



HAL
open science

Comportement mécanique et électrique des enchevêtrements de nanotubes de carbone

Aïssa Allaoui

► **To cite this version:**

Aïssa Allaoui. Comportement mécanique et électrique des enchevêtrements de nanotubes de carbone. Mécanique [physics.med-ph]. Ecole Centrale Paris, 2005. Français. NNT: . tel-00011929

HAL Id: tel-00011929

<https://theses.hal.science/tel-00011929>

Submitted on 13 Mar 2006

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



THÈSE

présentée par

AÏSSA ALLAOUÏ

pour l'obtention du

GRADE DE DOCTEUR

de l' ÉCOLE CENTRALE DES ARTS ET MANUFACTURES,
ÉCOLE CENTRALE PARIS

Spécialité : Science des matériaux
Laboratoire d'accueil : MSS/MAT CNRS UMR N ° 8579

Comportement mécanique et électrique des enchevêtrements de nanotubes de carbone

Soutenue publiquement le 11 mai 2005 devant le jury composé de

Monsieur André Zaoui,
Monsieur Olivier Chauvet,
Monsieur Philippe Lambin,
Monsieur Rémy Dendievel,
Monsieur JinBo Bai,
Monsieur Pierre Evesque,
Monsieur Jacques Cinquin,
Monsieur Damien Durville,
Monsieur Bernard Jouffrey,

Président
Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Directeur de thèse
Co-directeur de thèse
Invité
Invité
Invité

2005-12

© 2005 Aïssa Allaoui
Tous droits réservés

Résumé

Les nanotubes de carbone sont des macromolécules tubulaires aux propriétés mécaniques et électroniques remarquables. Parmi les premières micrographies de nanotubes, on peut citer, dans les années 70, celles de la thèse d'Endo, au laboratoire Marcel Mathieu à Pau, sous la direction d'Oberlin. Mais ce n'est que depuis l'analyse détaillée de leur structure par Iijima en 1991 que leurs propriétés individuelles ont été étudiées expérimentalement, théoriquement et numériquement de manière intensive. Les applications envisagées sont quasiment illimitées et vont du composant électronique au matériau de structure composite, en passant par les dispositifs d'émission de champ et les détecteurs de gaz. Bien que la plupart de ces applications mettent en jeu un ensemble de nanotubes, paradoxalement, peu d'études de leur comportement collectif ont vu le jour. Ce travail s'inscrit dans ce cadre et vise à apporter quelques éclaircissements concernant le comportement mécanique et électrique d'un enchevêtrement de nanotubes. Ce travail comporte trois principaux domaines d'étude : les composites à matrice époxyde renforcée par des nanotubes, les interactions de van der Waals entre nanotubes et le comportement mécanique et électrique des enchevêtrements de nanotubes en compression uniaxiale.

L'étude des composites permet d'aborder les difficultés inhérentes aux enchevêtrements de nanotubes : la caractérisation de l'amas (distribution des dimensions des tubes, arrangement), la dispersion, la connectivité, ... Les principaux résultats établis sont : l'estimation du seuil de "percolation", l'évaluation du module d'Young moyen des nanotubes et de la conductivité électrique de l'amas par la méthode inverse ainsi que la mise en évidence de la disparition de l'effet de renforcement en présence de vieillissement physique. A l'échelle nanométrique, les forces de van der Waals sont prépondérantes, c'est pourquoi des relations simples entre l'énergie d'interaction et les dimensions des tubes ont été établies en vue d'évaluer l'effet de ces interactions sur le comportement des enchevêtrements de nanotubes. Pour l'étude des enchevêtrements de nanotubes seuls, on s'inspire largement des résultats et méthodes développés dans le domaine des textiles. Le modèle de Van Wyk décrit de façon satisfaisante les enchevêtrements de fibres micrométriques. Pour ce qui est des nanotubes, l'accord n'est pas satisfaisant en raison de la prépondérance des forces de van der Waals. Nous avons donc modifié le modèle de Van Wyk en y incorporant les forces de van der Waals

afin de représenter au mieux les résultats expérimentaux. Les effets particuliers des forces de van der Waals ont été observés lors d'essais de relaxation. La relaxation logarithmique lente de la contrainte dans les amas de nanotubes est le signe d'une réorganisation interne à l'échelle nanométrique. Nous avons attribué ce comportement particulier à la présence de glissement, d'un tube sur un autre, permis par l'activation thermique. Nous nous sommes aussi intéressé au comportement électrique des amas de nanotubes sous chargement cyclique par la mesure simultanée de la résistance ohmique lors des essais de compression. Il apparaît que pour la première charge, la résistance ohmique est essentiellement fonction du nombre de contacts. Nous proposons donc un modèle simple de réseau de résistances en parallèle pour décrire celle-ci.

Abstract

Carbon nanotubes are tubular macromolecules with remarkable mechanical and chemophysical properties. Among the first micrographies of nanotubes, one can cite, in the years 70's, those of the thesis of Endo, at the laboratory Marcel Mathieu of Pau in France, under the direction of Oberlin. But it was not before the detailed analysis of their structure by Iijima in 1991 that their intrinsic properties were studied experimentally, theoretically and numerically in an intensive way. Applications considered are almost unlimited and go from the electronic components to the structural composite materials, while passing by field emission devices and gas detectors. Although the majority of these applications bring into play a set of nanotubes, paradoxically, few studies of their collective behavior were conducted. This work lies within this scope and aims at bringing some explanations concerning the mechanical and electrical behavior of a tangle of nanotubes. This work comprises three principal fields of study : composites with epoxy matrix reinforced by nanotubes, van der Waals interactions between nanotubes and the mechanical and electrical behavior of the tangles of nanotubes in confined uniaxial compression tests.

The study of the composites allowed to approach the difficulties inherent in the tangles of nanotubes : the characterization of the clusters (distribution of dimensions of the tubes, arrangement), the dispersion, the connectivity, ... The main results are : the estimation of the "percolation" threshold , the evaluation of the average Young modulus of the nanotubes and the electrical conductivity of the tangle by the inverse method, and the description of the loss of the reinforcement effect in the presence of physical ageing. With the nanometric scale, van der Waals forces are dominant and this is why simple relations between interaction energy and dimensions of the tubes were established in order to evaluate the effect of these interactions on the behavior of the tangles of nanotubes. For the study of the tangles of nanotubes, we were largely inspired from the results and the methods developed in the field of textiles. The model of Van Wyk describes in a satisfactory way the micrometric fibre tangles. Regarding the nanotubes, the agreement is not good because of the preponderance of the van der Waals forces. The Van Wyk model was thus modified by incorporating van der Waals forces in order to better represent the experimental results. The particular effects of the van der Waals forces have been observed during relaxation tests. Slow logarithmic

stress relaxation in carbon nanotubes films is the sign of an internal reorganization on a nanometric scale. This particular behavior was attributed to the presence of glide, of a tube on another, permitted by the thermal activation. We were also interested in the electrical behavior of the tangles of nanotubes under cyclic loading by the simultaneous measurement of ohmic resistance during the compression tests. It appeared that for the first load, ohmic resistance is primarily a function of the number of contacts. A simple model of parallel resistance network was thus proposed to describe it.

Remerciements

Cette thèse n'aurait pu être réalisée sans la patience et l'encouragement que ma mère m'a apporté.

Ce travail a été réalisé au laboratoire MSS/MAT, UMR n°8579 du CNRS, à l'École Centrale Paris sous la direction de JinBo Bai et de Pierre Evesque.

Je tiens à remercier JinBo Bai de m'avoir donné l'occasion de relever ce défi et de m'avoir initié à sa démarche scientifique.

Je remercie Pierre Evesque pour les nombreuses discussions que nous avons eues sur la Physique et ses critiques constructives.

Je remercie aussi Damien Durville pour sa participation.

Je voudrais remercier Philippe Lambin et Olivier Chauvet d'avoir accepté le travail on le sait laborieux et très "prenant" de rapporteurs pour cette thèse assez dense. Leurs commentaires m'ont permis d'améliorer de manière sensible ce manuscrit.

Je remercie tous les membres du jury de leur participation. Je tiens à remercier André Zaoui d'avoir assuré la présidence du jury. Je remercie Rémy Dendievel d'avoir examiné ce travail et Jacques Cinquin d'avoir accepté l'invitation à la soutenance.

Je voudrais remercier Bernard Jouffrey de m'avoir fait partager ses connaissances.

Concernant l'aspect expérimentale de la thèse, je tiens à remercier Sylviane Bourgeois et Sokona Konaté pour leur appui lors des essais mécaniques et la chimie, et Eric Perrin pour la conception des montages et pièces mécaniques.

Je remercie toutes les personnes bienveillantes qui ont contribué au bon déroulement de cette thèse.

Table des matières

RÉSUMÉ	III
ABSTRACT	V
REMERCIEMENTS	VII
ABRÉVIATIONS ET ACRONYMES	XV
SYMBOLES	XVII
LISTE DES FIGURES	XXIII
LISTE DES TABLES	XXVI
INTRODUCTION	1
1 RAPPELS	3
1.1 Le carbone et ses formes cristallines	6
1.1.1 Le graphite	9
1.1.2 Les fullerènes	11
1.1.3 Le nanotube de carbone	13

1.2	Méthodes de synthèse des nanotubes	18
1.2.1	L'arc électrique	18
1.2.2	L'ablation laser	19
1.2.3	La décomposition catalytique d'hydrocarbures	19
1.3	Revue de l'état de l'art des propriétés mécaniques des nanotubes	19
1.3.1	Résultats expérimentaux	20
1.3.2	Résultats numériques	24
1.3.3	Comportement mécanique	31
1.3.4	Comportement mécanique collectif des nanotubes	33
1.4	Propriétés électriques des nanotubes	33
1.5	Conclusion	35

2 INTERACTIONS DE VDW ENTRE NANOTUBES 37

2.1	Introduction	37
2.1.1	Définition et généralités	38
2.1.2	Origine des interactions de van der Waals	39
2.1.3	Méthodes simplifiées du calcul de l'interaction de van der Waals entre corps	40
2.1.4	Bibliographie des interactions de vdW dans les systèmes graphitiques	43
2.2	Approche analytique pour l'évaluation de l'interaction de van der Waals entre nanotubes	47
2.2.1	Constante de Hamaker des nanotubes	48
2.2.2	Interactions entre tubes	48
2.3	Calcul numérique des interactions de van der Waals	50
2.3.1	Deux tubes parallèles	51
2.3.2	Intersection de deux tubes	56
2.3.3	Déflexion d'un nanotube par force de Van der Waals au contact	59
2.4	Energie de cohésion et tension de surface	63
2.4.1	Energie de surface d'un monoparoi	63

