_{angle} = \sum_{\theta} H_2(\theta - \theta_0)^2 + H_3(\theta - \theta_0)^3 + H_4(\theta - \theta_0)^4$$

✓ Le troisième terme (III-38-3) correspond à la torsion :

Le terme énergétique de déformation des dièdres ϕ concerne trois liaisons et donc quatre atomes A, B, C et D consécutifs. L'angle dièdre ϕ correspond à l'angle entre les liaisons AB et CD, donc à la rotation autour de la liaison BC. Ce terme contribue à la barrière d'énergie lors de la rotation d'une liaison. Dans le champ de force, le terme de torsion est défini de la manière suivante :

$$E_{torsion} = \sum_{\phi} \left[v_1 [1 - \cos(\phi - \phi_1^0)] + v_2 [1 - \cos(2\phi - \phi_2^0)] + v_3 [1 - \cos(3\phi - \phi_3^0)] \right]$$

✓ Le quatrième terme (III-38-4) correspond au énergie d'inversion : r_0

L'énergie d'inversion prend la forme suivant :

$$E_{inversion} = \sum_x k_x x^2$$

• **Interactions intermoléculaires "non-liées" :**

Représentent l'interaction à distance entre atomes non liés, c'est-à-dire séparés par plus de deux liaisons. La somme se fait sur tous les couples d'atomes i et j non liés. On parle par exemple d'interactions 1-4 (atomes séparés par 3 liaisons), 1-5 (atomes séparés par 4 liaisons)... Ces termes définissent respectivement la contribution d'énergie électrostatique et un terme de type Lennard-Jones

✓ Le terme (III-38-12) correspond au interaction de Coulomb entre les atomes de différents molécules

$$E_{ele} = \sum_{i>j} \frac{q_i q_j}{\epsilon r_{ij}}$$

✓ Le terme (III-38-13) correspond au énergie d'interaction de van der Waals

L'énergie d'interaction de van der Waals correspond à l'interaction à une distance déterminée entre deux atomes non liés. Elle est répulsive à très courte distance (exclusion de Pauli) et attractive à grande distance (la dispersion attractive de London).

$$E_{van} = \sum_{i>j} \left[\frac{A_{ij}}{r_{ij}^9} - \frac{B_{ij}}{r_{ij}^6} \right]$$

III-9- Organigramme d'une procédure de dynamique moléculaire:

On peut classer les étapes de dynamique moléculaire selon l'organigramme suivant :

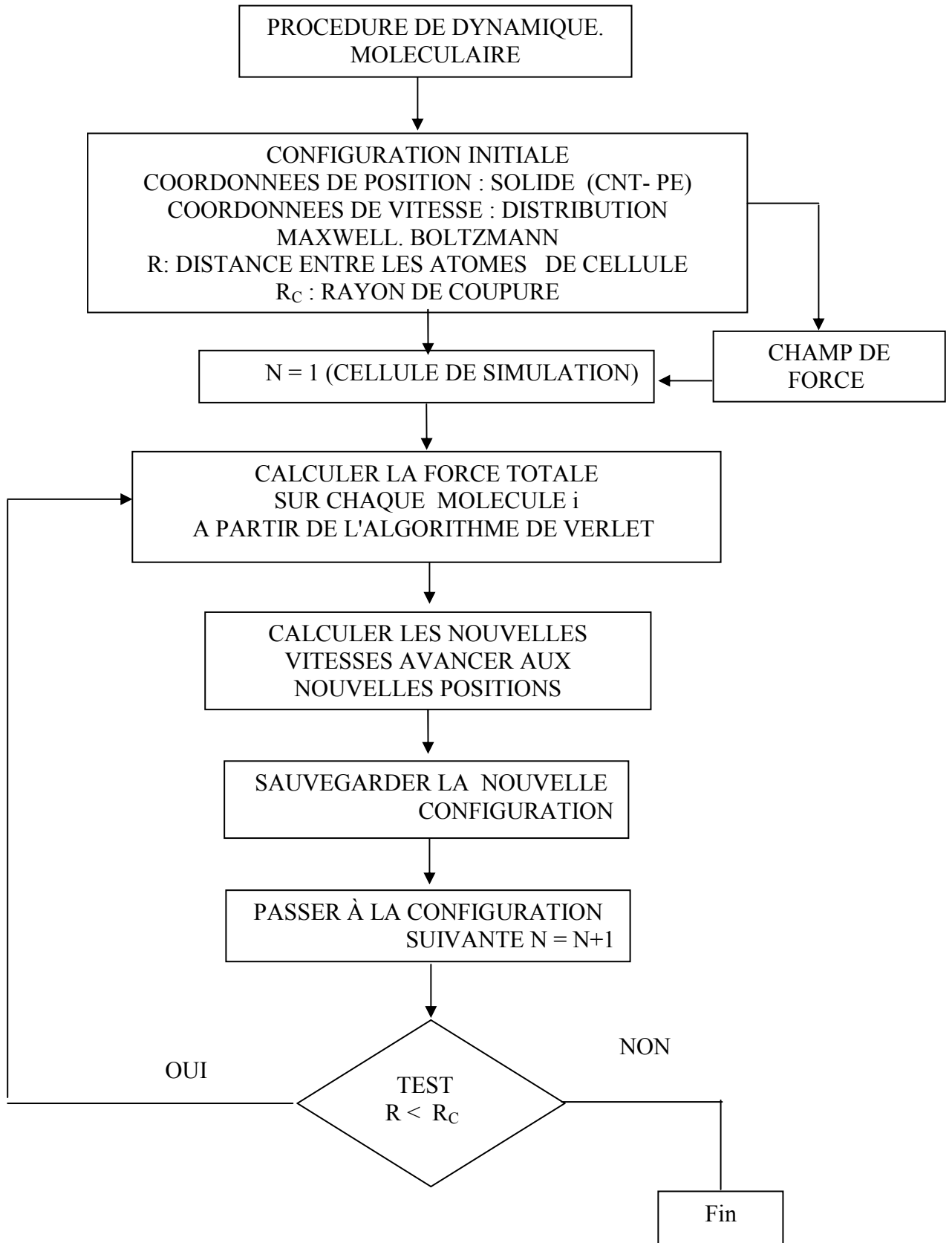


Figure III-12: Procédure d'une dynamique moléculaire

Chapitre IV

Résultats et discussion

chapitre IV

Résultats et discussion

IV-1- Méthodes :

Le logiciel SM est employé pour tous les calculs de ce mémoire. Des simulations de MD sont effectuées par le module AC et par DR, en utilisant la mécanique moléculaire optimisée par phase pour minimiser la structure de notre composite [58,31].

Dans nos simulations, tous les potentiels non- liés (c -à- d le potentiel de van der Waals et le potentiel électrostatique) sont traités avec la méthode de base atome (méthode de sommation).

Nous étudions d'abord les différentes structures de composites SWNT/PE de différentes longueurs et différents diamètres de CNT. Le nanotube est incorporé dans la matrice de polyéthylène par un attachement covalent (fonctionnalisation) ou par un attachement non covalent (non fonctionnalisation). La cellule de simulation est une cellule cubique simple de trois vecteurs (\vec{a} , \vec{b} , \vec{c}), voir chapitre III. On peut classer les étapes de notre travail comme suit:

- 1- Construction du composite CNT/PE dans une cellule (avec précision de la densité du polyéthylène);
- 2- Minimisation (choisir le nombre de cutoff et le champ de force) de la structure composite ;
- 3- Choix d'une dynamique à travers laquelle nous fixons
 - ✓ L'ensemble NPT (pression et température constantes)
 - ✓ Le pas du temps 1fs et aussi le temps de simulation 100 ps
 - ✓ L'algorithme (Andersen, Nose-Hoover, Velocity scale et Berendsen) de thermostat (pour contrôler la température) et l'algorithme (Parnillo, Andersen, Berendsen) de barostat (contrôler la pression).
- 4- Calcul des contraintes et des déformations des structures pour les trois paramètres différents : longueur du nanotube, son diamètre et densité du polyéthylène.
- 5- Calculs des modules d'Young longitudinal et transversal pour les trois cas précédents.

IV-2- Composites avec des nanotubes de différentes longueurs :

Le composite étudié est obtenue par le greffage de 6 chaînes de PE constituée chacune de 25 monomères (de densité 0.71 g/cm^3) sur un SWNT zigzag de différents longueurs.

Nous utilisons au début le module AC pour construire la structure de notre composite SWNT/PE zigzag. La température est de 298 K.

IV-2-1- Résultats de construction de la structure cristalline polyéthylène greffé sur nanotube (fonctionnalisation) :

Le composite CNT/polyéthylène ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-..}$) a été construit et minimisé par différentes méthodes et différents champs de forces. Dans notre travail, nous utilisons un champ de force spécial et nous obtenons les résultats suivants :

La figure IV-1 présente les cellules de simulation après une construction des composites avec des nanotubes de différentes longueurs.

Le tableau IV-1 suivant présente une comparaison entre les dimensions des cellules de simulations pour les composites de différentes longueurs, avant et après la construction.

La longueur de nanotube A	Les cellules de simulation	
	avant construction $a = b = c$	après construction $a = b = c$
51.12	25.50	28.58840
34.08	23.86	26.62400
8.51	20.52	22.99880

Tableau IV-1: Comparaison entre les dimensions des cellules de simulations avant et après la construction.

On constate que les dimensions de la cellule de simulation augmentent avec l'augmentation de la longueur des nanotubes. Sur la figure IV- 1, nous observons que

- ✓ La cellule (a) contient la moitié de nanotube
- ✓ La cellule (b) contient presque tout le nanotube
- ✓ La cellule (c) contient tout le nanotube.

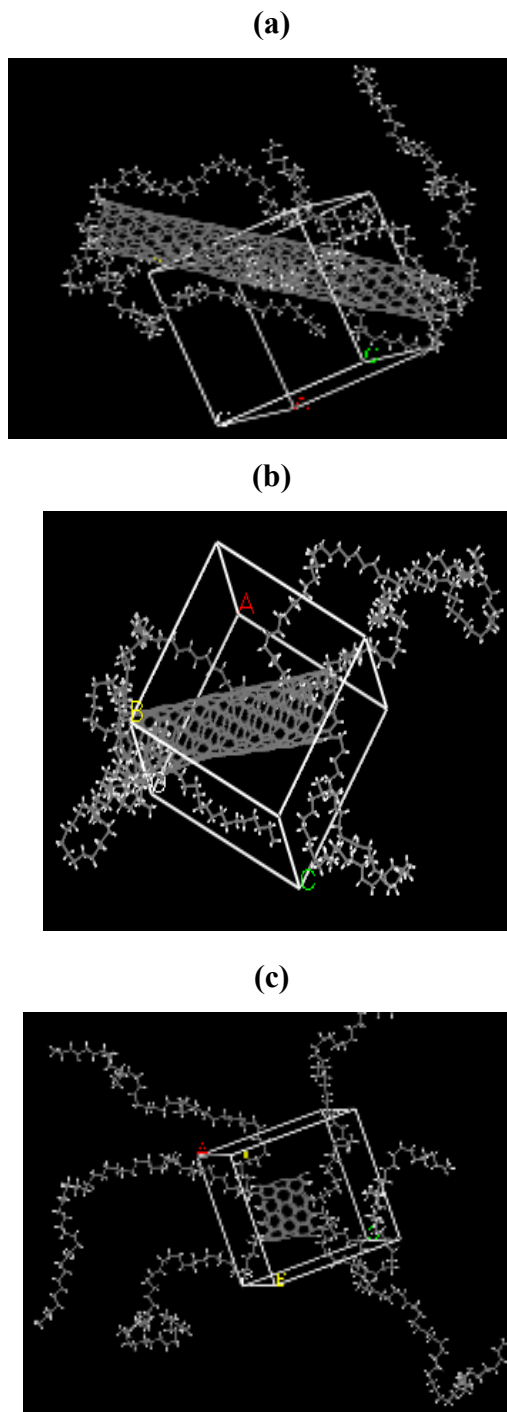


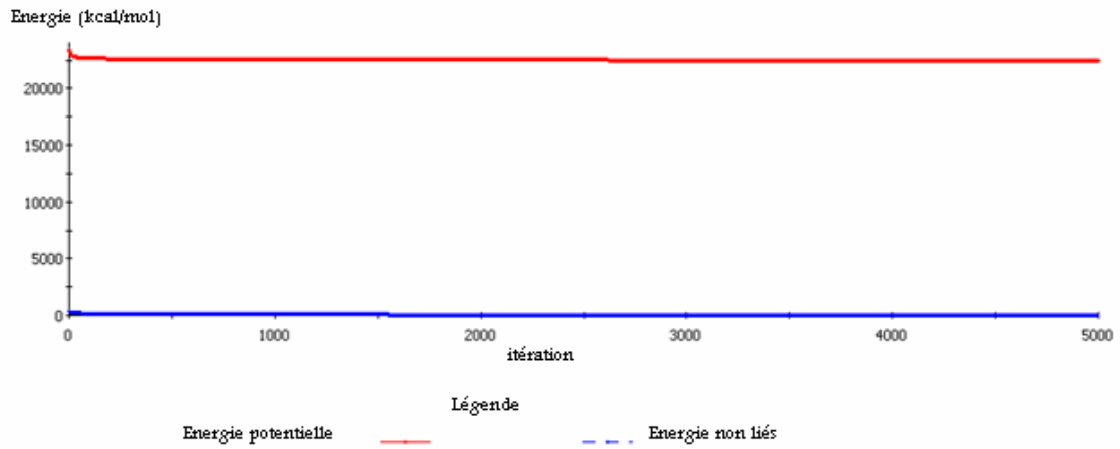
Figure IV-1: Construction du composite de 6 chaînes de PE greffées sur un SWNT (10.0) de longueur: (a) 51.12 \AA , (b) 34.08 \AA , (c) 8.51 \AA

IV-2-2- Minimisation des composites avec des nanotubes de différentes longueurs - résultats:

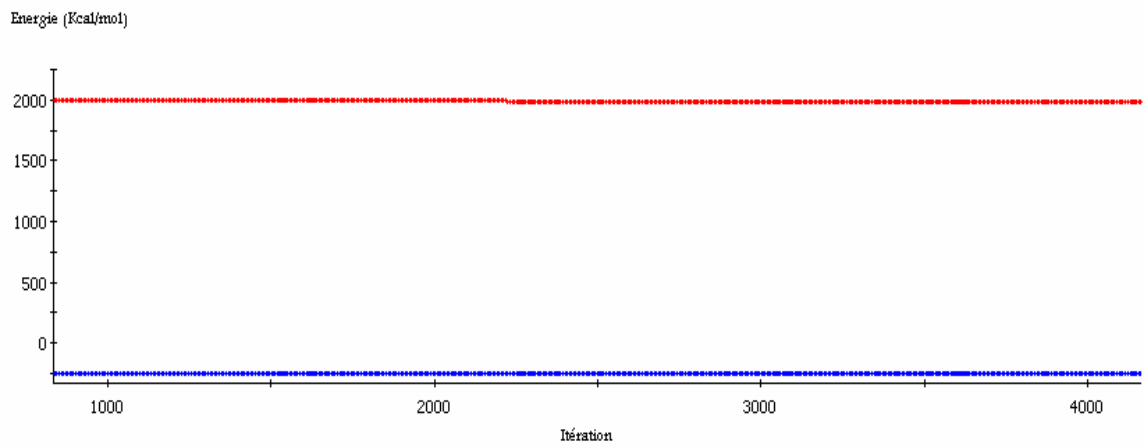
Pour la minimisation, nous utilisons le module DR, avec les trois méthodes de minimisation (voir chapitre III) et nous obtenons les résultats suivants:

(a)

Energie. itération



(b)



(c)

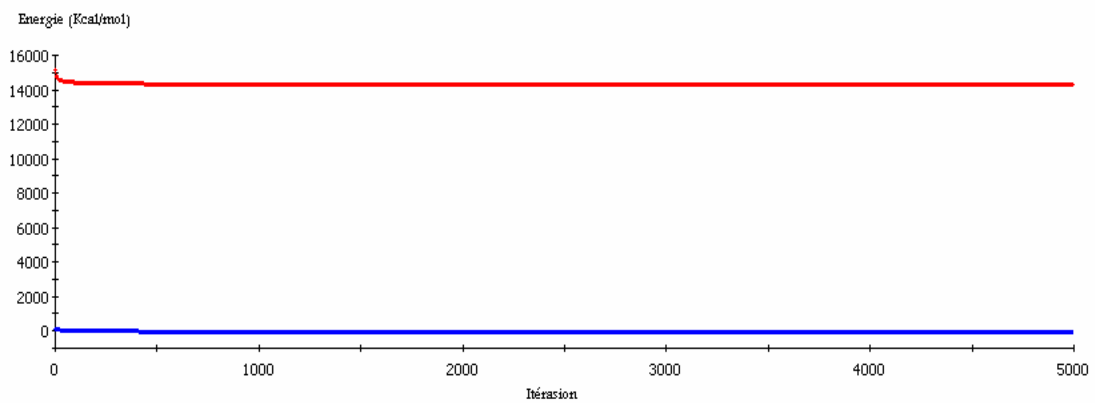


Figure IV-2: Variation de l'énergie en fonction du nombre d'itérations pour un composite de 6 chaînes de PE greffées sur un SWNT (10.0), (a) de grande longueur (51.12 \AA); (b) de longueur moyenne (34.08 \AA); (c) de petite longueur (8.51 \AA)

Le tableau suivant est une comparaison des énergies d'interactions (potentielles) pour les trois composites:

Les énergies	SWNT/PE de 51.12 Å de longueur	SWNT/PE de 34.08 Å de longueur	SWNT/PE de 8.52 Å de longueur
Potentielle totale (kcal/mol)	22461.65	14288.26	1987.48
Electrostatique (kcal/mol)	8.26	11.28	13.33
van der Waals Repulsive (kcal/mol)	4423.23	3387.03	1950.05
van der Waals Attractive (kcal/mol)	-4422.25	-3469.47	-2218.48
Intermoléculaires "Non liés" (Total) (kcal/mol)	9.24	-71.16	-255.10
Elongation d'angle (kcal/mol)	112.88	93.64	93.96
Déformation de liaison (kcal/mol)	85.09	57.71	13.77
Torsion (kcal/mol)	22434.72	14337.62	2200.66
Inversion (kcal/mol)	259.76	174.48	47.66
liaisons d'hydrogène (kcal/mol)	0.00	0.00	0.00
Reste (Total)	-103.96	-79.87	-49.63

Tableau IV-2: Paramètres d'énergie potentielle après minimisation pour les trois composites SWNT/PE de différentes longueurs.

Discussion:

Sur la figure IV-2, on observe que l'énergie potentielle et l'énergie des interactions intermoléculaires "non liées" sont constantes en fonction du nombre d'itérations. Les résultats du tableau IV-1 confirment une meilleure interaction entre les molécules de PE et les molécules de SWNT. Donc un bon attachement (greffage) du PE sur la surface de SWNT demande une grande longueur de SWNT.

L'énergie potentielle et l'énergie de van der Waals (répulsive) augmentent avec l'augmentation des longueurs des nanotubes de carbone.

La figure IV-3 présente le même comportement que les résultats obtenus dans la littérature par R. Andrews et al [37].-Figure IV-4 pour des longueurs supérieur à 7 nm, au dessous de cette valeur les auteurs n'expliquent pas le phénomène.

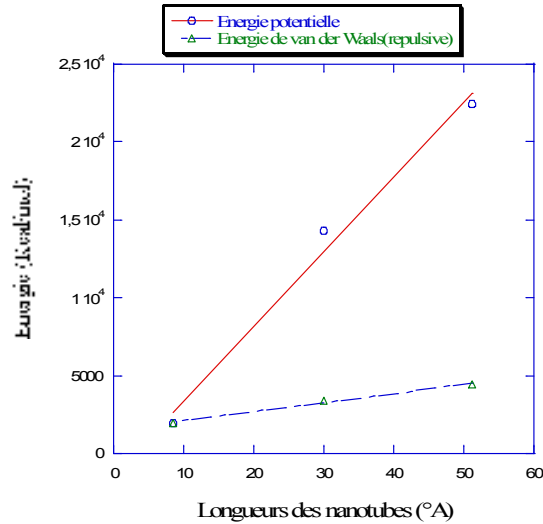


Figure IV-3 Variation de l'énergie en fonction des longueurs des nanotubes.

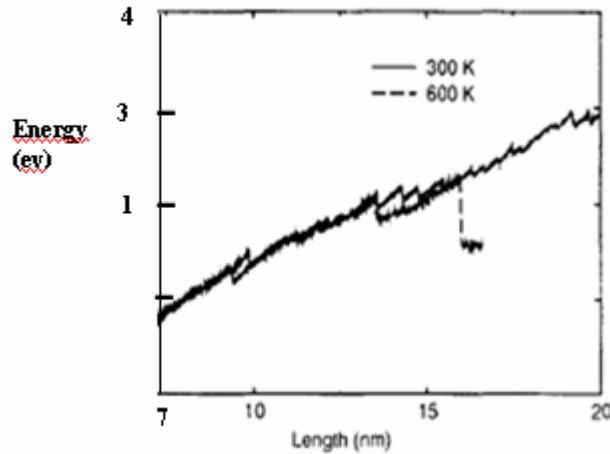


Figure IV-4: Augmentation du mélange d'énergie avec l'augmentation de longueur du nanotube de carbone [37].

IV-2-3- Dynamique moléculaire à pression constante pour des composites avec des nanotubes de différentes longueurs et différents diamètres - résultats:

Une simulation de dynamique moléculaire a été effectuée sur un modèle de composite CNT/PE afin de suivre les changements de la cellule en fonction du temps. Les investigations en dynamique moléculaire, sous ensemble NPT, (nombre de particules, pression et température constantes), ont été réalisées dans une boîte de simulation à température ambiante 298 K, L'intégration des équations de mouvement newtoniennes durant les simulations de DM a été fait selon l'algorithme de Verlet [43], avec un pas d'intégration de 1 fs, pendant une durée de 50 ps, et un nombre de cutoff (Rc) égal à 8.50. Nous utilisons la méthode de Berendsen et Parnillo [50] pour contrôler la température et la pression.

IV-2-3-1- Contrainte- déformation et discussion :

Après des temps de simulation importants sous ensemble NPT avec le module DR nous obtenons les résultats suivants -figure IV-5-

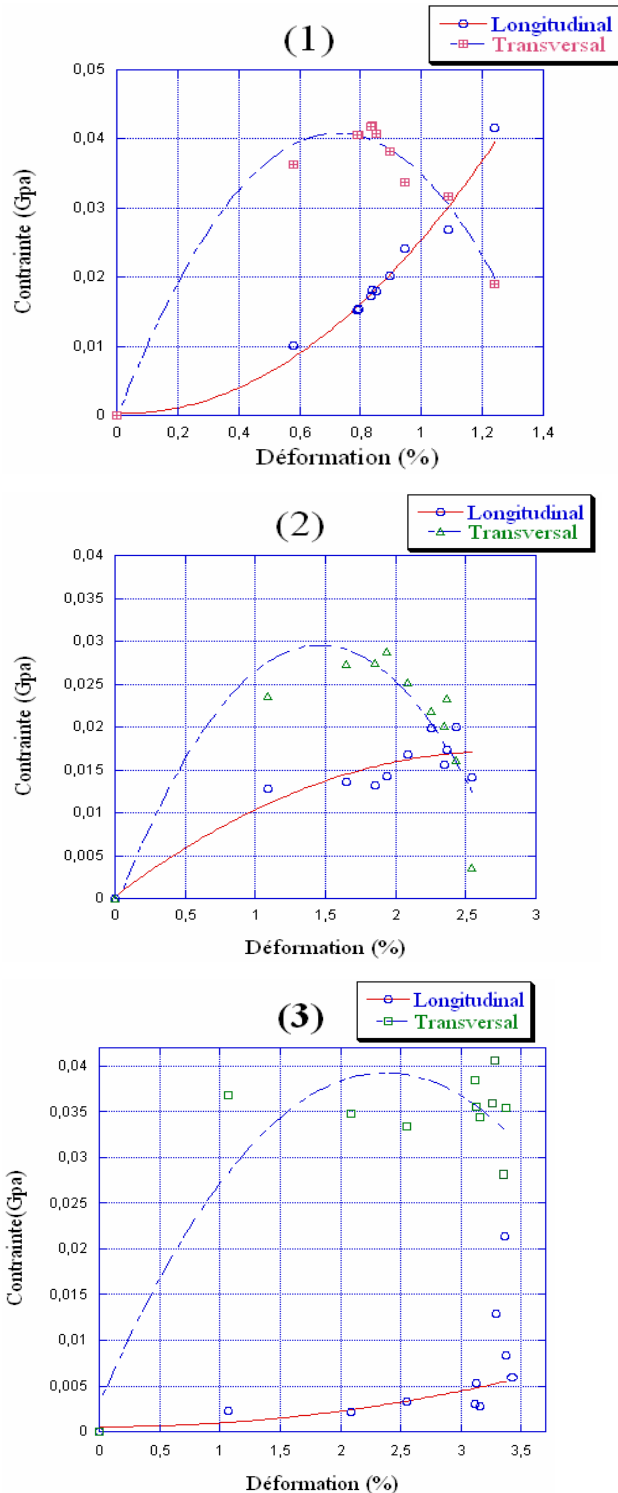


Figure IV-5- Courbes de contrainte –déformation longitudinale et transversale pour un composite avec 1- des nanotubes de grande longueur (51.12 Å) 2- des nanotubes de moyenne longueur (34.08 Å) 3- des nanotubes de petite longueur (8.52 Å) .

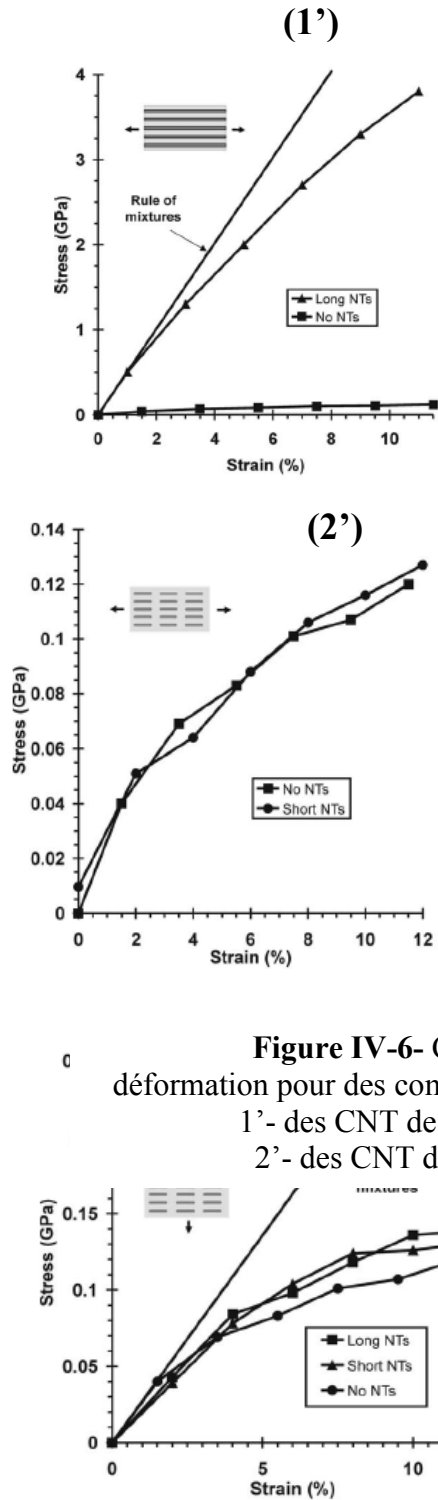


Figure IV-6- Courbes de contrainte-déformation pour des composites CNT/PE avec 1'- des CNT de grande longueur [51] 2'- des CNT de petite longueur [51]

Figure IV-7- Courbes de contrainte-déformation transversale des composites CNT/PE de grand et de petite longueur] [51]

Discussion :

La figure IV-5- représente les courbes de contraintes- déformations longitudinale et transversale des composites nanotubes de carbone / PE de différentes longueurs.

Pour la figure IV-5-1, nous observons que la déformation augmente avec l'augmentation de contrainte. Dans la direction transversale et à court terme l'application d'une contrainte de 0.04 Gpa montre une déformation de 0.8 % qui est le seuil de déformation du nanotube. Au-delà, on peut dire qu'il y a une fissure de nanotube ou la ruine du nanocomposite.

Par contre, dans la direction longitudinale, à long terme l'application d'une contrainte de 0.04 Gpa montre une déformation de 1.2 % et le comportement du composite est élastique.

Sur la figure IV-5-2, nous observons les mêmes remarques que dans le cas de composite de grande longueur, mais le seuil de déformation dans la direction transversale est plus élevé que dans le cas précédent (1.5 % de déformation pour 0.03 Gpa de contrainte), puis on observe que la contrainte diminue jusqu'à la valeur 0.015 Gpa. Par contre, dans la direction longitudinale le composite avec un nanotube de moyenne longueur accepte une faible contrainte (0.017 Gpa) pour une déformation maximum de 2.5 % c'est-à-dire que le renforcement du composite dans la direction longitudinale est meilleur que dans l'autre direction.

Sur la figure IV-5-3, la courbe de contrainte montre une grande déformation jusqu'à 3.5 % pour une contrainte de 0.02 Gpa (pour la direction longitudinale), mais la direction transversale demande toujours une contrainte plus élevée (0.039 Gpa et 2.4 % de déformation), puis on observe que la contrainte diminue jusqu'à 0.026 Gpa.

La contrainte dans la direction transversale diminue dans les trois composites à cause de la fissure du nanotube de carbone c'est-à-dire que le matériau est très fragile dans cette direction que dans l'autre direction qui demande un long terme pour la déformation.

L'alignement des CNTs dans la matrice du polymère peut améliorer sensiblement les performances mécaniques du composite. Les performances mécaniques n'en sont pas linéairement proportionnelles à la déformation de CNT, mais il existe un seuil de performance [73].