2.4.2	<i>Energie de cohésion et tension de surface d'un faisceau de monofeuillets</i>	65
2.4.3	<i>Discussion</i>	70
2.4.4	<i>Interface nanotubes/polymère</i>	71
2.5	Conclusion	74

3 NANOTUBES ENCHEVÊTRÉS DANS UNE MATRICE ÉPOXYDE 75

3.1	Introduction	75
3.2	Composites à matrice époxyde chargée par des nanotubes de carbone	76
3.2.1	<i>Résine époxyde</i>	76
3.2.2	<i>Composites : fabrication et propriétés</i>	79
3.2.3	<i>Renforcement d'une matrice polymère par les nanotubes</i>	83
3.2.4	<i>Percolation</i>	87
3.2.5	<i>Transition isolant-conducteur dans les polymères chargés de nanotubes</i>	89
3.3	Partie expérimentale	91
3.3.1	<i>Matériaux</i>	91
3.3.2	<i>Préparation du composite</i>	95
3.4	Résultats des études concernant l'amélioration combinée des propriétés mécaniques et électriques	97
3.4.1	<i>Propriétés mécaniques</i>	97
3.4.2	<i>Propriétés électriques</i>	104
3.4.3	<i>Propriétés diélectriques</i>	109
3.5	Calcul du module d'Young des nanotubes par la méthode inverse	112
3.6	Etude statistique du module d'Young de composites	113
3.6.1	<i>Fabrication</i>	113
3.6.2	<i>Protocole expérimental</i>	113
3.6.3	<i>Résultats</i>	113
3.7	Discussions	116

3.7.1	<i>Nanotubes dans une matrice souple</i>	116
3.7.2	<i>Influence du rapport d'aspect des nanotubes sur la dispersion et le renforcement</i>	117
3.7.3	<i>Renforcement d'une matrice époxyde par les nanotubes</i>	118
3.8	Conclusion	119

4 COMPRESSION ET RELAXATION DE RÉSEAUX DE NANOTUBES ENCHEVÊTRÉS 123

4.1	Introduction	123
4.2	Mécanique d'un empilement aléatoire de fibres	128
4.2.1	<i>Les matériaux fibreux</i>	128
4.2.2	<i>Le modèle de Van Wyk</i>	129
4.2.3	<i>Les modèles basés sur le modèle de Van Wyk</i>	133
4.2.4	<i>Le modèle B2R (Baudequin-Ryschenkow-Roux)</i>	134
4.2.5	<i>Comparaison du modèle de Van Wyk et du modèle B2R</i>	138
4.2.6	<i>Autres modèles</i>	140
4.2.7	<i>Les résultats expérimentaux de la littérature</i>	141
4.2.8	<i>Les résultats numériques de la littérature</i>	142
4.3	Propriétés mécaniques en compression d'un amas de nanotubes	143
4.3.1	<i>Un modèle de Van Wyk incluant les interactions de van der Waals</i>	146
4.3.2	<i>Compression à $\phi > 10\%$</i>	148
4.3.3	<i>Essais mécaniques</i>	148
4.4	Relaxation d'un amas de nanotubes	149
4.5	Propriétés électriques d'un amas de nanotubes	158
4.6	Conclusion	167

CONCLUSION 168

ANNEXES	171
A UNE INTERPRÉTATION DU MODÈLE B2R	173
A.1 Introduction	173
A.2 Les hypothèses initiales du modèle	173
A.3 Les grandeurs caractéristiques	174
A.4 Les relations local-global	174
A.4.1 <i>force de contact-contrainte globale</i>	174
A.4.2 <i>Distance entre contacts-déformation de l'amas</i>	175
A.4.3 <i>Distance entre contacts-contrainte globale</i>	176
A.4.4 <i>Contrainte globale-fraction volumique de l'amas</i>	177
B COURBES	179
C COMPRESSION DE DIFFÉRENTS TYPES D'AMAS	183
C.1 Effet de la forme des particules sur le comportement d'un amas . . .	183
C.2 Compression de fibres micrométriques	183
BIBLIOGRAPHIE	187

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)
HiPco	High-Pressure CO Conversion (procédé monoxyde de carbone haute-pression)
HRTEM	High resolution transmission electron microscope (MET haute résolution)
LDA	Local density approximation (approximation densité locale)
LVDT	Linear voltage-displacement transducer (transducteur à tension-déplacement linéaire)
MEB	Microscope électronique à balayage
MET	Microscope électronique en transmission
MM	Mécanique moléculaire
MM3	Molecular mechanics force field 3 (champ de force de mécanique moléculaire)
MWNT	<i>multi-wall carbon nanotube (nanotube multiparoï)</i>
NEMS	Nanoelectromechanical systems (dispositif nano-électromécanique)
PC	Polycarbonate
P3OT	Poly(N-octylthiophène)
PMMA	Polyméthacrylate de méthyle
PmPV	poly(p-phenylènevinylène-co-2,5-dioctoxy-m-phenylènevinylène)
PP	Polypropylène
PS	Polystyrène
PVAc	Polyvinyl acétate
SWNT	<i>single-wall carbon nanotube (nanotube monoparoï)</i>
vdW	van der Waals
VGCF	Vapor-grown carbon fiber (fibre de carbone vapo-déposée)

Symboles

d_{p-p}	Distance entre plans graphitiques
N_A	Nombre d'Avogadro
$M(C)$	Masse molaire de l'atome de carbone
k_B	Constante de Boltzmann
$d_{\text{équilibre}}$	Distance à l'équilibre entre nanotubes
A	Constante d'Hamaker
F_{vdW}	Force de van der Waals
λ	Distance entre contacts dans un empilement de fibres
N	Nombre de contacts par unité de volume dans un empilement de fibres
ϕ	Fraction volumique
E_c	Energie d'interaction de van der Waals par contact
R_{NT-NT}	Résistance ohmique au contact entre nanotubes

Table des figures

1.1	Vecteurs unitaires, dimensions, maille élémentaire (partie grisée) et couche graphène	10
1.2	Trois types d'empilement des couches graphènes	11
1.3	Molécules C_{60} (footballène), C_{70} (rugbyllène), C_{240} et C_{540}	12
1.4	Trois nanotubes	13
1.5	Réseau hexagonal et découpage d'un rectangle pour former le tube	14
1.6	Réseau hexagonal, vecteur circonférence et angle d'hélicité pour des tubes chaise et zigzag	15
1.7	Les trois types de nanotubes : chaise, zigzag, chiral	16
1.8	Nanotube multiparois (5,5)@(10,10)@(20,20) et faisceau de 37 nanotubes (10,10).	17
1.9	Densité des SWNT et des MWNT (avec un rayon interne $R_{in} = R/3$) en fonction du rayon externe du tube.	18
1.10	Module d'Young mesuré expérimentalement par différents groupes en fonction de l'année de l'étude.	22
1.11	Comportement mécanique idéal du nanotube	32
2.1	Une molécule de coronène (motif de 7 hexagones) sur une couche graphène	42
2.2	Isovaleurs de l'énergie par atome pour une molécule de coronène parallèle à une couche graphène et translaté suivant les deux directions (zigzag et chaise)	43
2.3	Potentiel de Lennard-Jones	51
2.4	Energie d'interaction en fonction de la longueur des tubes pour différents tubes chaise et zigzag distants de 3.4Å	51
2.5	Energie d'interaction par unité de longueur en fonction de la distance entre tubes pour différents tubes chaise.	52
2.6	Distance d'équilibre en fonction du rayon pour deux nanotubes parallèles de même rayon.	53
2.7	Energie d'interaction à l'équilibre par unité de longueur en fonction du rayon R et interpolation par une fonction en \sqrt{R}	54
2.8	Courbe normalisée énergie-distance (courbe maîtresse) et courbe d'interpolation pour les deux types de tubes étudiés.	55
2.9	Une intersection de nanotubes.	56

2.10	Energie d'interaction à l'équilibre et distance à l'équilibre de deux tubes identiques perpendiculaires en fonction de leur rayon et interpolation par une droite.	56
2.11	Energie normalisée par l'énergie à l'équilibre en fonction de la distance normalisée pour une série de tubes chaise et interpolation.	57
2.12	Distance et énergie à l'équilibre en fonction du rayon et énergie d'interaction normalisée de deux tubes zigzag $(n, 0)$ ($10 < n < 39$) perpendiculaires en fonction de la distance les séparant.	58
2.13	Energie normalisée par l'énergie entre deux tubes perpendiculaires distants de 3.4\AA en fonction de l'angle entre les tubes.	59
2.14	Energie d'interaction entre deux MWNT perpendiculaires et de même rayon $R = 50nm$ constitués de 100 parois en fonction de la distance les séparant.	59
2.15	Force d'interaction entre deux tubes perpendiculaires (SWNT ou MWNT) en fonction de la distance les séparant.	60
2.16	Schéma de la configuration étudiée ; deux tubes perpendiculaires en interaction.	61
2.17	Déflexion du nanotube (SWNT et MWNT) en fonction de la distance entre tubes.	62
2.18	Energie de surface d'un monoparoi en fonction de son rayon.	64
2.19	Motif du faisceau de nanotubes (coupe de section)	66
2.20	Vue en coupe de la section hexagonale d'un faisceau de degré 4.	68
2.21	Energie de surface des monoparois et de leurs faisceaux en fonction du rayon des tubes.	69
2.22	Energie de surface de faisceaux à section hexagonale en fonction du nombre de tubes pour deux valeurs de diamètre des tubes (1.356 et $5nm$).	70
2.23	Angle de contact θ_c d'une goutte de polymère déposée sur un nanotube.	72
3.1	Comportement mécanique en température typique d'une époxyde.	78
3.2	Micrographies électroniques en transmission des nanotubes de carbone seuls et avant traitement	93
3.3	Distribution en diamètre des nanotubes	94
3.4	Spectre Raman des nanotubes	95
3.5	Micrographies obtenues au MEB/FEG des trois types de nanotubes (A, B et C).	96
3.6	Eprouvette de traction	97
3.7	Courbes contrainte-déformation de la résine molle et des ses composites	97
3.8	Courbes contrainte normalisée-déformation des composites à matrice molle	98
3.9	Module d'Young normalisé des composites à matrice molle	99
3.10	Micrographie optique de la surface du composite (matrice molle) à 4% en masse de nanotubes.	99