D'après nos résultats de calculs et à partir des résultats expérimentaux de F. Dalmas [1] et de B. Aïssa [73], on conclut que la cause principale des petites déformations est l'enchevêtrement des nanotubes de carbone et la mauvaise dispersion des CNT dans la matrice polymère, alors que la bonne dispersion des nanotubes de carbone dans la direction longitudinale nécessite des CNTs de grande longueur.

Nos résultats sont comparables aux résultats de modélisation obtenus par S.J.V. Frankland et al [51] (figures IV-6 et 7), Q.H. Zeng et al [78] (figure IV-8), et aux résultats expérimentaux obtenus par V. Shàkalová et al [73]- figure IV-9.

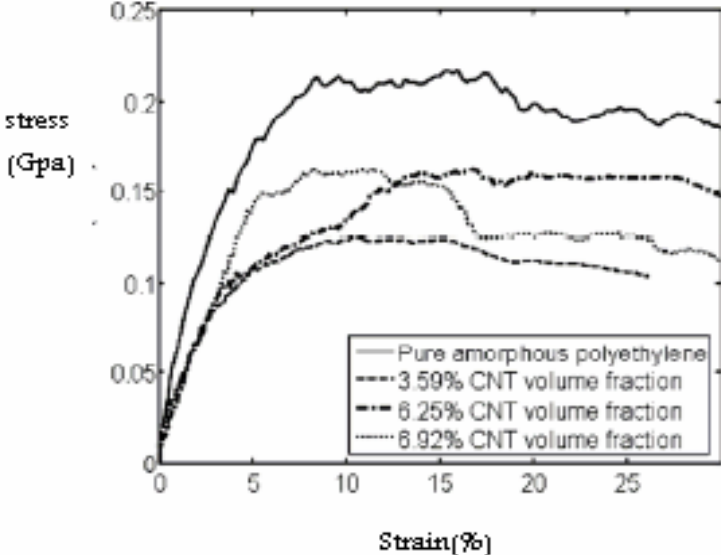


Figure IV-8: Courbe de contrainte –déformation pour des nanotubes courts dans la matrice de polyéthylène [78].

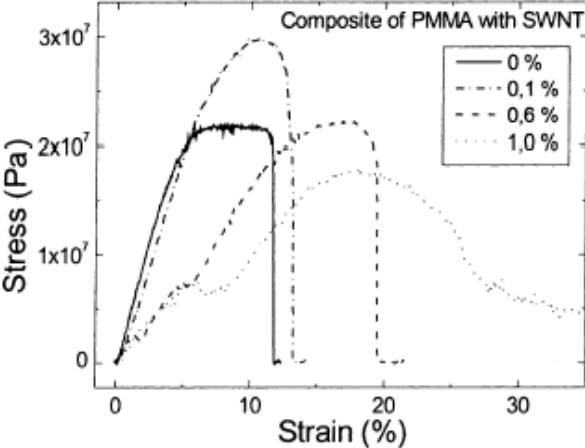


Figure IV-9: Contrainte- déformation pour les échantillons de composites SWNT-PMMA [73].

Sur toutes les figures précédentes, on observe un maximum de déformation. En continuant à appliquer la contrainte, la déformation diminue à cause de la mauvaise dispersion des CNTs et à cause de la fracture des nanotubes. Ces résultats sont confirmés par des observations microscopiques [81][161] comme le montre la figure IV- 10 suivante.

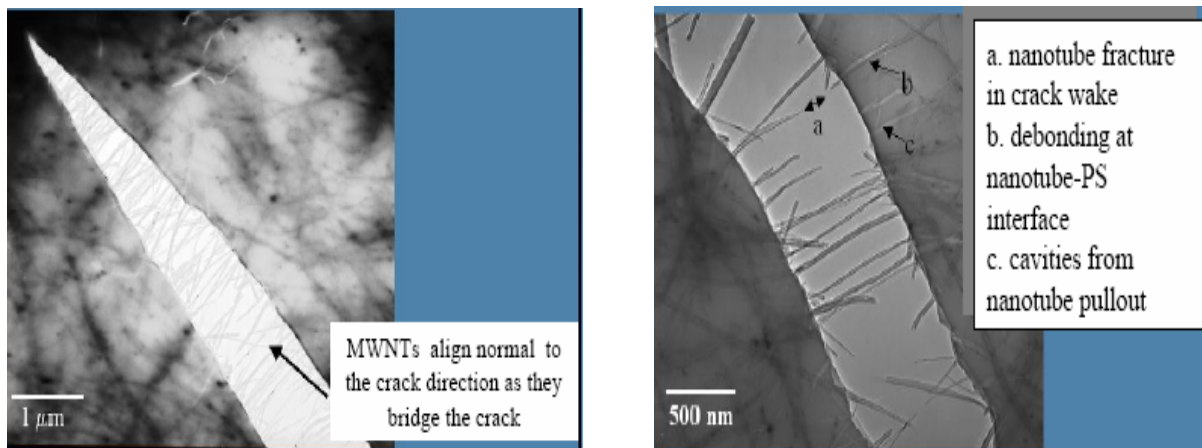


Figure IV -10: Fracture de CNT composite [81]

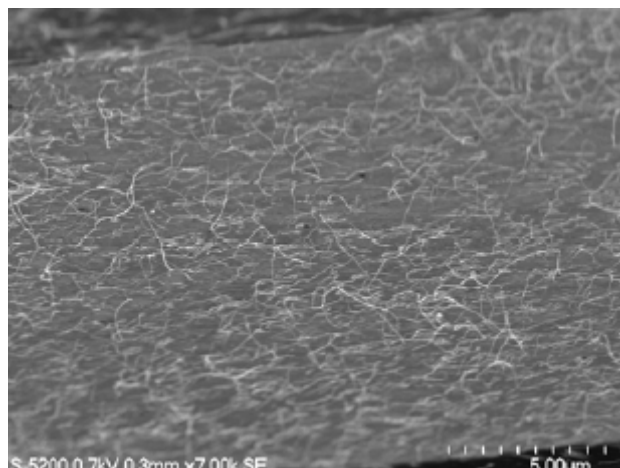


Figure IV- 11: Image de dispersion de 0.5 % SWNT /polyimide par SEM [57].

Pour bien comprendre l'amélioration des propriétés mécaniques de notre composite (polyéthylène/SWNT zigzag), nous allons monter les résultats du module d'Young pour des composites PE-CNT de différentes longueurs qui sont représentés par la figure IV-11 suivante:

IV-2-3-2- Module d'Young :

La figure IV-12- suivante représente les modules d'Young des trois composites :

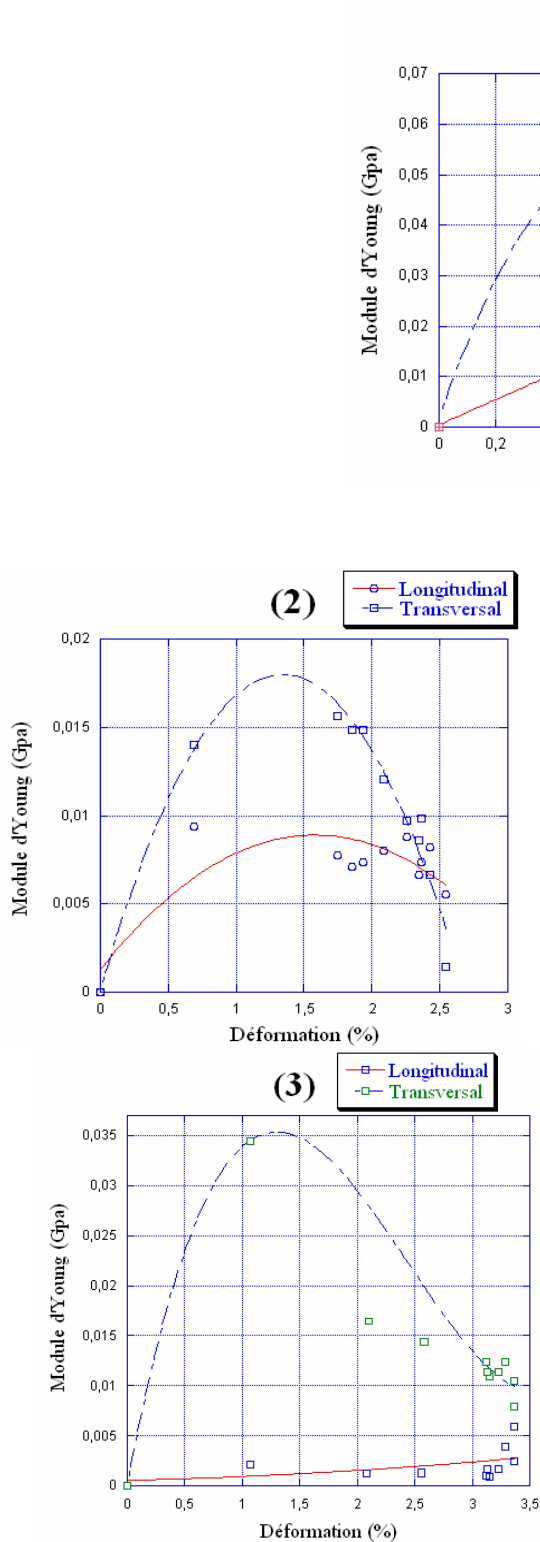


Figure IV-12: Courbes des modules d'Young longitudinal et transversal en fonction de la déformation subie par le composite
 1- nanotubes de carbone de grande longueur / PE
 2- nanotubes de carbone de moyenne longueur / PE
 3- nanotubes de carbone de petite longueur / PE

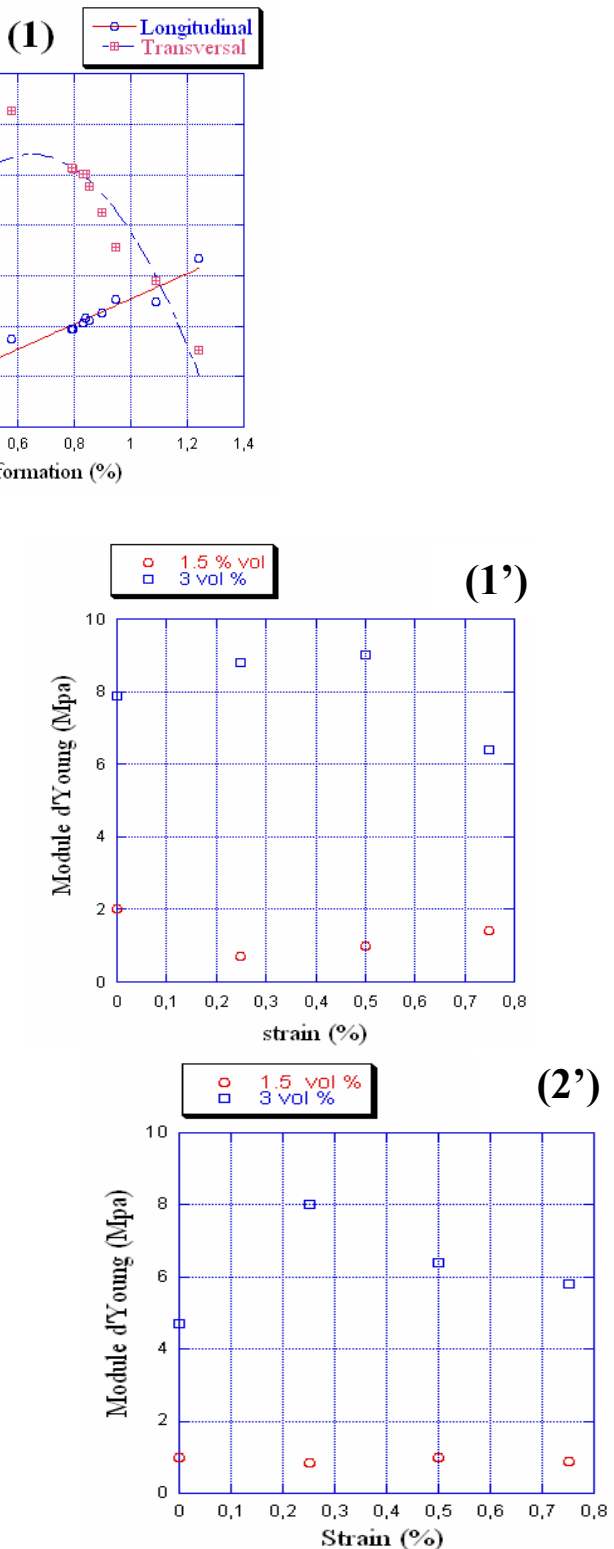


Figure IV-13: Evolution du module d'Young en fonction de la déformation pour différents nanocomposites
 1'- E(films évaporé) [1]
 2'- FP (film pressé)[1].

Discussion :

La figure IV-12, présente les courbes des modules d'Young longitudinal et transversal pour des composites nanotube de carbone /PE de différentes longueurs.

Pour la figure IV-12-1, le module d'Young longitudinal augmente avec la déformation jusqu'à atteindre une valeur de 0.035 Gpa et de 1.2 % de déformation. Le module d'Young transversal montre à court terme une grande valeur (voisine de 0.06 Gpa) pour une déformation de 0.6 %. Puis, on observe que ce module diminue jusqu'à la valeur 0.015 Gpa, cette différence entre les deux courbes montre que le renforcement dans la direction longitudinale est plus résistif par rapport à la direction transversale.

Dans la figure IV-12-2, les modules d'Young longitudinal et transversal augmentent avec la déformation jusqu'à un maximum de 1.6 % avec un module de 0.009 Gpa pour la direction longitudinale et jusqu'à 0.017 Gpa et 1.4 % pour la direction transversale. Ensuite, on observe que ces modules diminuent jusqu'aux valeurs 0.006 Gpa et 0.002 Gpa respectivement.

La figure IV-12-3, montre la variation du module d'Young dans les deux directions. Pour la direction longitudinale, on peut dire que le module d'Young augmente progressivement jusqu'à 0.0052 Gpa pour une déformation de 3.49 %. Par contre, dans la direction transversale où le module d'Young augmente à court terme jusqu'à un maximum de 0.035 Gpa de contrainte et 1.1% de déformation. Ensuite, on observe que ce module diminue jusqu'à 0.01Gpa. Le composite qui contient des nanotubes de petites longueurs est plus fragile que le composite avec des nanotubes de grande longueur.

D'après les résultats expérimentaux de R. Andrews [81], le module d'Young transversal diminue à cause des fissures des nanotubes de carbone, ce qui vérifie nos résultats.

Nos résultats montrent que le module d'Young augmente avec l'augmentation des longueurs des nanotubes de carbone, le renforcement dans la direction longitudinale est meilleur que celui obtenu dans la direction transversale.

Théoriquement, nos résultats sont comparables aux résultats expérimentaux obtenus par F. Dalmas [1] (figure IV-13) et aux résultats de modélisation obtenus par G. M. Odegard et al [8] (figures IV-14-15).

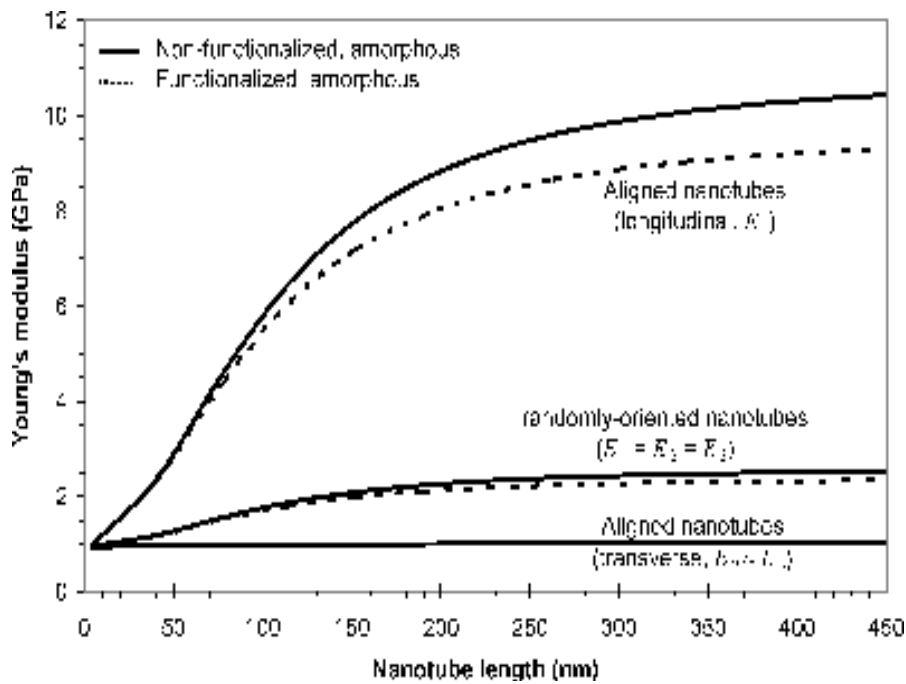


Figure IV-14: Modules de Young longitudinaux (E_1) et transversaux (E_2) des systèmes composites (PE/CNT) en fonction de la longueur des nanotubes de carbone [8]

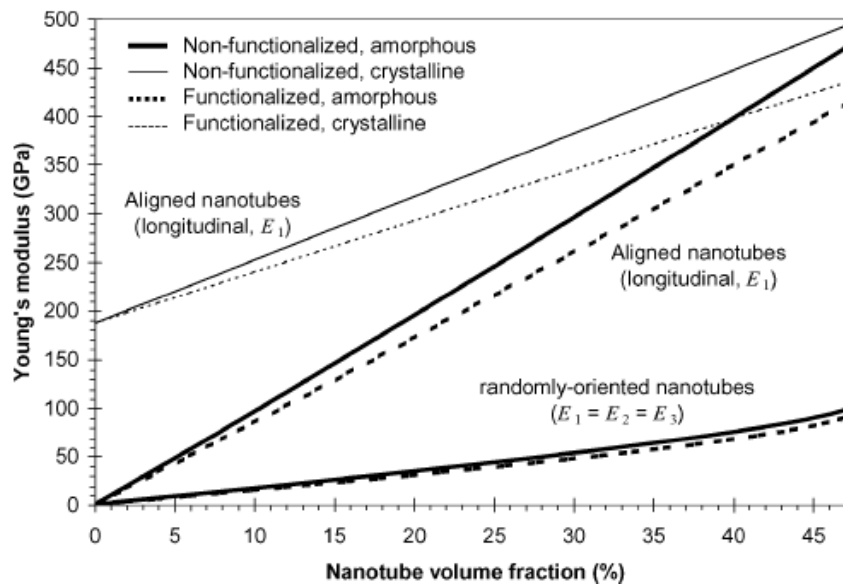


Figure IV-15: Modules de Young longitudinaux (E_1) des systèmes composites (PE/CNT) en fonction de la fraction volumique de nanotube pour une longueur de 400 nm [8]

Il est évident que la fraction volumique est directement reliée aux longueurs des nanotubes de carbone, donc on peut utiliser les courbes donnant le module d'Young en fonction de la fraction volumique de la littérature [8] pour la comparaison.

IV-3- Composites avec des nanotubes de différents diamètres :

IV-3-1- Résultats de construction des composites avec des nanotubes de différents diamètres:

Le composite étudié est obtenue par le greffage de 6 chaînes de PE constituée chacune de 25 monomères (de densité 0.71 g/cm^3) sur un SWNT zigzag de différents diamètres. La figure IV-16 suivante présente les cellules de simulation après construction.

Le tableau IV-3 suivant présente une comparaison entre les dimensions des cellules de simulations pour des composites avec des nanotubes de différents diamètres, avant et après la construction.

Le diamètre de nanotube (Å)	Les cellules de simulation	
	avant construction $a = b = c$	après construction $a = b = c$
23.49	29.74	33.33340
18.01	27.91	31.28340
14.09	26.45	29.65000
7.83	23.26	26.06880

Tableau IV-3: Comparaison entre les dimensions des cellules de simulations des composites CNT/PE de différents diamètres avant et après la construction.

Nous observons que les dimensions de la cellule de simulation augmentent avec l'augmentation du diamètre des nanotubes de carbone.

On constate que le nanotube occupe toute la cellule (d) à cause du faible diamètre. Par contre les autres nanotubes occupent la moitié des cellules.

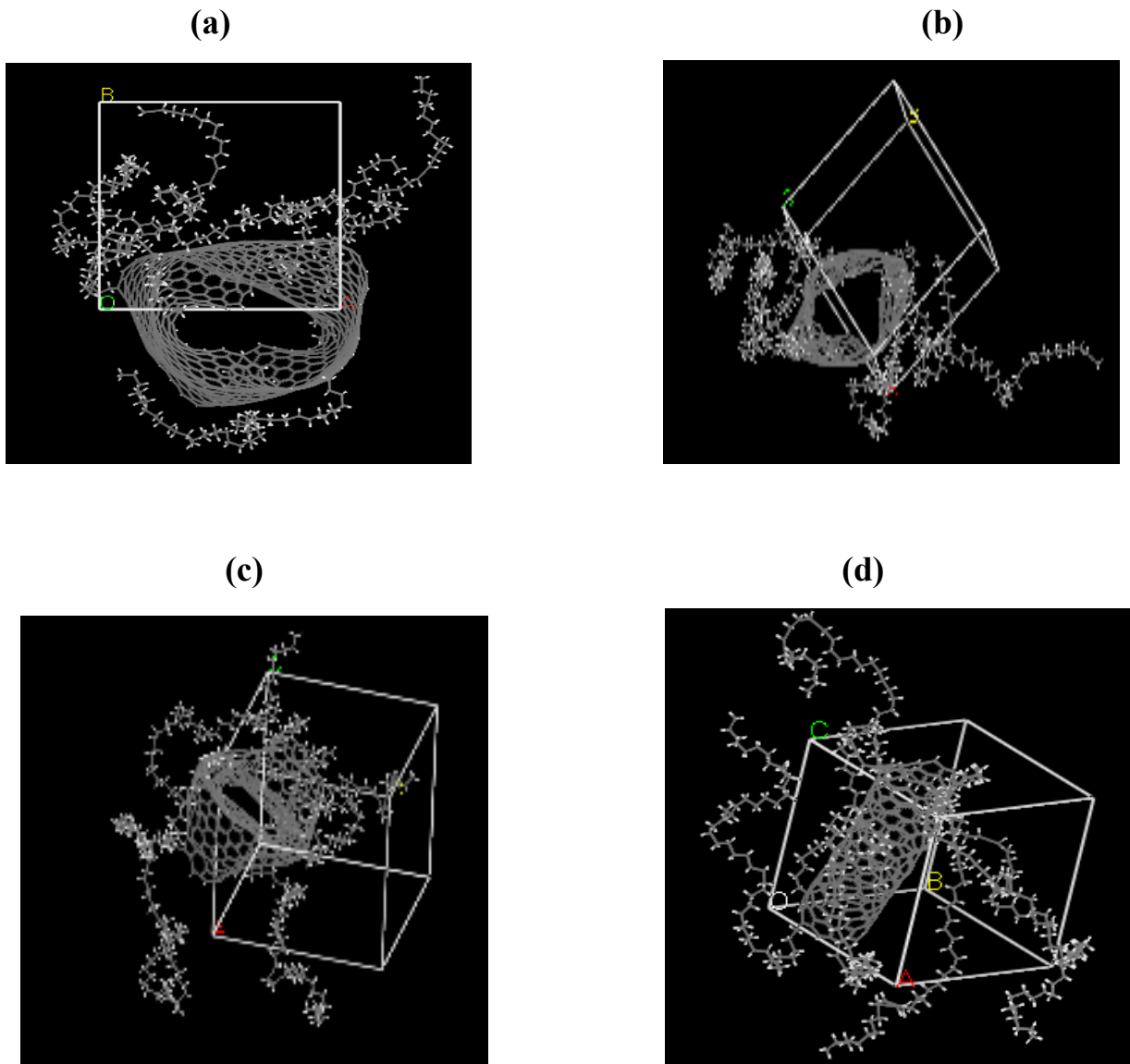


Figure IV-16: Construction du composite de 6 chaînes de PE greffées sur

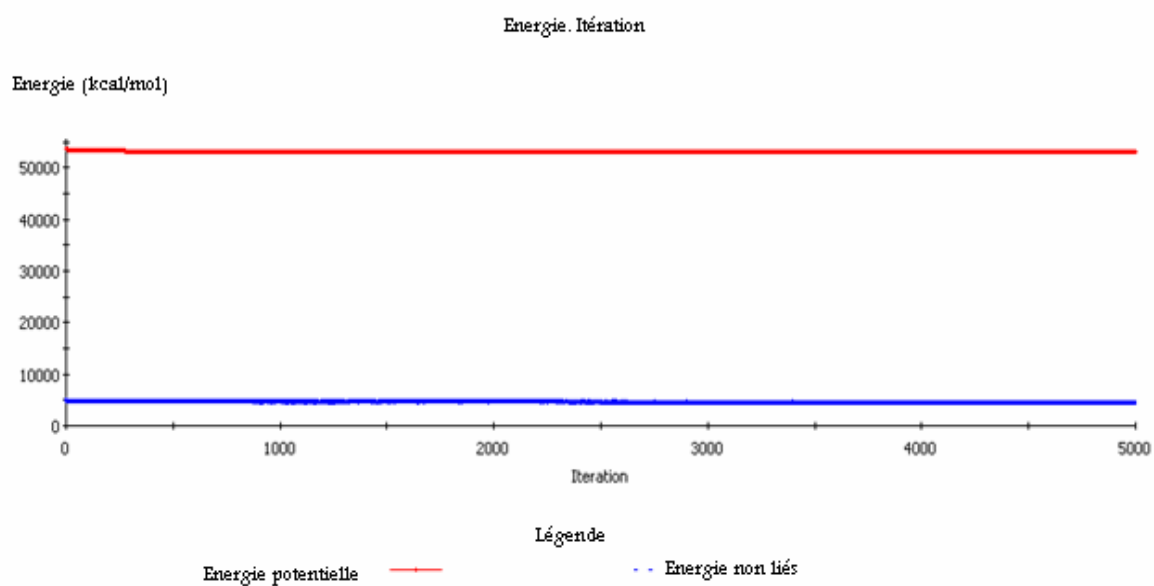
un SWNT de diamètre: (a) 23.49 \AA , (b) 18.01 \AA , (c) 14.09 \AA , (d) 7.83 \AA

Avec toujours les méthodes de minimisation, le nombre d'itérations est égal à 5000, les résultats de minimisation sont présentés sur la figure IV-17 suivante:

IV-3-2- Minimisation des composites CNT/PE de différents diamètres - résultats:

Nous utilisons le module DR, avec les trois méthodes de minimisation (voir chapitre III) et nous obtenons les résultats suivants:

(a)



(b)

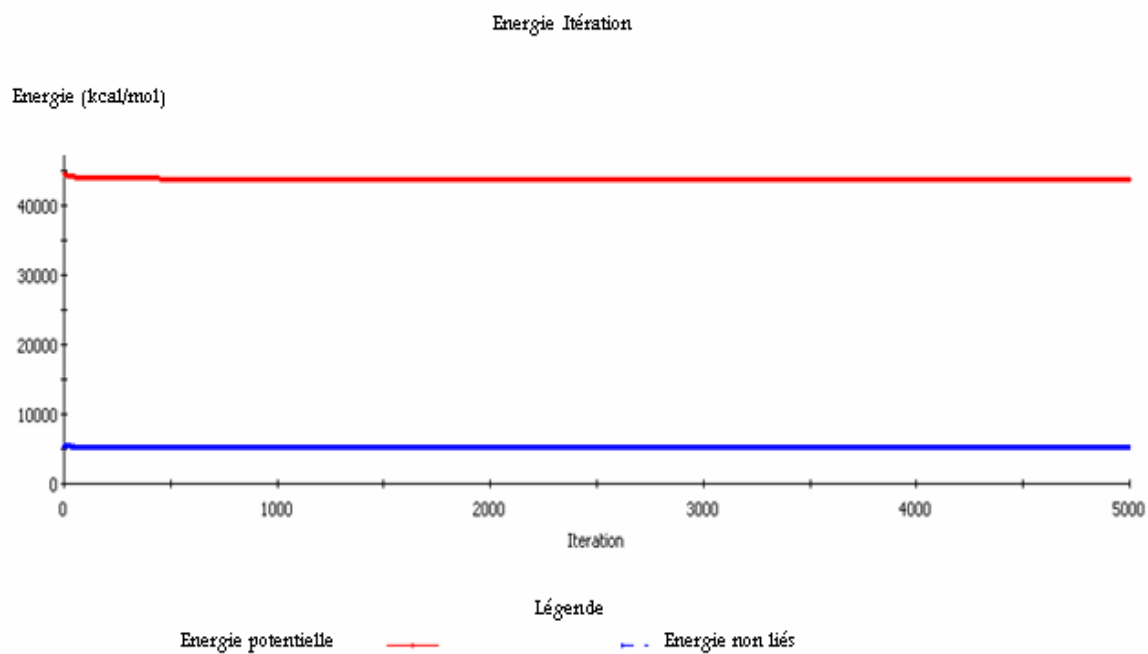
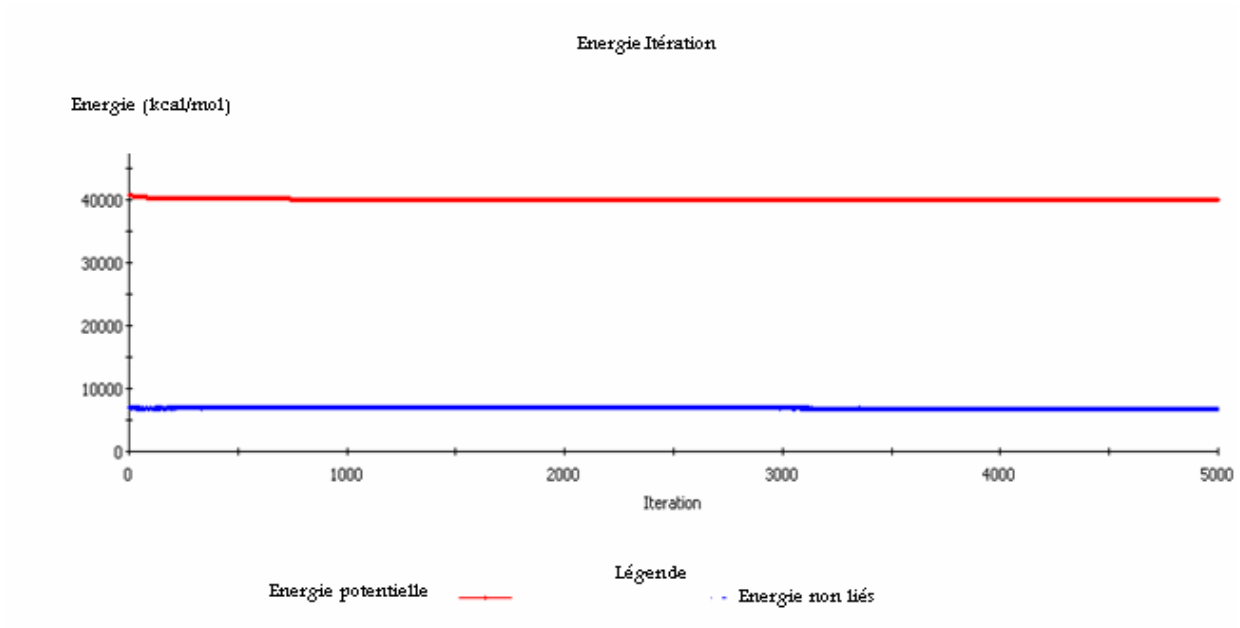