3.11	Micrographie optique en transmission du composite (matrice molle) à 1% en masse de nanotubes.	100
3.12	Courbes contrainte-déformation des composites (matrice rigide) à 0,5, 1 et 4% en masse de nanotubes pour les trois types de traitement.	101
3.13	Module d'Young normalisé par celui de la matrice en fonction de la fraction massique de nanotubes pour les trois types de traitement (matrice rigide).	102
3.14	Surface de rupture du composite (matrice rigide) à 4 % en masse de nanotubes de type C	102
3.15	Surface de rupture du composite (matrice rigide) à 1 % en masse de nanotubes de type B	102
3.16	Facteur d'efficacité α en fonction du % massique de nanotubes pour les deux types de matrices renforcées par les nanotubes de type A	103
3.17	Conductivité en courant continu et en courant alternatif à 100 Hz en fonction de la fraction massique de nanotubes (matrice molle)	105
3.18	Conductivité en courant alternatif en fonction de la fréquence (matrice molle) 105	
3.19	Conductivité en courant alternatif en fonction de la fraction massique de nanotubes (matrice rigide). Les traits plein et en pointillés sont les courbes d'interpolation.	106
3.20	Conductivité en courant alternatif à 100 Hz en fonction de la fraction massique de nanotubes pour les trois types de traitements (matrice rigide) et pour les nanotubes dans la matrice molle.	107
3.21	Conductivité en courant alternatif en fonction de la fréquence pour les deux types d'échantillons A et B	109
3.22	Conductivité en courant alternatif près du seuil de percolation en fonction de la fréquence pour les deux types d'échantillons.	109
3.23	Permittivité réelle et imaginaire en fonction de la fréquence pour les deux types d'échantillons	110
3.24	Permittivité réelle près du seuil en fonction de la fréquence pour les deux types d'échantillons	111
3.25	$\tan \delta$ en fonction de la fréquence pour les deux types d'échantillons	111
3.26	Module moyen des composites et de la résine, avant et après vieillissement, en fonction de la déformation maximale appliquée lors des essais cycliques.	114
3.27	Ecart-type du module moyen des composites et de la résine en fonction de la déformation maximale appliquée lors des essais cycliques.	114
3.28	Trois types de dispersion possibles.	118
4.1	Fibre de nanotubes obtenue par mise en forme d'une nappe.	125
4.2	Essais de traction in-situ MEB sur une fibre tel qu'extraite de la nappe et sur une fibre torsadée.	126

4.3	Module instantané en fonction de la déformation vraie pour des fibres de différents diamètres en traction uniaxiale	127
4.4	Croquis du modèle	131
4.5	Courbe présentée dans l'article de Baudequin et al., et courbe contrainte-fraction volumique retracée à partir des données de l'article.	137
4.6	Courbe log(contrainte)-log(fraction volumique) pour $\epsilon_1 = 95\%$ (retracée à partir de l'article de Baudequin et al.) et droites d'interpolation. En encart, la courbe contrainte-fraction volumique linéaire du régime 1 interpolée par une droite.	138
4.7	Force de contact et nombre de contacts par unité de volume en fonction de la fraction volumique dans les deux modèles (Van Wyk et B2R).	140
4.8	Courbe contrainte-fraction volumique retracée à partir des données de l'article de Schofield.	141
4.9	Courbe contrainte-fraction volumique et rapport force moyenne locale/force globale en fonction de la fraction volumique (simulations de Durville).	143
4.10	Montage pour la compression	143
4.11	Courbes contrainte-fraction volumique des nanotubes (type A, B et C) interpolées par $\sigma = kE(\phi^n - \phi_0^n)$	145
4.12	Courbes contrainte-fraction volumique des nanotubes (type A, B et C) interpolées par $\sigma = kE(\phi^3 - \phi_0^3) + \frac{8}{\pi d^3} \phi^2 E_C$. Face à chaque courbe, est indiquée l'énergie de contact en eV.	147
4.13	Micrographies électroniques des nanotubes alignés produits par CVD.	149
4.14	Film de nanotubes entre deux plaques de verre pour la mesure de l'épaisseur ($\simeq 380\mu m$) par microscopie optique.	150
4.15	Section du film de nanotubes et image binarisée pour la mesure de surface ($\simeq 66mm^2$).	150
4.16	Courbes normalisées de relaxation de la contrainte à différentes forces initiales.	151
4.17	Courbe "maîtresse asymptotique".	152
4.18	Une somme d'exponentielles avec différents temps caractéristiques est équivalente à une décroissance logarithmique	153
4.19	Volume d'activation déterminé par interpolation des courbes de relaxation.	153
4.20	Rayon, surface et nombre d'atomes impliqué dans le contact en fonction du rayon des tubes.	155
4.21	Force locale (force de contact et force d'adhésion) en fonction de la force globale.	156
4.22	Rayon de la zone de contact, déplacement de glissement et nombre d'atomes par contact en fonction de la force globale appliquée initialement à l'amas de nanotubes.	158
4.23	Schéma du modèle de réseau de résistances en parallèle.	159

4.24	Conductance par unité de volume et contrainte en fonction de la fraction volumique (NTs type A).	161
4.25	Résistance ohmique en fonction de la fraction volumique et interpolation par la relation (4.10) pour deux essais sur des nanotubes type A.	162
4.26	Courbe conductance par unité de volume-fraction volumique interpolée par la relation (4.11).	163
4.27	Courbe conductivité-fraction volumique interpolées par une loi de puissance.	164
4.28	Courbes conductivité-fraction volumique interpolées par une droite.	164
A.1	Réseau de contacts uniformément répartis..	175
B.1	Courbes contrainte-fraction volumique interpolées par $\sigma = k(\phi - \phi_0)$ aux fractions volumiques élevées ($\phi > 10\%$).	180
B.2	Pente $\frac{\Delta\sigma}{\Delta\phi}$ du régime linéaire observé à $\phi = 10-20\%$ en fonction du nombre de charges.	181
B.3	Courbes contrainte-fraction volumique des nanotubes de type B suite à des essais répétés.	182
C.1	Courbes contrainte-fraction volumique du noir de carbone et du graphite interpolées par $\sigma = kE(\phi^n - \phi_0^n)$.	184
C.2	Micrographies optiques des deux types de fibres étudiées (ondulées et rectilignes)	185
C.3	Exposant de la loi de puissance liant la contrainte à la fraction volumique en fonction du nombre de cycles.	186

Liste des tableaux

1.1	Résultats expérimentaux issus de la littérature	24
1.2	Résultats numériques issus de la littérature	30
2.1	Résultats de la littérature sur les interactions de van der Waals dans les systèmes graphitiques	47
2.2	Paramètres utilisés pour l'interpolation des points distance d'équilibre-rayon par la relation $d_{\text{équilibre}} = d_{\text{limite}} - d_0 \times e^{-\frac{(R-R_0)^m}{K}}$ avec $d_0 = 1 \text{ \AA}$	53
2.3	Paramètres du potentiel tube-tube parallèles.	54
2.4	Paramètres du potentiel tube-tube perpendiculaires	57
3.1	Quelques résultats de la littérature concernant le renforcement de matrice époxyde	86
3.2	Résultats expérimentaux issus de la littérature	91
3.3	Module d'Young et contraintes à différents niveaux de déformation (matrice molle).	98
3.4	Exposants obtenus par interpolation des données par les relations 3.1, 3.2, 3.3 et 3.4.	110
3.5	Module d'Young des nanotubes déduits de la loi des mélanges.	112
3.6	Tableau des modules mesurés, analyse statistique et valeurs prédites par la loi des mélanges (LDM). Essais à 3 jours.	115
3.7	Tableau des modules mesurés, analyse statistique et valeurs prédites par la loi des mélanges (LDM). Essais à 1 mois.	116
4.1	Tableau comparatif des relations issues des modèles de Van Wyk et B2R	139
4.2	Tableau des valeurs de la constante sans dimension k issues de la littérature	142
4.3	Tableau des paramètres obtenus par interpolation des courbes $\sigma - \phi$ par $\sigma = kE(\phi^n - \phi_0^n)$	145
4.4	Tableau des valeurs de kE et E_c obtenues par interpolation des courbes $\sigma - \phi$ par $\sigma = kE(\phi^3 - \phi_0^3) + \frac{8}{\pi d^3} \phi^2 E_c$	147
4.5	Tableau comparatif des conductivités d'amas extrapolées à partir des mesures directes sur amas et sur composites.	165

A.1	Tableau comparatif des relations issues du modèles de Van Wyk , du modèle B2R et du modèle B2R modifié.	177
-----	---	-----

Introduction

Les nanotubes de carbone sont des macromolécules tubulaires des plus versatiles. Leurs propriétés mécaniques et électroniques remarquables dépendent de leur structure. Celles-ci en font naturellement le fer de lance des nanotechnologies. Leurs propriétés individuelles sont l'objet d'une littérature prolifique qui montre que le nombre d'applications potentielles est quasiment illimité. Il s'agit notamment des écrans plats et des dispositifs d'émission de champ, des détecteurs de gaz, des fibres ultra-résistantes, des composants de la nano-électronique, du stockage de l'hydrogène . . . Ces applications peuvent donc mettre en jeu un ensemble de nanotubes, mais paradoxalement, peu d'attention a été portée au comportement collectif des nanotubes. Le but de ce travail est d'apporter une contribution dans ce sens, en mettant en évidence les spécificités de ce comportement et en recherchant les modèles applicables aux ensembles de nanotubes.

Comment identifier le comportement d'un ensemble de nanotubes notamment du point de vue mécanique afin de remonter aux propriétés individuelles des nanotubes ? Tel est l'objectif originel de ce travail.

Pour aborder ce problème, il est important de faire apparaître les difficultés potentielles de l'étude d'un ensemble de nanotubes. L'origine de ces difficultés est double : d'une part, le problème général de la description d'un enchevêtrement de fibres et d'autre part, l'échelle concernée ; le nanomètre.

Le comportement d'un enchevêtrement de fibres est régi 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.

Les nanotubes présentent quelques spécificités : la dimension nanométrique qui pose le problème de la manipulation, les forces de van der Waals ne sont plus négligeables pour des objets de cette taille, les nanotubes présentent généralement un rapport d'aspect élevé et donc deux échelles.

A la lumière de ces indications, une problématique multiple apparaît : Quelle méthode

expérimentale permettra de lever le problème de la manipulation ? Quel sera l'effet des forces de van der Waals sur le comportement d'un ensemble de nanotubes ? Les modèles existants seront-ils encore valides à cette échelle ?

Une étape importante pour un thème de recherche aussi "jeune" est la bibliographie. Une étude approfondie des résultats issus de la littérature permet d'établir l'ordre de grandeur de nombre de propriétés individuelles des nanotubes et de confirmer la rareté des études du comportement collectif des nanotubes. Elle fera l'objet du premier chapitre de cette thèse. A l'échelle nanométrique, les force de van der Waals ne sont plus négligeables, leur étude est incontournable et fera l'objet du deuxième chapitre. Il s'agit de dériver quelques expressions simples de l'énergie d'interaction entre tubes. Ces expressions sont utilisées pour évaluer l'effet des forces de van der Waals dans un enchevêtrement de tubes. La fabrication et la caractérisation de composites à base de nanotubes permettent de lever en partie la difficulté de la manipulation, d'aborder des sujets tels que la dispersion des nanotubes, le renforcement mécanique, les propriétés électriques et de mesurer quelques propriétés avec l'espoir de remonter aux propriétés des tubes, notamment par la méthode inverse. C'est le troisième chapitre. L'étude à proprement dite des enchevêtrements de nanotubes est conduite dans le dernier chapitre. Les nanotubes peuvent être vus comme des fibres et l'analogie possible avec le domaine des textiles est alors immédiate. Nous avons recherché les points communs du comportement mécanique entre laine et enchevêtrement de nanotubes ainsi que les divergences.

Chapitre 1

Rappels

Les nanotubes de carbone sont la source probable et espérée d'une des plus grande révolution technologique. Dès les années 70, des micrographies de nanotubes sont visibles dans la thèse d'Endo, au laboratoire Marcel Mathieur à Pau, sous la direction d'Oberlin et dans un article du même groupe publié en 1976 [1]. A l'époque, ils sont appelés noyau 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 [2] en 1991. Cette étude marque le début des recherches intensives sur les nanotubes de carbone. Depuis, le nombre d'applications potentielles exploitant une de leurs propriétés ne cesse de croître. En outre, les expériences menées ont permis de confirmer les prédictions de propriétés mécaniques et physiques intéressantes. Il semble que la borne supérieure (ou valeur maximale) d'une bonne partie des propriétés mécaniques et physiques des matériaux soit occupée par les nanotubes (conductivité, rigidité, ...). Le module d'Young et la résistance à rupture pourraient être exploités pour la fabrication de **composites** haute performance ou de fibres de nanotubes aux propriétés bien supérieures aux fibres de carbone conventionnelles. La flexibilité importante des nanotubes associée aux faibles dimensions et la possibilité de les fonctionnaliser a permis la fabrication de **pointes AFM** [3] plus précises, plus résistantes et pouvant permettre de sonder l'arrangement des groupes fonctionnels (notamment pour les biomolécules). Leurs propriétés électroniques (notamment une conductivité électrique supérieure à celle du cuivre, un comportement conducteur ou semi-conducteur fonction de la structure) font que les nanotubes peuvent être exploités comme nanofils de connection ou comme **composants électroniques** pour la fabrication de mémoire vive non volatile [4] pour ordinateurs. La sensibilité des propriétés de conduction aux modifications de surface (défauts, adsorption de molécules, impuretés) a conduit à la réalisation de dispositifs de **détection de gaz** basés sur un SWNT semi-conducteur individuel [5] (ayant cru entre deux îlots de S_iO_2 , le système métal-SWNT-métal est un transistor type p, sa conductance varie avec la concentration en gaz avec une grande sensibilité, pour exemple, 2 ppm pour NO_2) ou de **dosimètre** avec un composite $MWNT - S_iO_2$ [6] (dont l'impédance est sensible à

la concentration en vapeur d'eau et en ammoniac) ou à **sélectivité moléculaire** [7] avec une membrane polymère-MWNTs fonctionnalisés ne laissant pas passer certaines molécules (selon la fonctionnalisation).

Le **stockage de l'hydrogène** dans les nanotubes n'a pas encore apporté satisfaction puisque les résultats publiés sont contradictoires. Deux critères ont été établis par le département de l'énergie (DOE) des Etats-unis, le premier limite la masse du réservoir en exigeant que le rapport entre la masse d'hydrogène stockée et la masse totale du réservoir soit supérieur à 0,065 soit 6,5 % massique, le second critère impose une taille maximale pour le réservoir : la densité volumétrique du système doit être supérieure à $62 \text{ kg H}_2 / \text{m}^3$. Certaines études affichent des taux supérieurs au minimum établi par le DOE, d'autres des taux largement insuffisants.

La finesse de l'extrémité d'un tube (jusqu'à l'atome unique), la perfection de sa structure, sa conductivité électrique supérieure et sa stabilité chimique en font un **émetteur de champ** idéal. Les nanotubes sont de bons candidats pour les applications exploitant l'émission de champ (écrans plats, microscopes électroniques).

Les propriétés optiques non-linéaires des nanotubes peuvent être exploitées pour la réalisation d'appareils de **limitation optique** (barrière de protection pour les yeux contre les sources de lumières intenses et cohérentes comme les lasers) [8]. Leurs propriétés optiques sont sensibles au dopage ainsi qu'à une pression hydrostatique. Une étude expérimentale [9] sur des films de SWNTs a montré qu'une transition semi-conducteur-métallique peut être obtenue par dopage (par B_{r_2} , I_2 , K ou C_s) ou par application d'une pression hydrostatique (jusqu'à 4.1 GPa) et ce de manière réversible (pour des concentrations en dopant modérées, $< 1.5 \times 10^{-2}$, et dans le domaine de pression étudié). Le dopage des MWNTs par le lithium [10] (insertion du lithium dans le canal central de MWNTs et sur la surface extérieure) ou l'activation chimique par KOH [11] (qui augmente la surface spécifique des tubes, jusqu'à $1035 \text{ m}^2/\text{g}$, par intercalation de K entre les parois et augmente la microporosité par altération des parois, une capacitance de 90 F/g est atteinte avec KOH comme électrolyte) permettent d'obtenir des capacités élevées, ce qui motive l'utilisation de nanotubes pour la fabrication d'**électrodes de supercapacités**.

La perfection de la surface des parois a pour conséquence une faible force de friction entre parois qui associée à la force de retour (forces de van der Waals) (les parois internes d'un MWNT extraites puis rétractées dans la paroi externe) pourraient permettre la fabrication de NEMS (nanoelectromechanical systems, en français, **dispositifs nano-électromécaniques**), par exemple, des interrupteurs ultra-rapides avec des temps de réponse de 1 à 10 ns [12]. Une autre configuration a été proposée [13] pour la fabrication de ces NEMS : un nanotube placé au-dessus d'un substrat, une ddp appliquée entre le nanotube et le substrat crée une force électrostatique qui va défléchir le nanotube vers le substrat. La déflexion est

la conséquence de la compétition entre l'énergie de déformation élastique qui tend à ramener le tube à son état initial (non défléchi) et l'énergie d'attraction vers le substrat (force électrostatique et interaction de van der Waals avec le substrat). Ce dispositif pourrait servir aussi bien d'interrupteur que de **nano-pinces** [14, 15]. Les propriétés électromécaniques (i.e déformation par application d'une tension) des nanotubes peuvent être exploitées à une autre échelle avec la fabrication de fibres de nanotubes de carbone [16, 17, 18] qui pourraient être utilisées comme muscles artificiels. Les bonnes propriétés mécaniques et électriques de ces fibres, qui ne cessent d'être améliorées par les nouvelles méthodes de fabrication, associées à des dimensions réduites, une densité faible, une surface spécifique élevée (en quelque sorte, toutes les propriétés des tubes à une échelle permettant une manipulation aisée, notamment d'un point de vue industriel) pourraient être exploitées dans une liste interminable d'applications : gilets pare-balles, textiles intelligents, supercapacités, Les méthodes employées pour la fabrication de ces fibres sont largement empruntées au domaine du textile. Il s'agit de former un fil à partir d'un ensemble de fibres, ces dernières sont généralement démêlées par cardage manuel ou mécanique (coton, laine, ...) ou par un passage dans un bain d'eau chaude (soie) ou d'acide (latex). Le filage peut être réalisé par torsadage-étirement simultané de plusieurs fibres ou de plusieurs rubans de fibres (un ensemble de fibres alignés). Certaines fibres synthétiques sont obtenues par extrusion d'une suspension de fibres et passage dans un bain coagulant, comme la viscose obtenue à partir de fibres de cellulose en suspension dans la soude (le coagulant est l'acide sulfurique). Cette dernière méthode semble avoir inspiré plusieurs travaux [16, 18]. Le domaine du textile existe, d'un point de vue empirique, depuis des temps immémoriaux (l'homme a toujours fabriqué des cordages). Les matériaux fibreux forment ainsi la classe de matériaux la plus étudiée et celle dont le domaine d'applications est aussi vaste que celui espéré pour les nanotubes. L'étude des nanotubes comme un élément de cette classe de matériaux a pris une nouvelle dimension avec une publication récente concernant le filage de nanotubes alignés produits par CVD [19] et mettant en évidence la possibilité d'un transfert des techniques vers le domaine des nanotubes. Néanmoins, la manipulation reste toujours le problème majeur. L'essai de compression est utilisé dans le domaine des matériaux fibreux notamment pour l'étude du feutrage. Le feutrage est une alternative aux méthodes standards de fabrication de tissus (le tricotage, boucles d'un même fil entrecroisées, et le tissage, un ensemble de fils parallèles au métier, appelés fils de trame, entre lesquels passent perpendiculairement, alternativement par-dessus et par-dessous, les fils de chaîne) et consiste à former un tissu, appelé feutre, en agglomérant les fibres (de laine généralement) par compression et chauffage. On trouve du feutre sur les tables de billard ou les balles de tennis. Dans certains cas, on souhaite éviter le feutrage ; lorsque la laine est utilisée comme isolant thermique ou comme rembourrage pour matelas ou fauteuil. On verra par la suite que la recherche des points communs du comportement mécanique entre laine et enchevêtrement de nanotubes ainsi que les divergences peut apporter des informations intéressantes. Le changement d'échelle (du micro au nano, de la fibre de laine au nanotube) conduit naturellement

à s'interroger sur la contribution des interactions de van der Waals. Une relation simple entre ces interactions et les dimensions des nanotubes (diamètre, longueur) pourrait faciliter l'évaluation de l'effet de ces interactions et leur éventuelle incorporation dans un modèle macroscopique. La fabrication et la caractérisation de composites à base de nanotubes est un moyen de contourner le problème de la manipulation et d'aborder des sujets tels que la dispersion des nanotubes, le renforcement mécanique, les propriétés électriques avec l'objectif de déduire les propriétés moyennes des tubes. Les résultats et les méthodes développés dans ce cadre pourraient ainsi être exploités dans l'étude de la compression (ou feutrage) d'un amas de nanotubes.