Figure IV-17: Variation de l'énergie en fonction du nombre d'itérations pour un composite de 6 chaînes de PE greffées sur un SWNT (10.0)
(a) de grand diamètre (23.49 \AA); (b) de moyen diamètre (18.08 \AA);

(c)



(d)

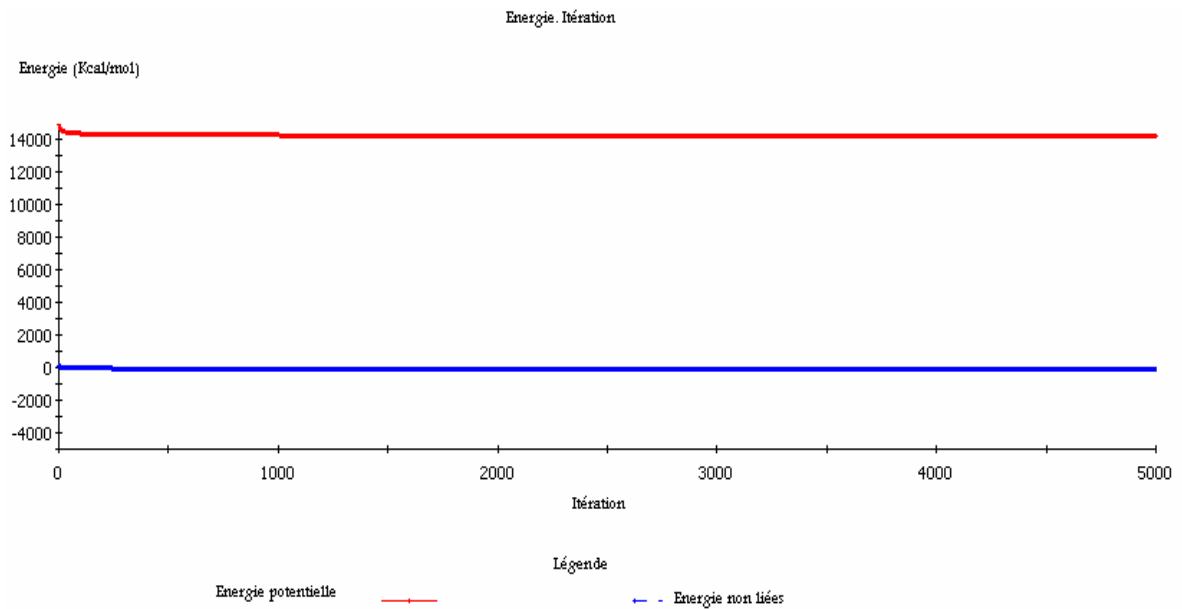


Figure IV-17: Variation de l'énergie en fonction du nombre d'itérations pour un composite de 6 chaînes de PE greffées sur un SWNT (10.0)

(c) de moyen diamètre (14.09 \AA), (d) de petit diamètre (7.83 \AA)

Le tableau suivant est une comparaison des énergies d'interactions (potentielles) pour les quatre composites:

Les énergies	SWNT/PE de 23.49 Å de diamètre	SWNT/PE de 18.01 Å de diamètre	SWNT/PE de 14.09 Å de diamètre	SWNT/PE de 7.83 Å de diamètre
Potentielle totale (kcal/mol)	52981.37	43631.49	39894.98	14204.79
Electrostatique (kcal/mol)	-50.02	-33.31	-12.16	7.01
van der Waals Repulsive (kcal/mol)	12741.36	12072.12	13235.46	3473.42
van der Waals Attractive (kcal/mol)	-8073.29	-6895.67	-6375.98	-3595.67
Intermoléculaire "Non liés" (Total) (kcal/mol)	4618.05	5143.14	6847.32	-115.24
Elongation d'angle (kcal/mol)	540.76	537.82	910.07	100.60
Déformation de liaison (kcal/mol)	3383.63	3472.14	4762.31	57.41
Torsion (kcal/mol)	44519.98	33994.91	26480.29	14304.54
Inversion (kcal/mol)	137.47	178.68	173.62	169.88
Reste (Total)	-135.24	-120.82	-94.44	-83.22
liaison d'hydrogène (kcal/mol)	0.00	0.00	0.00	0.00

Tableau IV-4- Paramètres d'énergie potentielle après minimisation pour les quatre composites SWNT/PE de différents diamètres.

Sur la figure IV-17, l'énergie potentielle et l'énergie des interactions intermoléculaires "non liées" ne varient pas en fonction du nombre d'itérations pour chaque composite.

Le tableau précédent montre la comparaison des énergies potentielles entre les quatre composites. Pour un composite de grand rayon SWNT (30.0), l'énergie potentielle est plus forte que des composites SWNT (23.0) et SWNT (18.0) et (10.0),

mais pour l'énergie de van der Waals (attractive), le composite SWNT/PE de petit diamètre a de plus fortes interactions que le composite SWNT/PE de grand diamètre. l'énergie intermoléculaire « non liés » montre une valeur plus faible pour le composite SWNT/PE de petit diamètre à cause de la faible énergie de van der waals (répulsive) entre les molécules de nanotube et les molécules de PE. Nos résultats sont analogues à ceux de A. Allaoui [20], qui montrent une diminution de l'énergie d'interaction en fonction de l'augmentation du rayon du nanotube de carbone.

Sur la figure IV-18, et dans l'intervalle $[12 \text{ \AA} - 25 \text{ \AA}]$ la courbe de l'énergie des interactions intermoléculaires "non liées" représente le même comportement que les résultats expérimentaux obtenue par A. Allaoui [20] -figure IV-19.

Par contre dans l'intervalle $[7 \text{ \AA} - 11 \text{ \AA}]$ les énergies des interactions intermoléculaires "non liées " augmentent en fonction du diamètre à cause de l'interaction entre les molécules de PE et les molécules de nanotubes (interactions de van der Waals).

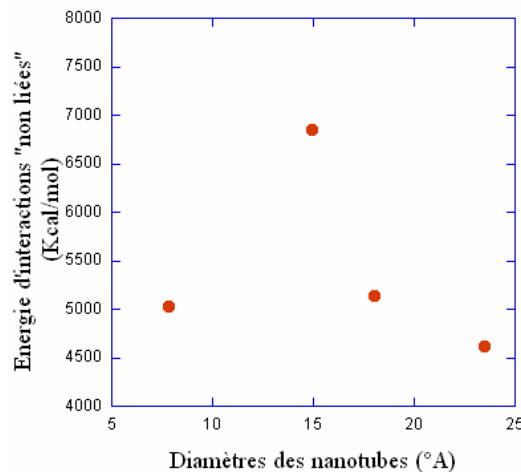


Figure IV-18: Variation de l'énergie d'interactions intermoléculaires "Non liées" en fonction du diamètre des nanotubes.

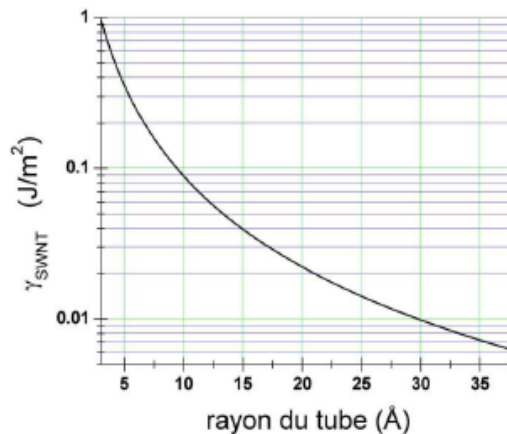


Figure IV-19: Energie de surface d'une monoparoi en fonction de son rayon [20]

IV-3-3- Résultats de contrainte – déformation et discussion :

Après des temps de simulation très longs, nous obtenons les résultats suivants:

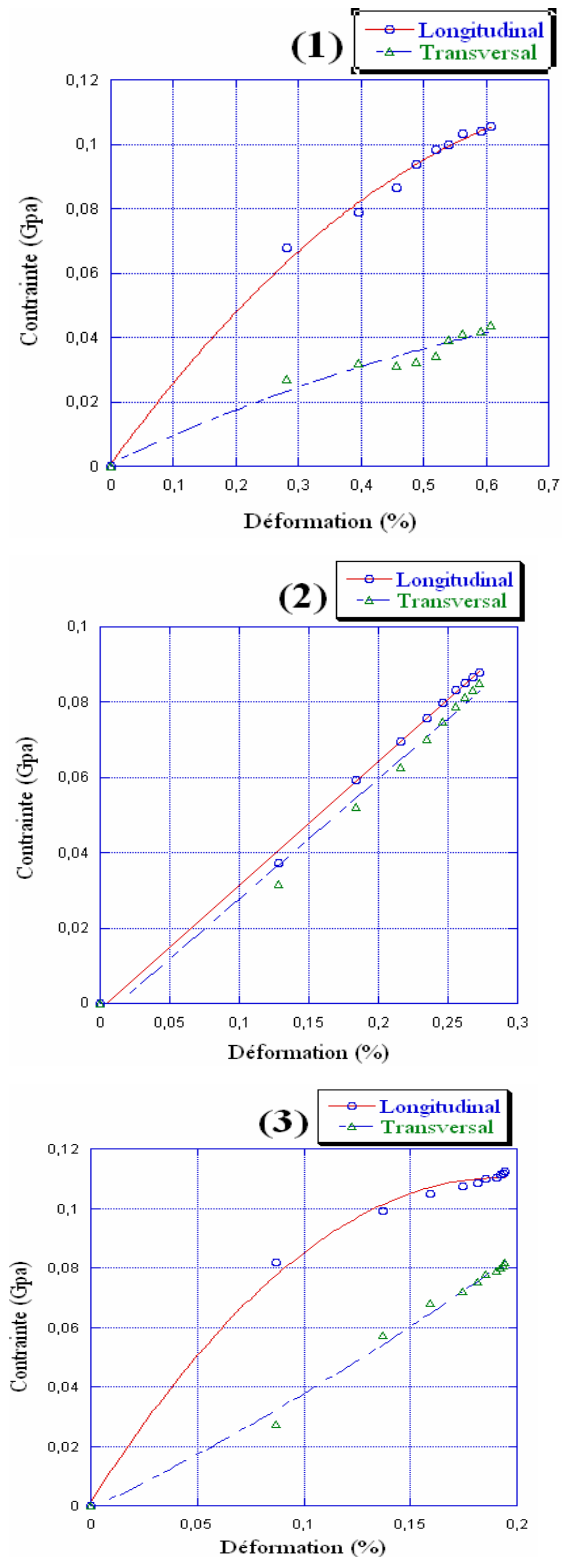


Figure IV-20: Courbes de contraintes –déformations longitudinale et transversale pour un composite PE avec 1- des nanotubes de grand diamètre
2- des nanotubes de moyen diamètre
3- des nanotubes de petit diamètre.

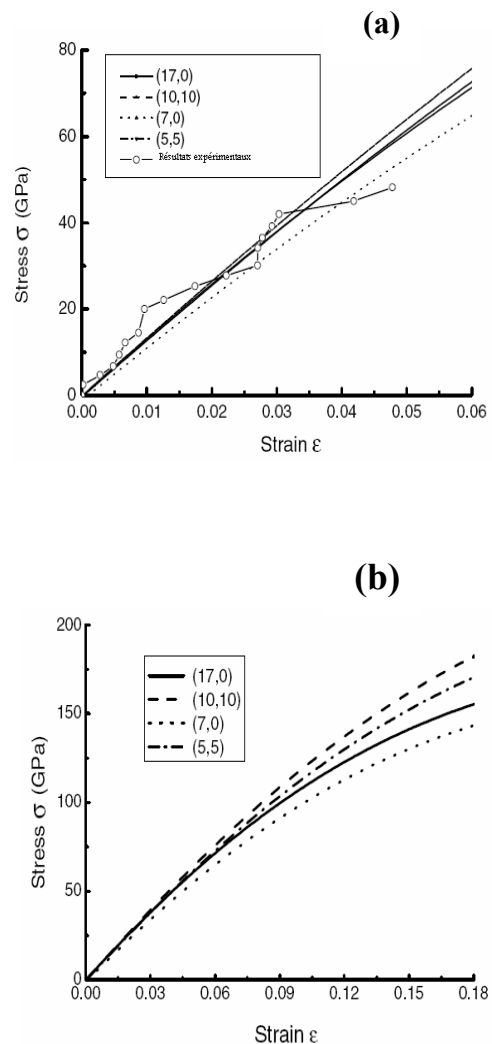


Figure IV-21 Courbe de contrainte- déformation (a) résultats numériques [62],(b) comparaison avec les résultats de Yu et al [62]

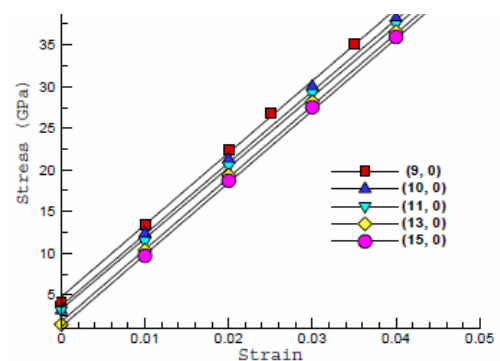


Figure IV-22 Courbes de contrainte- déformation pour des nanotubes de type (n.0) [36]

Discussion :

La figure IV-20, représente les courbes de contraintes- déformations longitudinale et transversale des composites PE/ nanotubes de carbone de différents diamètres.

Dans les figures IV-20-1, IV-20-2 et IV-20-3 respectivement, la contrainte longitudinale présente une variation linéaire en fonction de la déformation jusqu'à (0.109 Gpa et 0.6%) pour des composites SWNTs/PE de grand diamètre, (0.087Gpa et 0.27%) pour des composites CNTs/PE de moyen diamètre, (0.11Gpa et 0.19%) pour des composites avec des nanotubes de petit diamètre.

La contrainte transversale représente aussi une variation linéaire en fonction de la déformation jusqu'à (0.04Gpa et 0.6%) pour des composites de grand diamètre, (0.085 Gpa et 0.27%) pour des composites avec CNTs /PE de moyen diamètre et (0.08 Gpa et 0.19 %) pour des composites avec des nanotubes de petit diamètre.

On constate que la déformation augmente avec l'augmentation du diamètre des nanotubes, le composite avec des nanotubes de petit diamètre nécessite une contrainte élevée pour une faible déformation (figure IV-23) Nous concluons que plus le diamètre est faible plus le renforcement est meilleur.

Nos résultats sont comparables aux résultats numérique et expérimentaux obtenus par X.Q. Feng [62]- figures IV-21 et par S. Namilae [36]-figure IV-22.

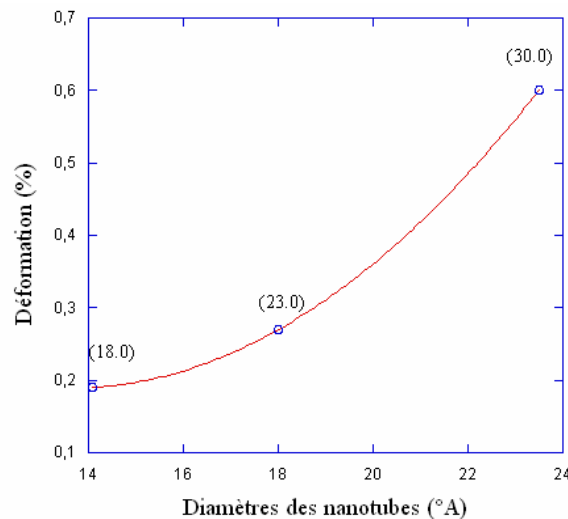


Figure IV-23-Valeurs critiques de déformation pour différents diamètres de nanotube.

IV-3-4- Module d'Young et discussion:

La figure suivante représente les résultats obtenus pour le module d'Young des trois composite SWNTs/PE de différents diamètres

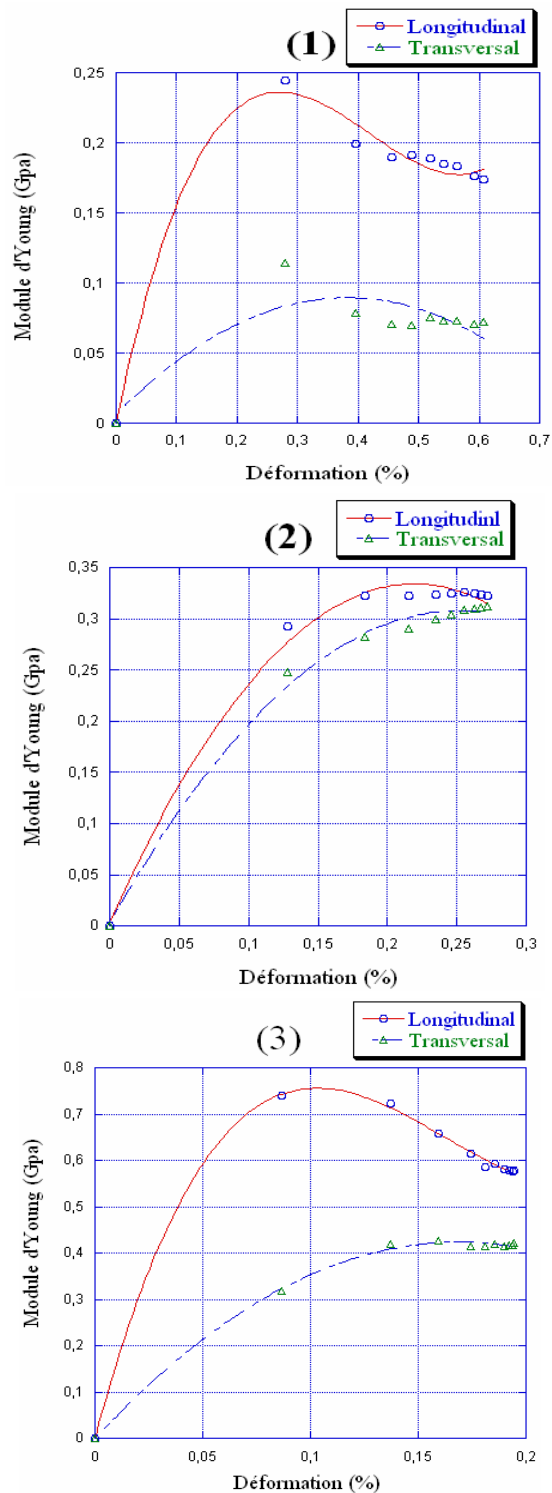


Figure IV-24: Courbes des modules d'Young longitudinal et transversal en fonction de la déformation subie par le composite 1- nanotubes de carbone de grand diamètre/PE 2-nanotubes de carbone de moyen diamètre/PE 3-nanotubes de carbone de petit diamètre /PE.

Discussion :

La figure IV-24, présente les courbes des modules d'Young longitudinal et transversal en fonction de la déformation pour des composites avec différents diamètres de nanotube.

Sur la figure IV-24-1, le module d'Young longitudinal augmente avec la déformation jusqu'à atteindre une valeur de 0.24 Gpa de contrainte et 0.29 % de déformation puis, nous observons que ce module est diminué jusqu'à 0.17 Gpa, le module transversale montre aussi une déformation de 0.29 % avec une application de 0.11 Gpa. Ensuite, nous observons que ce module diminue jusqu'à 0.07 Gpa donc ce matériau perd son comportement mécanique dans les deux directions.

Dans la figure IV-24-2, les modules d'Young longitudinal et transversal augmentent avec la déformation jusqu'à un maximum de 0.25 % et 0.32 Gpa pour la direction longitudinale et jusqu'à 0.31 Gpa et 0.25 % pour la direction transversale. Ensuite on observe que ces modules restent constants jusqu'à 0.27 % de déformation.

Dans la figure IV-24-3, les modules d'Young longitudinal et transversal augmentent avec la déformation jusqu'à un maximum de 0.1 % avec un module de 0.75 Gpa pour la direction longitudinale et jusqu'à 0.4 Gpa et 0.16 % pour la direction transversale. Ensuite on observe que le module longitudinal diminue jusqu'à 0.59 Gpa et le module transversal reste constant jusqu'à 0.19 % de déformation.

Les résultats obtenus dans la littérature par R.B. Pipes et al [63] montrent que le module d'Young diminue à cause de l'augmentation du diamètre des nanotubes, ce qui vérifie nos résultats.

La figure IV-25, représente la variation du module d'Young en fonction du diamètre des nanotubes pour notre composite SWNT/PE.

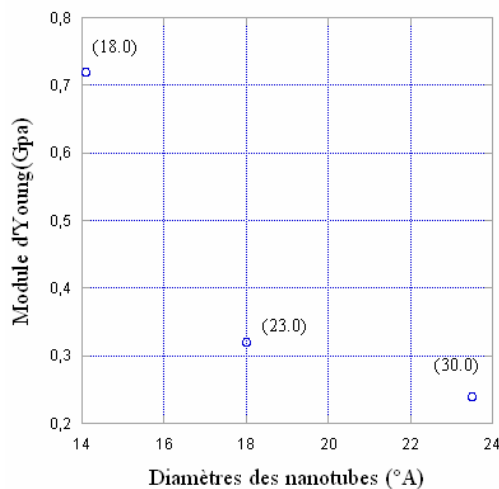


Figure IV-25 : Variation du module d'Young en fonction du diamètre des nanotubes pour notre composite SWNT/PE.

Nous observons que le diamètre du nanotube est un facteur important pour l'augmentation du module d'Young, le bon renforcement des matrices polymère besoin des nanotubes de grandes longueurs et de faible diamètre.

Généralement, le composite se renforce mécaniquement en fonction du CNT incorporé, et atteint ses meilleures performances pour des nanotubes de grandes longueurs et de faibles diamètres.

Donc on peut dire que le composite de CNT/ polyéthylène est un composite solide, le module d'Young de ce dernier est très important dans le classement des matériaux nanocomposites.

Conclusion générale

Conclusion Générale

Le présent travail nous a permis de présenter une étude du comportement mécanique des nanocomposites polymère et nanotubes de carbone, en vue de faciliter leur utilisation en électronique sachant que les CNTs peuvent servir de renforts conducteurs pour dissiper l'électricité statique dans des équipements de fabrication de disques durs ou de semi-conducteurs, Par exemple. Ainsi, en combinant les propriétés du PMMA et les propriétés des SWNTs, nous aurons un polymère renforcé électroniquement fonctionnel, électriquement et thermiquement conducteur applicable aux cellules photovoltaïques, diodes et écrans,...ect.

Ce mémoire consiste en une synthèse bibliographique sur les propriétés mécaniques des nanotubes et des nanocomposites, en faisant apparaître particulièrement la nature des interactions polymère/nanotube.

Pour prédire l'effet de fonctionnalisation sur les différentes propriétés des nanocomposites, nous avons appliqué le modèle physique R.V.E au nanocomposite polyéthylène (amorphe de base densité)/ SWNT (zigzag).

La simulation des propriétés thermiques (énergie d'interaction) et mécaniques (contrainte-déformation et module d'Young) des composites PE/CNT par la dynamique moléculaire constituent à ce jour un domaine de discussion dans la littérature.

Plusieurs résultats sont à souligner dans ce travail. Nous avons observé que l'augmentation de la longueur des CNTs entraîne une augmentation de l'énergie d'interactions ainsi que celle du module d'Young.

La diminution des diamètres implique une augmentation de l'énergie d'interactions ainsi que celle du module d'Young des nanocomposites. Nos résultats montrent également que le renforcement dans la direction longitudinale est meilleur que celui obtenu dans la direction transversale.

A travers les résultats dans la littérature, nos résultats s'expliquent par la fissure des CNTs et par la mauvaise dispersion des nanotubes dans la matrice de polyéthylène.

Ces explications pourraient constituer une suite de ce travail, en essayant d'introduire dans une première étape des CNTs fissurés dans notre modèle et d'étudier leur impact sur le comportement mécanique du nanocomposite obtenu.

L'effet de la dispersion des CNTs constituerait alors un deuxième axe de recherche. Nous pouvons également étudier le problème de l'orientation des CNTs dans la matrice polymère, ainsi que la présence de défauts dans les CNTs .

Nous concluons que les perspectives de ce travail sont nombreuses et nous ne pouvons tous les énumérer.

Bibliographie

Bibliographie

- [1] F. Dalmas «Composites à matrice polymère et nanorenforts : flexibles: Propriétés mécaniques et électriques », Thèse de Doctorat, INP de GRENOBLE, 2005.
- [2] E. Chabert « Propriétés mécaniques de nanocomposites à matrice polymère, approche expérimentale et modélisation », EDM de Lyon, N° 02 ISAL 0011, 2002.
- [3] N. Gopal Sahoo b, Y. Chae Jung a, H. Jin Yoo a, J. Whan Cho a «Influence of carbon nanotubes and polypyrrole on the thermal, mechanical and electroactive shape- memory properties of polyurethane nanocomposites », 67 1920–1929,2007.
- [4] M. H. sautereau « Matériaux polymères et composites », INSA LYON, N II, 1995.
- [5] A.Chateauminios «Cours matériaux composites, propriétés élastiques du pli unidirectionnel, approche micromécanique », Paris, 2000.
- [6] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and R. Saito «Physics of carbon nanotubes », vol 33, n°. 7, pp. 883 –891, 1995.
- [7] F. Michal Ashby et D. R.h. Jones « Matériaux Tome 1 et Tome 2 », Dunod, Paris ,1991.
- [8] G. M. Odegard, S. J. V. Frankland, T. S. Gates « Effect of Nanotube Functionalization on the Elastic Properties of Polyethylene Nanotube Composites », A. J, Vol. 43, N° 8, August 2005.
- [9] M. D. Gomez «Polystyrene grafting of CN_x nanotubes for the elaboration of polystyrene – based nanocomposites », Thèse de Doctorat, INDSA de Lyon, N° 2007-ISAL-00124, 2007.
- [10] N. Tchouar, «Etude intensive par simulation de dynamique moléculaire des propriétés thermodynamiques, structurales et de transport du Méthane liquide, du Néon liquide, de l’Azote liquide et de l’Hélium Fluide : approche de Feynman-Hibbs », Thèse de Doctorat USTO, 2005.
- [11] B. Fragneaud « Synthesis characterization of polymer/carbon nanotubes composites, impact of polymer grafting on the surface of CN_xMWNTS on the electrical and mechanical properties of the nanocomposites », Thèse de Doctorat, INDSA de Lyon, N° ISAL-00124, 2006.
- [12] M. Carrega et Coll « Matériaux polymères », Dunod, Paris, 2000.
- [13] G.W. Ehrenstein et F. Montagne «Matériaux polymères structure, propriétés et applications », ISBN 2-7462-0149-6, Paris 2000.

- [14] A. Rahman et F.H. Stillinger, *J.Chem.Phys*, 55, 3336, 1971.
- [15] S. Govindjee, J.L. Sackman «On the use of continuum mechanics to estimate the properties of nanotubes », *SSC*, 110: 227-230, 1999.
- [16] A. Krishnan, E. Dujardin, T.W. Ebbesen, and al «Young's modulus of single-walled nanotubes », *Phys. Rev. B*, 58(20): 14013-14019, 1998.
- [17] J.P. Salvetat, A.J Kulik, J.M. Bonard, A.D. Briggs, T. Stockli, K. Méténier, S. Bonnamy, F. Béguin, N.A. Burnham, L. Forro «Elastic modulus of ordered and disordered multiwalled carbon nanotubes », *Adv. Mater*, 11(2): 161-165,1999.
- [18] J.L. Leblanc «Propriétés mécaniques des polymères », UPEMC, Paris, Version 1.03, 2001.
- [19] M. Bozlar «Propriétés multifonctionnelles des composites nano/micro échelles: étude expérimentale et modélisation multi- échelle», CNRS-UMR 8579, 2005.
- [20] A. Allaoui « Comportement mécanique et électrique des enchevêtrements de nanotubes de carbone », Thèse de doctorat, Ecole Centrale, Paris, MSS/MAT CNRS UMR N ° 8579, 2005.
- [21] G. Gao « Large Scale Molecular Simulations with Application to Polymers and Nano-scale Materials », Thèse de doctorat, California Institute of Technology, 1998.
- [22] C. Goze, L. Vaccarini, L. Henrard, P. Bernier, E. Hernandez, and A. Rubio, «Elastic and mechanical properties of carbon nanotubes », vol. 103, pp. 2500–01, 1999.
- [23] T.C. Agin, J. He, Y. Qi, Y. Zhou, E. Demiralp, G. Gao, and W. A. Goddard, «Computational materials chemistry at the nanoscale », *J. Nanoparticle Res.* vol.1, pp. 51–69, 1999.
- [24] N. Hamada, S. I. Sawada, and A. Oshiyama, « New one-dimensional conductors: graphitic microtubules », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 68, no. 10, pp. 1579–81, 1992.
- [25] C. T. White, D. H. Robertson, and J.W. Mintmire, « Helical and rotational symmetries of nanoscale graphitic tubules », *Phys. Rev. B*, vol. 47, N° 9, pp. 5485–88, 1993.
- [26] M. Ricaud, « les nanotubes de carbone: quels risques, quelles prévention?», ND2286-210-2008.
- [27] P. Avouris, «Carbon nanotube electronics», NY10598, USA. 2002.
- [28] O. Lourie, M. Dyer, K. Moloni, T. Kelly, R. Ruoff and al « Strength and Breacking mechanisms of multiwalled carbon nanotubes under tensile load », *Science* 287: 637-640. 2000.
- [29] R.S. Ruoff, D. Qian, W. Kam Liu «Mechanical properties of carbon nanotubes: theoretical predictions and experimental measurements », *C. R. physique*, 4-993–1008, 2003.