Dans ce chapitre, on va rappeler les notions essentielles de Physique nécessaires à une bonne compréhension de cette thèse ainsi que la littérature concernant les propriétés intrinsèques des nanotubes.

On abordera donc tour à tour les propriétés électroniques et chimique du carbone, ses liaisons et ses différentes formes cristallines (§ 1.1), la synthèse des nanotubes § 1.2 ainsi que l'état des connaissances concernant les propriétés mécaniques (§ 1.3) et électriques des nanotubes (§ 1.4).

On commence par les propriétés électroniques et chimique du carbone, ses liaisons, ses différentes formes cristallines puis on continue par une présentation du composé le plus proche structurellement des nanotubes, le graphite, enfin les aspects fondamentaux concernant les nanotubes seront exposés.

1.1 Le carbone et ses formes cristallines

Le tableau périodique des éléments classe les atomes et leurs propriétés chimiques en se calant sur les états d'énergie de l'atome d'hydrogène. L'énergie de l'état électronique de l'atome d'hydrogène dépend d'un nombre quantique principal $n=1, 2, 3, \dots$ qui caractérise la profondeur de la couche et d'un nombre quantique secondaire qui est caractérisé par une lettre s, p, d, ... ; cette dernière lettre caractérise en fait le moment cinétique L de l'électron autour du noyau (s pour $\ell = 0$, p pour $\ell = 1$, d pour $\ell = 2, \dots$) dont la projection sur l'axe Oz est $L_z = m\hbar$ (\hbar est la constante de Planck), avec m le nombre quantique magnétique qui varie par pas entier de $-\ell$ à $+\ell$. Enfin l'électron a un moment cinétique de spin qui vaut $1/2$, ce qui veut dire que chaque état possible s, p, d, ... est dédoublé.

En résumé, quatre nombres quantiques n , ℓ , m et s caractérisent donc les mouvements microscopiques de l'électron autour du noyau :

- le nombre quantique principal n qui caractérise l'énergie et l'expansion de la couche électronique.

- le nombre quantique secondaire (ou azimutal) ℓ définit la forme et la symétrie des orbitales qui sont nommées par les lettres s , p , d , ... (s pour $\ell = 0$, p pour $\ell = 1$, d pour $\ell = 2$, ...). Il prend toutes les valeurs entières entre 0 et $n - 1$.
- le nombre quantique magnétique m contrôle l'orientation des orbitales dans l'espace. Il varie par pas entier de $-\ell$ à $+\ell$.
- le nombre quantique de spin s détermine le sens de rotation intrinsèque de l'électron sur lui-même. Seuls deux sens sont possibles pour l'électron et $s = \pm 1/2$.

Les différentes liaisons chimiques du carbone

Dans ce contexte, l'atome de carbone C_{12}^6 a la configuration électronique $1s^2 2s^2 2p^2$. Sa couche électronique externe (ou de valence) est la couche $n=2$; dans son cas, elle possède 4 électrons, i.e. $2s^2 2p^2$ et il lui manque 4 électrons (i.e. $2s^2 2p^6$) pour être saturée. Ceci confère à l'atome de carbone une grande facilité à former des liaisons covalentes en partageant un ou plusieurs électrons de la couche externe (liaison simple, double ou triple). De fait, le carbone est à la base de toute forme de matière vivante (cellules, protéines, ...). On en résume ici les propriétés.

La couche externe $n=2$ est caractérisée par 4 états propres différents, appelées aussi orbitales, que l'on peut noter $2s$, $2p_x$, $2p_y$ et $2p_z$; elles correspondent à 4 états électroniques possibles des quatre électrons de valence. Ce sont ces états, ou des combinaisons linéaires de ceux-ci (ou hybridation), qui décrivent en première approximation les liaisons covalentes dans les structures carbonées. En effet, compte tenu de ce qui vient d'être dit, et compte tenu des lois de la mécanique quantique, les "vrais" états sont en première approximation des mélanges des fonctions propres de la couche $n=2$. On distingue les hybridations sp^1 , sp^2 et sp^3 , suivant le nombre d'atomes avec lequel l'atome de carbone est lié.

- la liaison sp^3 correspond au cas où l'atome de carbone est lié à 4 atomes différents; par raison de symétrie, les orbitales sont des combinaisons linéaires des quatre orbitales atomiques $2s$, $2p_x$, $2p_y$ et $2p_z$ et forment une structure tétraédrique avec des angles entre liaisons de $109^\circ 28'$.
- la liaison sp^2 est le mélange des trois orbitales atomiques $2s$, $2p_x$ et $2p_y$ pour former les liaisons σ hybridées sp^2 . L'hybridation sp^2 permet au carbone de se lier à 3 atomes différents, le dernier électron célibataire (orbitale $2p_z$) forme une liaison π avec l'électron célibataire d'un des 3 atomes; par raison de symétrie, les 3 liaisons de l'hybridation sp^2 sont coplanaires et forment des angles de 120° entre elles.
- la liaison sp^1 est le mélange de deux orbitales atomiques $2s$ et $2p_y$ pour former les liaisons σ hybridées sp^1 . L'hybridation sp^1 permet au carbone de se lier à 2 atomes différents, les orbitales $2p_x$ et $2p_z$ forment chacune une liaison π avec les orbitales du même type de l'atome voisin; par raison de symétrie, les 2 liaisons de l'hybridation sp^1 sont colinéaires

et forment donc un angle de 180° .

Dans le cas des nanotubes, l'hybridation rencontrée est l'hybridation sp^2 .

Structures hexagonales et cycles de type benzénique

Certaines chaînes carbonées peuvent avoir plusieurs liaisons π , et ces liaisons peuvent être distribuées suivant différentes configurations toutes équivalentes ; c'est par exemple le cas de la molécule de benzène. Dans ce cas on trouve que la structure électronique ne correspond pas à l'une ou l'autre des configurations, mais que les liaisons sont délocalisées sur l'ensemble des atomes (moyenne dans le temps de toutes les configurations), ce qui rend la molécule plus symétrique, formant un hexagone régulier dans le cas du benzène. C'est un effet purement quantique.

Du point de vue historique, de nombreux faits expérimentaux indiquaient que la liaison réelle était une combinaison linéaire des formes habituelles (liaison simple, double ou triple) ou moyenne dans le temps des configurations extrêmes. Ainsi, l'énergie de formation du benzène mesurée est supérieure de 38 kcal/mol à l'énergie calculée avec un modèle comportant 3 doubles liaisons éthyléniques, de plus, les liaisons carbone-carbone dans ces composés sont toutes égales et ont une longueur intermédiaire entre celle de la liaison simple de $1,54\text{\AA}$, et celle de la liaison double (entre $1,34\text{\AA}$ et $1,40\text{\AA}$).

La délocalisation des liaisons π existe aussi dans le cas des nanotubes. Il n'est pas question de rentrer ici dans le calcul réel des liaisons chimiques, ni dans la résolution des équations de Schrödinger ; il est cependant important d'en rappeler quelques résultats essentiels. Nous donnerons aussi dans la section § 1.3.2 quelques rappels sur les différentes méthodes numériques utilisées actuellement.

Le carbone à l'état pur et dense existe, principalement, sous deux formes cristallines : le graphite et le diamant. La première correspond à des atomes de carbone liés entre eux en hybridation sp^2 ; sa structure est donc planaire et hexagonale, avec une interaction entre plans beaucoup plus faible que celle dans le plan et liée aux interactions entre liaisons π . La deuxième correspond à l'hybridation sp^3 , et la structure est tétraédrique.

En 1985, une nouvelle forme de structure formée uniquement d'atomes de carbone est découverte, ce sont les fullerènes ; on les trouve dans les suies. Leurs liaisons chimiques sont de type sp^2 , ce qui leur confère une structure localement planaire et globalement courbée. En effet, ces structures sont fermées et finies et présentent un arrangement géométrique régulier. La condition de fermeture impose que la taille du fullerène soit finie et donc que le nombre N d'atomes de carbone qui le compose aussi. La structure du fullerène dépend de ce nombre N , mais des isomères existent aussi. On donne quelques exemples de fullerènes

de taille différente sur la figure 1.3 de la section 1.1.2.

En 1991, le nanotube de carbone est identifié comme structure tubulaire de carbone ; la liaison chimique est de type sp^2 , imposant une structure localement hexagonale et plane ; et la structure planaire hexagonale est repliée et fermée sur elle-même pour former un tube. L'interaction entre les couches, ou entre nanotubes, est liée à l'interaction entre les électrons des liaisons π .

On présentera tout d'abord le graphite en raison des similitudes entretenues avec le nanotube. Les fullerènes seront décrits de façon succincte ensuite. Enfin, la structure et les propriétés élémentaires du nanotube seront documentées.

1.1.1 Le graphite

Le graphite est la forme commune naturelle du carbone. Le graphite naturel est un minéral noir luisant se présentant sous forme de paillettes et de filons, constitué de carbone seulement. Le graphite en paillettes est opaque, flexible, gras et relativement tendre ; il possède une dureté de 1 à 2 sur l'échelle de Mohs et une densité de $2,26g/cm^3$. Le graphite se révèle un excellent conducteur d'électricité et de chaleur, et il a un point de fusion élevé ($3500\text{ }^\circ\text{C}$). C'est un semi-métal, c'est-à-dire qu'il possède des propriétés métalliques mais avec un très petit nombre de charges libres, porteuses du courant électrique, par unité de volume. Ceci provient du fait que la bande de valence et la bande de conduction du graphite se recouvrent très peu. Il est extrêmement résistant aux acides, chimiquement inerte et fortement réfractaire.

Du point de vue cristallographique, le graphite est un cristal lamellaire de symétrie hexagonale, qui se clive facilement perpendiculairement à son axe de symétrie hexagonale. C'est un empilement de couches graphitiques, appelée aussi graphènes. La distance entre plans, notée d_{p-p} , vaut 0.335 nm [20]. Les liaisons C-C dans le plan sont covalentes de type sp^2 . Les liaisons entre couches graphènes sont faibles et produites essentiellement par l'interaction des électrons des liaisons π , il s'agit d'interactions de type van der Waals (voir § 2.1.1). On peut ainsi obtenir plusieurs types d'empilements des couches graphènes (figure 1.2) :

- AAA (hexagonal simple) 0% (énergétiquement défavorable)
- ABA (hexagonal) 85% (que l'on appellera contact graphitique)
- ABC (rhomboédrique) 15%

Nous allons maintenant décrire la structure d'une couche graphène.