- [30] E. Saether, R.B. Pipes, S.J.V. Frankland «Nanostructured composites: effective mechanical property determination of Nanotube Bundles », NASA/CR-2002-211461, ICASE Report N° 8, 2002.
- [31] S.K. Pregler, Y. Hu, and S.B. Sinnott « Engineering the fiber-matrix interface in carbon nanotube composite », University of Florida ,CHE-0200838. 2002.
- [32] G. Wang « Stabilité du nanotubes de carbone; fabrication et comportement mécanique du composites à base des nanotubes »,Thèse de doctorat, ENS, CACHAN/CNRS/ UMR 8535, 2006.
- [33] J.Man Park , D.Sik Kim , S.Ju Kim , P.Gee Kim , D.Jin Yoon and K. Lawrence DeVries, «Inherent sensing and interfacial evaluation of carbon nanofiber and nanotube/epoxy composites using electrical resistance measurement and micromechanical technique », Composites: Part B 38847–861, 2007.
- [34] C. Wei, D. Srivastava and K. Cho , «Thermal expansion and diffusion coefficients of carbon nanotube-polymer composites », NASA Center, MS 229-1, California 94035, 2007.
- [35] M. Wonga, M. Paramsothyb, X.J. Xud , Y. Renc, S. Lib, K. Liaoc, «Physical interactions at carbon nanotube-polymer interface », Polymer, vol 447757–7764, 2007.
- [36] S. Namilae « Deformation mechanisms at atomic scale: role of defects in thermomechanical behavior of materials », the florida state university, 2004.
- [37] G. M. Odegard and V.M. Harik « Constitutive modeling of nanotube- reinforced polymer composite systems », NASA/TM-211044, 2001.
- [38] C. A. Cooper, S. R. Cohen, A. H. Barber, and H. D. Wagner, «Detachment of nanotubes from a polymer matrix », App. Phys. Lett., vol. 81, N° 20, pp. 3873–75, 2002.
- [39] D. Srivastava, M. Menon, and K. Cho, «Nanoplasticity of single-wall carbon nanotubes under uniaxial compression », Phys. Rev. Lett., vol. 83, N° 15, pp. 2973–76,1999.
- [40] V. Marcadon « Effets de taille et d'interphase sur le comportement mécanique de nanocomposites particuliers ». Thèse de doctorat , Ecole polytechnique, 2005.
- [41] D. Ugarte, « Curling and closure of graphitic networks under electron-beam irradiation», Nature, vol. 359, pp. 707–09, 1992.
- [42] M. BAADEN «Dynamique moléculaire in silico », complément de cours. CNRS UPR9080, 2003.
- [43] A. Mediani « Etude des propriétés physiques de polyoxyéthylène et de Poly(Ethylène Glycol) par dynamique moléculaire ».Thèse de magistère. U.ST.0. 2008.

- [44] F. Ghalonci « Simulation des collisions dans les matériaux par la dynamique moléculaire et par BCA ». Thèse de magistère. U.S.T.O. 2007.
- [45] Y. Han, J.Elliott «Molecular dynamics simulations of the elastic properties of polymer/carbon nanotube composites », 39 315–323, 2007.
- [46] Q.H. Zenga, A.B. Yua, G.Q. Lub « Multiscale modeling and simulation of polymer nanocomposites», Prog. Polym. Sci. 33191– 269, 2008.
- [47] A. Al-Ostaz et G. Pal , P. Raju Mantena et A. Cheng «Molecular dynamics simulation of SWCNT– polymer nanocomposite and its constituents » , J Mater Sci 43:164–173, 2008.
- [48] J. Gou, K. Lau, «Modeling and simulation of carbon nanotube/polymer composites chapter 66 », ISBN: 1-58883-042, Volume 1, 2005.
- [49] P.K. Valavala and G.M. Odegard «Modeling techniques for determination of mechanical properties of polymer nanocomposites » Rev. Adv. Mater. Sci. 934-44, 2005.
- [50] N. Richard « Actinides et terres rares sous pression approche pseudo potentiel». Rapport de CEA-R-6003, 2002.
- [51] S.J.V. Frankland, V.M. Harik, G.M. Odegard, D.W. Brenner, T.S. Gates «The stress –strain behavior of polymer–nanotube composites from molecular dynamics simulation », Composites Science and Technology, 631655–1661, 2003.
- [52] M. Griebel and J. Hamaekers, «Molecular dynamics simulations of the elastic moduli of polymer –carbon nanotube », U. Bonn, Germany 6, D-53115, 2006.
- [53] C. Raynaud, «Dynamique moléculaire ab initio en base locale principes et applications » Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier Toulouse III, 2005.
- [54] R. Schurhammer «Simulations par dynamique moléculaire de la solv atation etdu comportement interfacial d'espèces hydrophobes. Application à l'hypothèse TATB et à l'extraction liquide/liquide de cations par le CO2 supercritique », Thèse de doctorat, université de Strasbourg, 2001.
- [55] H. Sun, Ren, P. Fried, J. R. «The COMPASS ForceField: Parameterization and Validation for Polyphosphazenes », Computational and Theoretical Polymer Science, 8 (1/2), 229,1998.
- [56] T. Ozaki, Y. Iwasa, and T. Mitani, «Stiffness of single-walled carbon nanotubes under large strain », Phys. Rev. Lett., vol. 84, N°. 8, pp. 1712–15, 2000.
- [57] S. Banda, «Characterization of Aligned Carbon Nanotube/Polymer ». Technological University, Hyderabad, India, 2002.
- [58] W. Liu, CLu Y. lang, Y.T. Zhu and M.S. Wang. « Interactions between Single-Walled Carbon Nanotubes polyethylene/Polypropylene/Polystyrene/Poly(phenylacetylene)/Poly(p-

- phenylenevinylene) Considering Repeat Unit Arrangements and Conformations: A Molecular Dynamics Simulation Study », *J. Phys. Chem.* 112, 1803-1811, 2008.
- [59] S. J. V. Frankland, A. Caglar and D. W. Brenner, M. Griebel «Molecular simulation of the influence of chemical cross-links on the shear strength of carbon nanotube-polymer interfaces », *J. Phys. Chem. B*, 106, 3046-3048, 2002.
- [60] R. Andrews, D. Jacques, C. Grinter and T. Rantell « Fabrication of carbon multiwall nanotube /polymer Composites by Shear Mixing », université de Kentucky, KY 40511, 2003.
- [61] E. Dumoulin, « Synthèse et caractérisation de nanocomposites de PVA renforcés en nanotubes de carbone et en nanoparticules », Rapport de stage au CRMD, CNRS, Université d'Orléans, 2006.
- [62] X.Q. Feng, D.L. Shi, Y.G. Huang, K.C. Hwang « Micromechanics and multiscale mechanics of carbon nanotubes-reinforced composites », University of Illinois at Urbana, IL 61801, USA, 2007.
- [63] R.B. Pipes, S. S.J.V. Frankland, P. Hubert , E. Saether « Self-consistent Physical properties of Carbon Nanotubes in Composite Materials », NASA/CR-2002-212134, ICASE report N ° 46. 2002.
- [64] C. Kittel « physique de l'état solide », Dunod , Paris , 1998.
- [65] H. B. G. Casimir and D. Polder, « The influence of retardation on the london-van der waals forces », *Phys. Rev. B*, vol. 73, pp. 360–372, 1948.
- [66] F. London, «The general theory of molecular forces », *Trans. Faraday Soc.*, vol. 33, p. 8, 1937.
- [67] H. B. G. Casimir and D. Polder, «The influence of retardation on the London-van der Waals forces », *Phys. Rev. B*, vol. 73, pp. 360–372, 1948.
- [68] H. C. Hamaker, «The London-van der Waals attraction between spherical particles », *Physica*, vol. 4, p. 1059, 1937.
- [69] J. Cumings and A. Zettl, «Low-friction nanoscale linear bearing realized from multiwall carbon nanotubes », *Science*, vol. 289, pp. 602–604, 2000.
- [70] M. Duquesnes, S. V. Rotkin, and N. R. Aluru, «Calculation of pull-in voltages for carbon-nanotube-based nanoelectromechanical switches», *Nanotechnology*, vol.13, pp. 120–131, 2000.
- [71] T. Hertel, R. E. Walkup, and P. Avouris, « Deformation of carbon nanotubes by surface van der Waals forces », *Phys. Rev. B*, vol. 58, N° 20, pp. 13870–73, 1998.

- [72] F. Willaime, «Introduction aux simulations numériques à l'échelle atomique : application aux nanotubes (propriétés structurales) », Ecole Nanotubes : science et applications, (Aussois, France), 2003.
- [73] B. Aïssa, «Composite polymère nanotube de carbone. Introduction à l'électronique plastique », INRS, 2006.
- [74] C. Zhaoa, G. Hua and R. Justiceb, D.W. Schaeferb, S. Zhanga and M. Yanga, C. C. Hana. «Synthesis and characterization of multi-walled carbon nanotubes reinforced polyamide 6 via in situ polymerization », *Polymer* , 46 5125–5132, 2005.
- [75] N .Gopal Sahoo b, Y. Chae Jung a, H.Jin Yoo a, J. W.Cho a, «Influence of carbon nanotubes and polypyrrole on the thermal, mechanical and electroactive shape-memory properties of polyurethane nanocomposites », *Composites Science and Technology* 67 1920–1929, 2007.
- [76] J.-P. Lu, «Elastic properties of carbon nanotubes and nanoropes », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 79, pp. 1297–1300, 1997.
- [77] J.Y. Cavallès, GEMPPM « Quelques problèmes, spécifiques aux matériaux (nano) composites », INSA-CNRS, Lyon, LMS, 2005.
- [78] P. Mélé et L. Flandin « Architecture et Propriétés Physiques de Systèmes éterogènes – Part II », Laboratoire des matériaux organiques à propriétés spécifiques (LMOPS) UMR 5041, Université de Savoie / CNRS 73376, 2002.
- [79] D. Srivastava and C. Wei, K. Cho, « Nanomechanics of carbon nanotubes and composites», *Appl Mech Rev* vol 56, N° 2, American Society of Mechanical Engineers, 2003.
- [80] R. Song ,D.Yang , LHe ,« Preparation of Semi-aromatic polyamide(PA)/multi-wall carbon nanotube (MWCNT) composites and its dynamic mechanical properties », *J Mater Sci* 43:1205–1213, DOI 10.1007/s10853-007-2277-3, 2008.
- [81] R. Andrews et al « nanotube composite Matetrial », copyright by held by centre for applied Energy Research, University of Kentucky, 2003.
- [82] B.G., Demczyk, Y.M. Wang, J. Cumings, M.. Hetman, W.Han, A..Zettl,R..O. Ritchie «Direct mechanical measurement of the tensile strength and elastic modulus of multiwalled carbon nanotubes », *Mater. Sci.Eng. A*, 334:173-178, 2002.
- [83] M. B. Nardelli, J. L. Fattebert, D. Orlikowski, C. Roland, Q. Zhao, and J. Bernholc, «Mechanical properties, defects and electronic behavior of carbon nanotubes », *Carbon*, vol. 38, pp. 1703–11, 2000.
- [84] A. Al-Ostaz et P. Raju Mantenam, H.D. Alexander, Cheng et al «Dynamic response and simulations of nanoparticle-enhanced composites », MS 38677, USA, 2008.

- [85] J. W. Mintmire, B. I. Dunlap, and C. T. White, « Are fullerene tubules metallic » *Phys. Rev. Lett.*, vol. 68, N° 5, pp. 631–634, 1992.
- [86] R. Saito, G. Dresselhaus, and M.S.Dresselhaus, « Physical properties of carbon nanotubes », imperial college press, 1998.
- [87] J. W. G. Wildoer, L. C. Venema, A. G. Rinzler, R. E. Smalley, and C. Dekker, «Electronic structure of atomically resolved carbon nanotubes » *Nature*, vol. 391, pp. 59–62, 1998.
- [88] J. R. Wood, Q. Zhao, M. D. Frogley, E. R. Meurs, A. D. Prins, T. Peijs, D. J. Dunstan, and H. D. Wagner, «Carbon nanotubes : From molecular to macroscopic sensors », *Phys. Rev. B*, vol. 62, N° 11, pp. 7571–75, 2000.
- [89] T. Natsuki and M. Endo, « Stress simulation of carbon nanotubes in tension compression » *Carbon*, vol. 42, pp. 2147–51, 2004.
- [90] N. Hamada, S. Sawada, A. Oshiyama « New one-dimensional conductors: graphitic microtubules », *Phys. Rev. Lett.*, 68(10): 1579-1581, 1992.
- [91] J.E. Fisher, H. Dai, A. Thess, R. Lee, N.M. Hanjani, D.L. Dehaas, R.E. Smalley « Metallic resistivity in crystalline ropes of single-wall carbon nanotubes », *Phys. Rev. B*, 55(8), R4921- R4924. 1997.
- [92] A.B. Kaiser, G. Dusberg, S. Roth « Heterogeneous model for conduction in carbon nanotubes », *Phys. Rev. B*, 57(3): 1418-1421, 1998.
- [93] K. Kaneto, M. Tsuruta, G. Sakai, W.Y. Cho, Y. Ando Electrical conductivities of multi-wall carbon nanotubes, *Synthetic Metals*, 103: 2543-2546, 1999.
- [94] A. Bachtold, M.S. Fuhrer, S. Plyasunov, M. Forero, E.H. Anderson, A. Zettl, P.L. McEuen « Scanned probe microscopy of electronic transport in carbon nanotubes », *Phys. Rev. Lett.*, 84(26): 6082-6085, 2000.
- [95] Z. Yao, H.W.C. Postma, L. Balents, C. Dekker « Carbon nanotube intramolecular junctions », *Nature*, 402: 273-276, 1999.
- [96] Xu. D., G. Guo, L. Gui, Y. Tang, Z. Shi, Z. Jin, Z. Gu, J. Liu;W, X. Li, G.Zhang «Controlling growth and field emission property of aligned carbon nanotubes on porous substrates », *Appl. Phys. Lett.*, 75(4): 481-483, 1999.
- [97] J.M. Kim, W.B. Choi, N.S. Lee, J.E. Jung, «Field emission from carbon nanotubes for displays, diamond and related materials », 9- 1184-1189, 2000.
- [98] J.R. Wood, H.D. « Wagner single-wall carbon nanotubes as molecular pressure sensors », *Appl. Phys. Lett.*, 76(20): 2883-2885, 2000.
- [99] J. Kong, N. Franklin, C. Zhou, M. Chapline, S. Peng, K. Cho, H. Dai «Nanotube molecular wires as chemical sensors », *Science*, 287: 622-625, 2000.