La couche graphitique ou graphène

C'est un plan atomique avec un arrangement hexagonal des atomes de carbone, distants de $a = 1.42\text{\AA}$ comme l'indique la figure 1.1. Sa maille élémentaire (zone grisée sur la figure 1.1) est définie par les vecteurs unitaires (\vec{u}, \vec{v}) ($\|\vec{u}\| = \|\vec{v}\| = \sqrt{3}a$ et $(\vec{u}, \vec{v}) = \frac{\pi}{3}$). Elle contient 2 atomes par maille en position O (0,0) et A (2/3, 2/3) dans la base (\vec{u}, \vec{v}) . Les coordonnées des atomes se déduisent de ces points par translation d'une combinaison linéaire des vecteurs de base. Ainsi, tout point M du pavage est repéré par deux indices (h, k) :

$$\vec{OM}_{h,k} = \vec{OO}(\text{ou } \vec{OA}) + h\vec{u} + k\vec{v}, \text{ où } h \text{ et } k \text{ sont des entiers.}$$

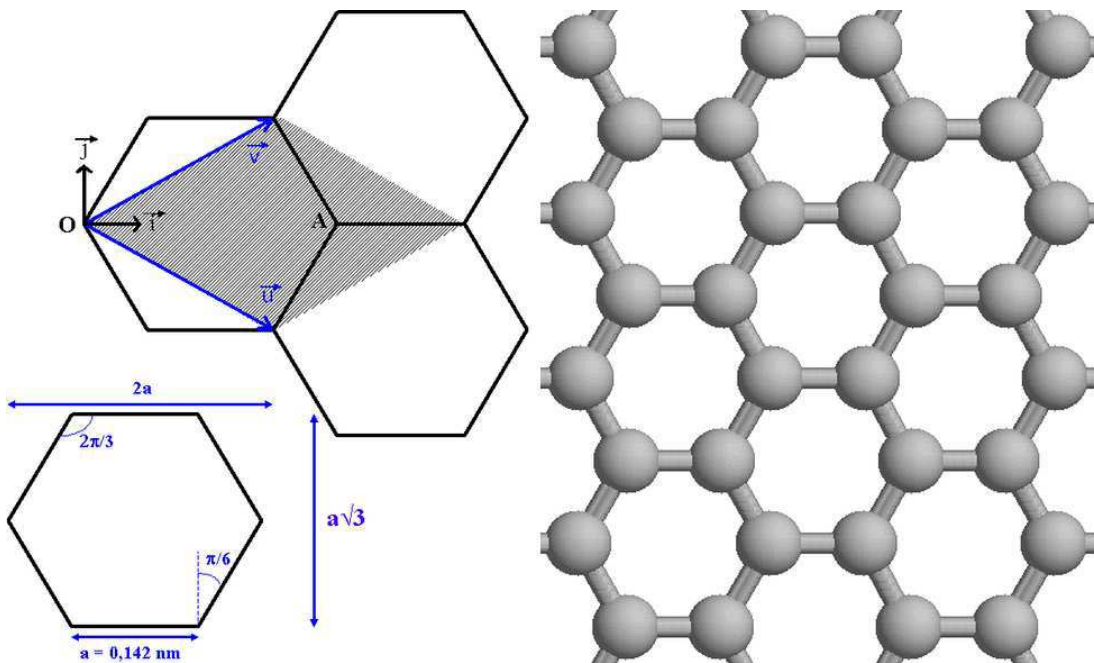


FIG. 1.1 – Vecteurs unitaires, dimensions, maille élémentaire (partie grisée) et couche graphène

La surface de la maille élémentaire est $S_{hex} = \|\vec{u} \wedge \vec{v}\| = \frac{3\sqrt{3}}{2}a^2 \simeq 5,24\text{\AA}^2$ et la maille contient deux atomes ainsi la surface par atome est $S_{atome} \simeq 2,62\text{\AA}^2$.

Les liaisons carbone-carbone sont covalentes de type σ dans le plan et π perpendiculaires

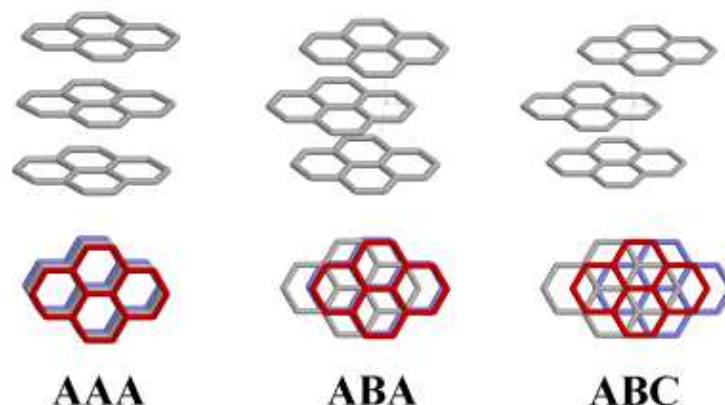


FIG. 1.2 – Trois types d’empilement des couches graphènes

au plan. De la structure précédente, on déduit

$$\rho_{graphene} = \frac{1}{3} \frac{6m(C)}{S_{hex}d_{p-p}} = 2 \frac{M(C)}{N} \frac{2}{3\sqrt{3}a^2d_{p-p}} \simeq 2,27165g.cm^{-3}$$

où a et d_{p-p} ont déjà été définis et $M(C)$ est la masse molaire du carbone et $N_A = 6.032 \times 10^{23}$ est le nombre d’Avogadro.

1.1.2 Les fullerènes

Comme nous l’avons déjà indiqué, jusqu’en 1985, seules deux formes cristallines du carbone (allotropes) sont connues : le graphite et le diamant. A cette date, les fullerènes (du nom de l’architecte Richard Buckminster Fuller qui a bâti des dômes de structure semblable) ont été découverts par Harold W. Kroto, Robert. F. Curl et Richard E. Smalley ainsi que leurs étudiants. Ces trois chercheurs ont obtenu le prix Nobel de chimie en 1996 pour leurs travaux sur ces molécules. Ce sont des structures surfaciques fermées (en "cages") dont la paroi est formée d’hexagones et de douze pentagones exactement permettant la fermeture de la structure par introduction de concavité. Par rapport au pavage hexagonal, l’introduction d’heptagones permet d’obtenir des surfaces à courbure négative, l’introduction de pentagones permet d’obtenir des surfaces à courbure positive. La fermeture des fullerènes (donc des nanotubes) est régie par la formule d’Euler reliant le nombre de sommets S , le nombre d’arêtes A et le nombre de faces F , soit $S-A+F=2$, et est bien documentée dans [21]. Leur formule chimique est C_{2n} ($11 \leq n \leq 480$), le plus connu est le C_{60} appelé aussi footballène ou "bucky ball", représenté ainsi que d’autres fullerènes sur la figure 1.3. C’est un assemblage de 20 hexagones et de 12 pentagones, chaque pentagone y est entouré par 5 hexagones. C’est aussi le plus symétrique (du groupe de symétrie icosaédrale, noté I_h) car il est sphérique de diamètre environ 7Å . C’est le plus stable, suivi du C_{70}

qui a une forme ovale d'où son nom de "rugby ball". Ces structures comportent deux longueurs de liaison suivant que l'arête est commune à deux hexagones ou à un hexagone et un pentagone (hexagone-hexagone $1.4\text{\AA} < \text{hexagone-pentagone } 1.42\text{\AA}$). Lorsque $n > 100$, on parle de fullerènes géants. Les fullerènes ont de bonnes propriétés mécaniques, électriques, optiques et catalytiques [22]. Ils résistent à une pression de 3000 atm sans déformation irréversible, augmentent le rendement de la réaction de conversion de l'éthylbenzène en benzène, remplacent la membrane polymère dans les piles à combustibles, possèdent des propriétés optiques non-linéaires, piègent les radicaux libres responsables de la destruction du tissu vivant, sont supraconducteurs à quelques dizaines de °K, ...

Les fullerènes peuvent aussi former des assemblages concentriques de cages fermées, double $C_{60}@C_{240}$ ou triple $C_{60}@C_{240}@C_{560}$, ce sont les "oignons" de carbone ("bucky onions") [23, 24, 25, 26]. La structure des fullerènes intervient aussi dans les nanotubes, car un demi-fullerène permet de fermer chaque extrémité du nanotube. Mais ils interviennent peu dans leurs caractéristiques mécaniques ou électriques, car ces structures ont un rapport d'aspect élevé (dans certains cas, on trouve une grande proportion de nanotubes ouverts, i.e. sans fermeture par des demi-fullerènes). C'est pourquoi nous limitons volontairement la description des fullerènes ici. On notera cependant qu'une méthode a été développée [27], permettant d'introduire de manière contrôlée des C_{60} à l'intérieur des nanotubes, à température ambiante, pour former de nouvelles structures appelées "peapods" [28] (en raison de la ressemblance avec les petits pois).

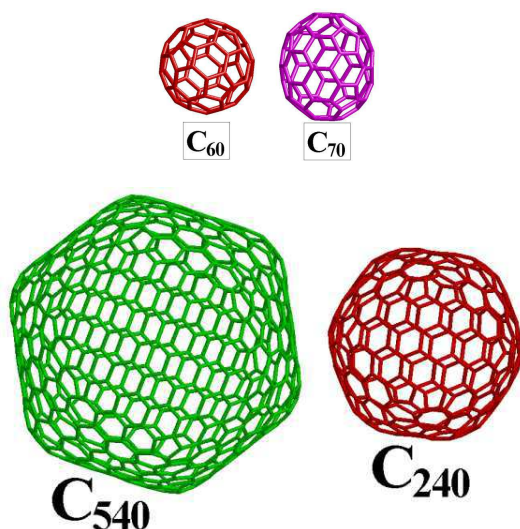


FIG. 1.3 – Molécules C_{60} (footballène), C_{70} (rugbyllène), C_{240} et C_{540} .

1.1.3 Le nanotube 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 ($10^3 \rightarrow 10^6$).

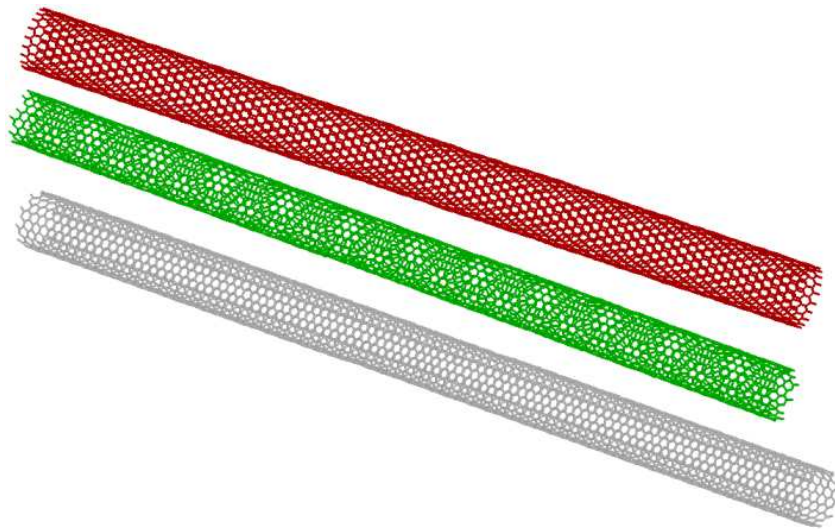


FIG. 1.4 – Trois nanotubes

Sur la figure 1.5, 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 [29] et sont résumées ici.

Les deux caractéristiques principales du tube sont le rayon et l'hélicité, i.e. 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} , après enroulement, correspond à la circonférence du tube. $\vec{C} = n\vec{u} + m\vec{v}$, n et m sont les indices cristallographiques (Hamada et al. [30] avaient utilisée une base avec un angle de 120° , on utilise généralement la base 60° utilisé par White et al. [31], 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 puisque la circonférence du

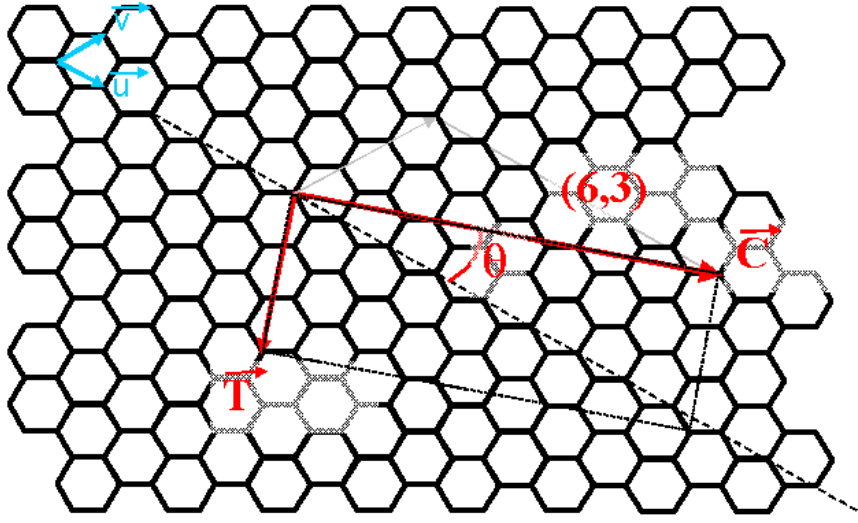


FIG. 1.5 – Réseau hexagonal et découpage d’un rectangle pour former le tube

tube est donnée par $\|\vec{C}\| = 2\pi R = \sqrt{3}a\sqrt{n^2 + m^2 + nm}$, ainsi $R = \frac{\sqrt{3}a\sqrt{n^2 + m^2 + nm}}{2\pi}$. θ est l’angle d’hélicité (ou d’enroulement), c’est l’angle que fait le vecteur circonférence avec le vecteur unitaire \vec{u} . 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 (non superposables à leur image dans un miroir, asymétriques par rapport à l’axe du tube). 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 :

- pour $\theta = 0^\circ$, les nanotubes appelés zigzag
- pour $\theta = 30^\circ$, les nanotubes appelés chaise (ou ”armchair”)

Les appellations respectives ”chaise” et ”zigzag” proviennent du motif que l’on observe perpendiculairement à l’axe du tube (une chaise ou des zigzags) (voir figure 1.7). Les nanotubes chaise sont donc représentés par les indices (n, n) et les nanotubes zigzag par les indices $(n, 0)$. Une illustration pour deux tubes, l’un chaise, l’autre zigzag, en est faite sur la figure 1.6. Autrement, pour un angle d’hélicité quelconque, c’est un nanotube chiral (asymétrique par rapport à l’axe du tube) donc d’indices (n, m) . Vu la définition de θ , on peut écrire $\cos \theta = \frac{\vec{C} \cdot \vec{u}}{\|\vec{C}\|} = \frac{2n+m}{2\sqrt{n^2+m^2+nm}}$.

La norme minimale de \vec{T} (le vecteur perpendiculaire à \vec{C} et dont les extrémités passent par deux points équivalents du pavage hexagonal) permet de définir la maille élémentaire. On peut définir \vec{T} par deux indices t_1 et t_2 , $\vec{T} = t_1 \vec{u} + t_2 \vec{v}$. \vec{T} est perpendiculaire à \vec{C} , on a donc la relation $\vec{C} \cdot \vec{T} = 0$. Le plus petit vecteur \vec{T} (passant par deux points du réseau hexagonal) est obtenu lorsque les indices (t_1, t_2) vérifient les relations $t_1 = \frac{2m+n}{d_R}$ et $t_2 = -\frac{2n+m}{d_R}$, d_R étant le plus grand diviseur commun du couple $(2n + m, 2m + n)$. Le

nombre d'atomes par maille est donné par $N_{maille} = \frac{|\vec{C} \wedge \vec{T}|}{|\vec{u} \wedge \vec{v}|} = \frac{4(n^2+m^2+nm)}{d_R}$.

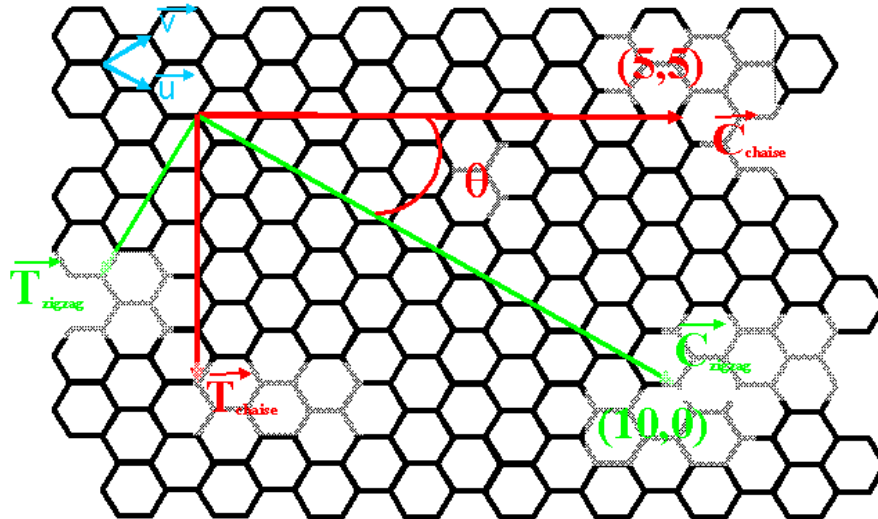


FIG. 1.6 – Réseau hexagonal, vecteur circonférence et angle d'hélicité pour des tubes chaise et zigzag

Les trois types d'hélicité sont représentées sur la figure 1.7 ainsi que les motifs respectifs apparaissant perpendiculairement à l'axe du tube et expliquant les appellations "chaise" et "zigzag".

Il existe deux types de nanotubes :

- les monoparois, ou monofeuillets, constitués d'une paroi (diamètre $\in [3\text{Å}; 70\text{Å}]$) et typiquement $10 - 20\text{Å}$, longueur de plusieurs dizaines de μm avec un maximum de plusieurs cm). On fera référence à ces nanotubes par le sigle SWNT (single-wall nanotube).
- les multiparois, ou multifeuillets, sont des assemblages concentriques de monofeuillets (dimensions typiques, diamètre extérieur $\in [10; 100nm]$, longueur pouvant atteindre plusieurs centaines de μm voire plusieurs cm) avec une distance inter-parois $d_{p-p} \simeq 3.4\text{Å}$. Par la suite, on fera référence à ces tubes par le sigle MWNT (multi-wall nanotube).

Remarques : Le plus petit SWNT [32] (diamètre 3Å) était le tube central d'un MWNT, il s'agissait du (2,2), le plus petit SWNT isolé (hors d'un MWNT) est de diamètre 7Å . Des SWNT de 4 cm de long ont été synthétisés récemment par CVD [33], d'après les auteurs, la longueur n'est limitée que par la taille du substrat (dans cette étude, la limitation provenait de la taille de la chambre du MEB utilisé pour mesurer la longueur des tubes synthétisés).

Dans les MWNT, la distance inter-parois d_{p-p} est comprise entre 0.34 et 0.39 nm [34] (valeurs mesurées par HRTEM et interpolées par la relation $d_{p-p} = 0.344 + 0.1e^{-D/2}$, D étant le diamètre interne). En résumé, la distance entre parois diminue quand le diamètre augmente et converge vers la valeur de référence soit 0.344 nm quand $D > 10nm$. Pour

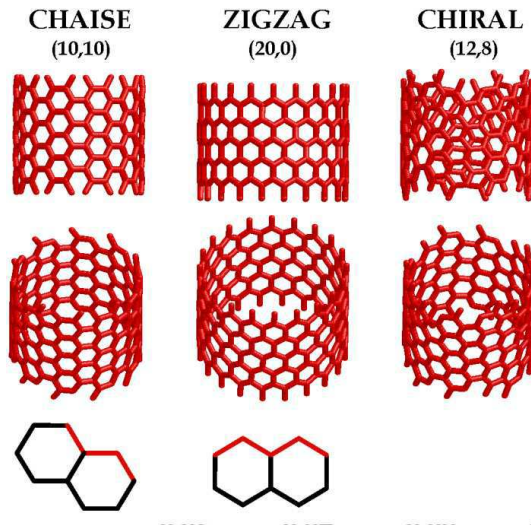


FIG. 1.7 – Les trois types de nanotubes : chaise, zigzag, chiral

les petits diamètres, l'effet de courbure prononcé et les forces de répulsion qui en découlent expliquent les valeurs plus élevées de d_{p-p} . Mais, on utilise généralement comme valeur de référence 0.34 nm[35](valeur moyenne déterminée par diffraction RX et diffraction électronique, un peu plus que l'espace inter-plans du graphite) dès que le diamètre est suffisamment grand.

Les monoparois s'organisent en faisceau compact de tubes parallèles, avec un arrangement triangulaire dans la section, et dont la cohésion est assurée par les forces de van der Waals. Un faisceau (appelé aussi corde) est constitué d'une dizaine à plusieurs centaines de tubes. Les multiparois sont généralement isolés et forment plutôt des enchevêtrements aléatoires ou des tapis. On note néanmoins l'existence d'une méthode [36] permettant de produire des faisceaux lâches ou compacts de quelques multifeuillets non parallèles sur toute leur longueur et collés par une couche de carbone amorphe.