- [100] R.H. Baughman, C. Cui, A. Zakhidov, Z. Iqbal, and al «Caron nanotube actuators», *Science*, 284: 1340-1344, 1999.
- [101] C.A. Grimes, C. Mungle, D. Kouzoudis, S. Fang, P.C. Eklund «The 500 MHz to 5, 50 GHz complex permittivity spectra of single-wall carbon nanotubeloaded polymer composites», *Chem. Phys. Lett.*, 319: 460- 464, 2000.
- [102] M. M. J. Treacy, T. W. Ebbesen, and J. M. Gibson, «Exceptionally high young's modulus observed for individual carbon nanotubes », *Nature*, vol. 381, pp. 678–680, 1996.
- [103] E. W. Wong, P. E. Sheehan, and C. M. Lieber, «Nanobeam mechanics : elasticity, strength and toughness of nanorods and nanotubes », *Science*, vol. 277, pp. 1971–1975, 1997.
- [104] A. Krishnan, E. Dujardin, T. W. Ebbesen, P. N. Yianilos, and M. M. J. Treacy, «Young's modulus of single-walled nanotubes», *Phys. Rev. B*, vol. 58, no. 20, pp.14013–019, 1998.
- [105] Z. W. Pan, S. S. Xie, L. Lu, B. H. Chang, L. F. Sun, W. Y. Zhou, G. Wang, and D. L. Zhang, «Tensile tests of ropes of very long aligned multiwall carbon nanotubes », *App. Phys. Lett.*, vol. 74, no. 21, pp. 3152–54, 1999.
- [106] D. A. Walters, L. M. Ericson, M. J. Casavant, J. Liu, D. T. Colbert, K. A. Smith, and R. E. Smalley, «Elastic strain of freely suspended single-wall carbon nanotube ropes », *App. Phys. Lett.*, vol. 74, no. 25, pp. 3803–05, 2004.
- [107] P. Poncharal, Z. L.Wang, D. Ugarte, andW. A. deHeer, «Electrostatic deflections and electromechanical resonances of carbon nanotubes», *Science*, vol. 283, pp. 1513–16, 1999.
- [108] J.-P. Salvetat, A. J. Kulik, J.-M. Bonard, G. A. D. Briggs, T. Stockli, K.and all, « Elastic modulus of ordered and disordered multiwalled carbon nanotubes», *Advanced Materials*, vol. 11, pp. 161–165, 1999.
- [109] J.-P. Salvetat, G. A. D. Briggs, J.-M. Bonard, R. R. Bacsá, A. J. Kulik, T. Stöckli, N. A. Burnham, and L. Forro, «Elastic and shear moduli of single-walled carbon nanotube ropes» *Phys. Rev. Lett.*, vol. 82, N° 5, pp. 944–947, 1999.
- [110] M. F. Yu, B. S. Files, S. Arepalli, and R. S. Ruoff, «Tensile loading of ropes of single wall carbon nanotubes and their mechanical properties», *Phys. Rev. Lett.*, vol. 84, no. 24, pp. 5552–55, 2000.
- [111] M. F. Yu, O. Lourie, M. J. Dyer, K. Moloni, T. F. Kelly, and R. S. Ruoff, «Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load», *Science*, vol. 287, no. 5453, pp. 637–640, 2000.
- [112] H. W. Zhu, C. L. Xu, D. H. Wu, B. Q. Wei, R. Vajtai, and P. M. Ajayan, «Direct synthesis of long single-walled carbon nanotube strands », *Science*, vol. 296, pp. 884–886, 2002.

- [113] B. G. Demczyk, Y. M. Wang, J. Cumings, M. Hetman, W. Han, A. Zettl, and R. O. Ritchie, «Direct mechanical measurement of the tensile strength and elastic modulus of multiwalled carbon nanotubes », *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 334, pp. 173–178, 2002.
- [114] H. J. Qi, K. B. K. Teo, K. K. S. Lau, M. C. Boyce, W. I. Milne, J. Robertson, and K. K. Gleason, « Determination of mechanical properties of carbon nanotubes and vertically aligned carbon nanotube forests using nanoindentation », *J. Mech. Phys. Sol.*, vol. 51, pp. 2213–37, 2003.
- [115] D. Bozovic, M. Bockrath, J. H. Hafner, C. M. Lieber, H. Park, and M. Tinkham, « Plastic deformations in mechanically strained single-walled carbon nanotubes », *Phys. Rev. B*, vol. 67, pp. 033407–1–4, 2003.
- [116] S. Berber, Y.K. Kwon, D. Tomanek «Unusually high thermal conductivity of carbon nanotubes », *Phys. Rev. Let.*, 84(20): 4613-4616, 2000.
- [117] J.N. Coleman, M. Cadek, R. Blake, V. Nicolosi, K.P. Rayan, C. Belton, and al «High-performance nanotube-reinforced plastics: understanding the mechanism of strength release», *Adv. Funct. Mater*, 14(8): 791-798, 2004.
- [118] H.D. Wagner, O. Lourie, Y. Feldman, R. Tenne « Stress-induce fragmentation of multiwall nanotubes in a polymer matrix », *Appl. Phys. Let.*, 72(2): 188-190, 1998.
- [119] F.T Fisher, A. Eitan, R. Andrews, L.S. Schadler, L.C. Brinson « Spectral response and effective viscoelastic properties of MWNT-reinforced polycarbonate », *Adv. Comp. let.*, 13(2): 105-111, 2004.
- [120] M.A. Lopez-Manchado, J. Biagiotti, L. Valentini, J.M. Kenny, «Dynamic mechanical and raman spectroscopy studies on interaction between singlewalled carbon nanotubes and natural rubber », *J. Appl. Polym. Sci*, 92: 3394-3400, 2004.
- [121] S.W.Tsai, N.J. Pagano «Invariant properties of composite material in: Composite materials workshop », Technomic, Lancaster, PA, 1968.
- [122] D. Qian, E.C. Dickey, R. Andrews, T. Rantell «Load transfert and deformation mechanisms in carbon nanotube-polystyrene composites», *Appl. Phys. Let.*, 76(20): 2868-2870, 2000.
- [123] T. Ogasawara, Y. Ishida, T. Ishikawa, R. Yokota «Characterization of multi-walled carbon nanotube/phenylethynyl terminated polyimide composites », *Composites: Part A*, 35: 67-74, 2004.
- [124] C. Velasco-Santos, A.L. Martinez- Hernandez, M. Lozada- Cassou, and al Chemical «functionalization of carbon nanotubes through an organosilane », *Nanotechnology*, 13: 495-498, 2002.

- [125] C.A. Mitchell, J.L. Bahr, S. Arepalli, J.M. Tour, R. Krishnamoorti, «Dispersion of functionalized carbon nanotubes in polystyrene », *macromolecules*, 35: 8825-8830, 2004.
- [126] K. Liao and S. Li, « Interfacial characteristics of a carbon nanotube-polystyrene composite system », *App. Phys. Lett.*, vol. 79, N° 25, pp. 4225–27, 2001.
- [127] A. H. Barber, S. R. Cohen, S. Kenig, and H. D. Wagner, « Interfacial fracture energy measurements for multi-walled carbon nanotubes pulled from a polymer matrix », *Comp. Sci. Tech.*, vol. 64, pp. 2283–89, 2004.
- [128] F. H. Gojny and K. Schulte, «Functionalisation effect on the thermo-mechanical behaviour of multi-wall carbon nanotube/epoxy-composites », *Comp. Sci. Tech*, vol. 64, pp. 2303–08, 2004.
- [129] F. H. Gojny, M. H. G. Wichmann, U. K"opke, B. Fiedler, and K. Schulte, «Carbon nanotube-reinforced epoxy-composites: enhanced stiffness and fracture toughness at low nanotube content », *Comp. Sci. Tech.*, vol. 64, pp. 2363–71, 2004.
- [130] J. Zhu, H. Peng, F. Rodriguez-Macias, J. L. Margrave, V. N. Khabashesku, A. M. Imam, K. Lozano, and E. V. Barrera, « Reinforcing epoxy polymer composites through covalent integration of functionalized nanotubes », *Adv. Funct. Mater*, vol. 14, pp. 643–8, 2004.
- [131] Y. H. Liao, O. Marietta-Tondin, Z. Liang, C. Zhang, and B. Wang, «Investigation of the dispersion process of SWNTs/SC-15 epoxy resin nanocomposites », *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 385, no. 1-2, pp. 175–181, 2004.
- [132] J. Gou, B. Minaie, B.Wang, Z. Liang, and C. Zhang, «Computational and experimental study of interfacial bonding of single -walled nanotube reinforced composites », *Comp. Mater. Sci.*, vol. 31, no. 3-4, pp. 225–236, 2004.
- [133] J. M. Park, D. S. Kim, J. R. Lee and T. W. Kim, «Nondestructive damage sensitivity and reinforcing effect of carbon nanotube/epoxy composites using electromicromechanical technique», *mater. Sci. Eng. C*, vol. 23, pp. 971–75, 2003.
- [134] J.C. Charlier and J.-P. Michenaud, «Energetics of multilayered carbon tubules», *Phys. Rev. Lett.*, vol. 70, no. 12, pp. 1858–61, 1993.
- [135] J.-C. Charlier, X. Gonze, and J.-P. Michenaud, «Graphite interplanar bonding: electronic delocalization and van der waals interaction », *Europhys. Lett.*, vol. 28, pp. 403-408, 1994.
- [136] T. Hertel, R. E.Walkup, and P. Avouris, «Deformation of carbon nanotubes by surface van der Waals forces», *Phys. Rev. B*, vol. 58, N° 20, pp. 13870–73, 1998.
- [137] J. Cumings and A. Zettl, «Low-friction nanoscale linear bearing realized from multiwall carbon nanotubes», *Science*, vol. 289, pp. 602–604, 2000.

- [138] A. N. Kolmogorov and V. H. Crespi, «Smoothest bearings: interlayer sliding in multi-walled carbon nanotubes», *Phys. Rev. Lett.*, vol. 85, N° 22, pp. 4727–30, 2000.
- [139] S. Iijima, C. H. Brabec, A. Maiti, and J. Bernholc, «Structural flexibility of carbon nanotubes », *J. Phys. Chem.*, vol. 104, pp. 2089–2092, 1996.
- [140] J.H. Bae, Shanmugaraj, J.H. Bae, K. Yong Lee, W.H Noh, S. H. Lee, S.Hun «Physical and chemical characteristics of multiwalled carbon nanotubes functionalized with aminosilane and its influence on the properties of natural rubber composites A.M. »
- [141] B. I. Yakobson, M. P. Campbell, C. J. Brabec, and J. Bernholc, « High strain fracture and c-chain unravelling in carbon nanotubes », *Comp. Mater. Sci.*, vol. 8, pp. 341–348, 1997.
- [142] J.-P. Lu, « Elastic properties of single and multilayered nanotubes », *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 58, no. 11, pp. 1649–52, 1997.
- [143] C. F. Cornwell and L. T. Wille, « Elastic properties of single-walled carbon nanotubes in compression », *Solid State Comm.*, vol. 101, pp. 555–558, 1997.
- [144] C. F. Cornwell and L. T. Wille, « Simulations of the elastic response of single-walled carbon nanotubes », *Comp. Mater. Sci.*, vol. 10, pp. 42–45, 1998.
- [145] Y. I. Prylutsky, S. S. Durov, O. V. Ogloblya, E. V. Buzaneva, and P. Scharff, « Molecular dynamics simulation of mechanical, vibrational and electronic properties of carbon nanotubes », *Comp. Mater. Sci.*, vol. 17, pp. 352–355, 2000.
- [146] A. Maiti, « Mechanical deformation in carbon nanotubes - bent tubes pushed by atomically sharp tips », *Chem. Phys. Lett.*, vol. 331, pp. 21–25, 2000.
- [147] G. VanLier, C. VanAlsenoy, V. VanDoren, and P. Geerlings, « Ab initio study of the elastic properties of single-walled carbon nanotubes and graphène », *Chem. Phys. Lett.*, vol. 326, pp. 181–185, 2000.
- [148] X. Zhou, J. Zhou, and Z.-C. Ou-Yang, « Strain energy and young's modulus of singlewall carbon nanotubes calculated from electronic energy-band theory », *Phys. Rev. B*, vol. 62, N° 20, pp. 13692–96, 2000.
- [149] K. N. Kudin, G. E. Scuseria, and B. I. Yakobson, « C₂F, BN, and C nanoshell elasticity from ab initio computations », *Phys. Rev. B*, vol. 64, pp. 235406–10, 2001.
- [150] Z. Yao, C. C. Zhu, M. Cheng, and J. Liu, « Mechanical properties of carbon nanotubes by molecular dynamics simulation », *comp. Mater. Sci*, vol. 22, pp. 180–184, 2001.
- [151] T. Belytschko, S. P. Xiao, G. C. Schatz, and R. S. Ruoff, « Atomistic simulations of nanotube fracture », *phys. Rev. B*, vol. 65, pp. 235430–1–8, 2002.

- [152] G. Dereli and C. Ozdogan, « Structural stability and energetics of single-walled carbon nanotubes under uniaxial strain », *phys. Rev. B*, vol. 67, pp. 035416–1–6, 2003.
- [153] K. M. Liew, X. Q. He, and C. H. Wong, « On the study of elastic and plastic properties of multi-walled carbon nanotubes under axial tension using molecular dynamics simulation », *advanced Materials*, vol. 52, pp. 2521–7, 2004.
- [154] Y. Wang, X. Wang, X. Ni, and H. Wu, « Simulation of the elastic response and the buckling modes of single-walled carbon nanotubes », *comp. Mater. Sci.*, vol. 32, pp. 141–146, 2005.
- [155] P. Holister, C. R. Vas, and T. Harper, « Fullerenes ». Cientifica, Technology white papers nr. 7, 2003.
- [156] Lipkowitz et Peterson «Molecular Mechanics in Organic Synthesis », *Chem. Rev.* 93, 2463-2486, 1993.
- [157] Lipkowitz et Boyd «Reviews in Computational Chemistry VCH Publishers », Inc. 1990.
- [158] College Station «A shear-lag model for carbon nanotube- reinforced polymer composites » TX 77843-3123, USA, MI 49931-1295, USA. 2004.
- [159] R. Schurhammer and G. Wipff «About the TATB assumption: effect of charge reversal on transfer of large ions from aqueous to non-aqueous solvents and on their interfacial behaviour ». *J.Molec. Struct*, 500, 139-155, 2000.
- [160] M. B. Nardelli, J. L. Fattebert, D. Orlikowski, C. Roland, Q. Zhao, and J. Bernholc, «Mechanical properties, defects and electronic behavior of carbon nanotubes», *carbon*, vol. 38, pp. 1703–11, 2000.