Les deux types d'assemblages de tubes monoparois (concentrique pour les MWNT, triangulaire pour les cordes) sont représentés sur la figure 1.8.

La surface de la maille élémentaire, qui contient 2 atomes, est $3\sqrt{3}a^2/2$, le nombre d'atomes par unité de longueur dans un nanotube monoparois est donc $N_{at} = \frac{2\pi R}{3a} \times \frac{4}{a\sqrt{3}} = \frac{8\pi R}{3\sqrt{3}a^2}$. La masse volumique d'un nanotube monoparois est donnée par

$$\rho_{SWNT} = N_{at} \frac{M(C)}{N_A} \times \frac{1}{\pi(R+d_{p-p}/2)^2} = \frac{8}{3\sqrt{3}a^2} \frac{M(C)}{N_A} \frac{R}{\left(R + \frac{d_{p-p}}{2}\right)^2}$$

avec $M(C) = 12,011g.mol^{-1}$ la masse molaire de l'atome de carbone et $N_A = 6,02 \times 10^{23}$ le nombre d'Avogadro.

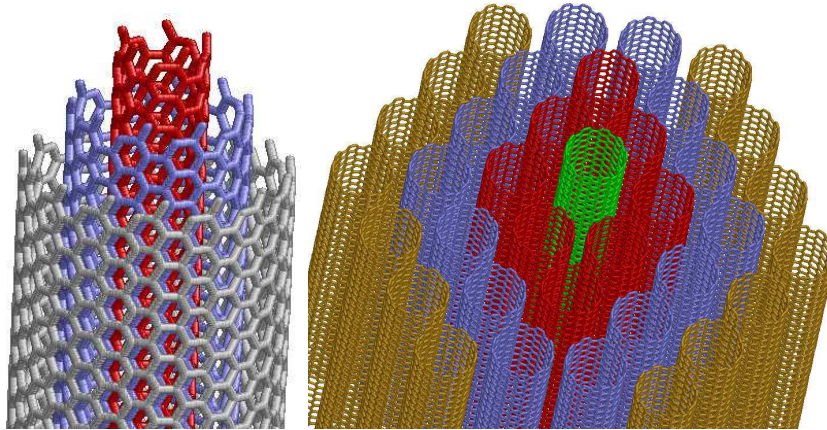


FIG. 1.8 – Nanotube multiparois (5,5)@(10,10)@(20,20) et faisceau de 37 nanotubes (10,10).

(L'échelle n'est pas respectée, les couleurs sont appliquées par souci de clarté).

Le premier nanotube dont la structure a été élucidée par Iijima [2] en 1991 était du type MWNT. Le canal central d'un MWNT est généralement relativement assez large, de l'ordre du tiers du diamètre, et cela est moins vrai pour les tubes les plus gros. La taille du canal tend vers une valeur limite quand le diamètre du tube augmente. Soit R le rayon externe du multifeuillet et R_{in} le rayon interne, les parois sont toutes distantes de d_{p-p} , la masse volumique du MWNT est donnée par :

$$\rho_{MWNT} = \frac{8\pi}{3\sqrt{3}a^2} \frac{M(C)}{N_A} \frac{\sum_{i=0}^n r_i}{\pi \left(R + \frac{d_{p-p}}{2} \right)^2}$$

avec $r_i = R_{in} + i \times d_{p-p}$ et $n = \frac{R - R_{in}}{d_{p-p}}$, le nombre de parois est $n+1$

$$(1.1) \quad \rho_{MWNT} = \frac{8}{3\sqrt{3}a^2} \frac{M(C)}{N_A} \times (n+1) \left(R_{in} + n \frac{d_{p-p}}{2} \right)$$

$$\rho_{MWNT} = \frac{8}{3\sqrt{3}a^2} \frac{M(C)}{N_A} \times \left(\frac{R - R_{in}}{d_{p-p}} + 1 \right) \left(\frac{R + R_{in}}{2} \right)$$

La densité des SWNT et des MWNT, en imposant arbitrairement un rayon interne égal au tiers du rayon externe, en fonction du rayon externe est tracée sur la figure 1.9.

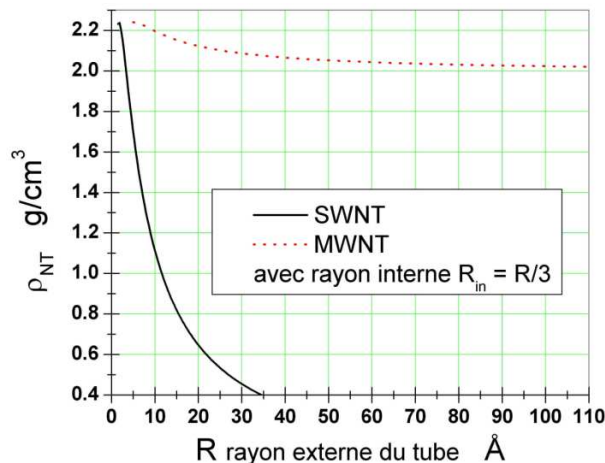


FIG. 1.9 – Densité des SWNT et des MWNT (avec un rayon interne $R_{in} = R/3$) en fonction du rayon externe du tube.

1.2 Méthodes de synthèse des nanotubes

Il existe différentes méthodes de synthèse de nanotubes (la méthode originale, celle utilisée lors de la découverte, est celle de l’arc électrique) néanmoins on peut distinguer des éléments nécessaires et donc communs à toutes celles-ci :

- une source de carbone (solide (graphite par exemple) ou liquide (benzène par exemple) ou gaz (acétylène ou tout autre hydrocarbure))
- une source de chaleur (température typiquement entre 700 et 3000 °C)
- une atmosphère inerte (*Ar* ou *He*)
- un ou des catalyseurs (cet élément est toujours incontournable, typiquement un métal de transition *Fe*, *Ni*, *Co*...)

La température atteinte permet la pyrolyse de la source de carbone, les atomes de carbone se recombinaient alors notamment en nanotubes grâce aux catalyseurs. Plusieurs schémas de croissance des nanotubes ont été proposés (scooter : un atome de carbone vient s’adsorber sur le catalyseur, lorsque ce dernier est saturé en carbone, ...). Les principales méthodes, les plus couramment utilisées, sont au nombre de trois, nous les détaillons ici.

1.2.1 L’arc électrique

Les fullerènes sont produits par cette voie, et c’est le produit de cette méthode qui servit à la découverte des nanotubes [37]. Le principe est simple : établir un arc électrique entre deux électrodes de graphite à l’aide d’un générateur de courant (tension 30 V, courant 100 A) sous atmosphère inerte (généralement hélium) et à une pression de l’ordre de 500 Torr. Un

produit filamenteux se forme sur l'anode, il contient les nanotubes. Des multifeuillets ou des monofeuillets [38] (si l'on ajoute un catalyseur dans l'électrode) peuvent être obtenus. La production maximale d'un tel montage est de l'ordre de 10 grammes/jour. Les échantillons contiennent aussi des fullerènes, du carbone amorphe ou graphitique. La production est discontinuée.

1.2.2 L'ablation laser

La première synthèse réussie par cette méthode est due à Guo et al. [39]. Une cible composite graphite-métal est mise sous vide, soumise à un flux de gaz neutre puis portée à 1200 °C dans un four. Un faisceau laser pulsé (YAG ou CO_2) est focalisé sur la cible et balaye sa surface produisant ainsi une ablation homogène, à une température de l'ordre de 4000 K. La matière ablatée est entraînée par le flux de gaz jusqu'à un collecteur en cuivre refroidi à l'eau où se forme le dépôt. La méthode permet notamment la production de monofeuillets avec une distribution des diamètres réduite [40]. La pureté est typiquement de 50 à 70 %. Les échantillons contiennent souvent beaucoup de particules catalytiques (*Fe* ou *Co*).

1.2.3 La décomposition catalytique d'hydrocarbures

On fait toujours référence à cette méthode par le sigle CVD (Chemical Vapor Deposition i.e. dépôt chimique en phase vapeur). Elle consiste en la pyrolyse d'un gaz [41] ou d'un liquide [42] dans un four, sous atmosphère inerte, porté à une température suffisante (entre 600 et 1200 °C) contenant un catalyseur. Un gaz porteur est utilisé pour amener le carbone jusqu'au catalyseur. L'hydrogène est utilisé généralement en faible quantité afin de réduire la formation d'espèces carbonées (graphite, carbone amorphe, oignons) autre que les nanotubes. La méthode permet la synthèse de tous types de nanotubes avec un contrôle relatif des diamètres et des longueurs. Les avantages sont nombreux : l'utilisation de faibles températures, la possibilité d'une production continue, l'extension de cette méthode appelée CVD par injection permet la synthèse de nanotubes alignés, ...

1.3 Revue de l'état de l'art des propriétés mécaniques des nanotubes

Les propriétés mécaniques exceptionnelles des nanotubes, notamment le module de Young le plus élevé de la nature, ont fait l'objet d'intenses recherches dès les premiers temps. Les travaux étaient essentiellement théoriques et numériques jusqu'en 1996, année où la

première étude expérimentale a été menée et suivie par la suite par de nouvelles expériences toutes basées sur l'exploitation des microscopies électroniques et à champ proche.

1.3.1 Résultats expérimentaux

Les propriétés remarquables ont été prédites dès le début des recherches sur les nanotubes, les expériences les confirmant n'arrivent que bien plus tard en 1996. Plusieurs expériences ont été réalisées, toutes mettent en oeuvre d'importants moyens techniques de microscopie et de préparation des échantillons. Nous retraçons ici quelques uns des résultats. La première mesure [43] de module d'Young a été réalisée par analyse de l'amplitude des vibrations thermique de l'extrémité libre de nanotubes multifeuillets fixés verticalement sur un substrat et excités dans un MET. Les expériences qui ont suivi utilisent en grande partie le microscope AFM. Les essais mécaniques de flexion de :

- multifeuillets fixés à une extrémité et sollicités à l'autre [44] donnent le module de Young et la résistance en flexion
- faisceaux de monofeuillets suspendus entre deux plots [45] donne la déformation maximale et une extrapolation de la limite d'élasticité
- nanotubes multifeuillets [46] ou de faisceaux de monofeuillets [47] suspendus sur une membrane microporeuse donnent leur module d'Young

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 ($D < 4.5nm$) 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 ($D > 12nm$) 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.

Des essais de traction uniaxiale, à l'aide de deux pointes AFM placées dans un MEB, effectués par la suite sur des monofeuillets [50] et sur des multifeuillets [51] ont permis de mesurer la résistance en traction. Confirmant les valeurs espérées (une fraction du module d'Young) pour un système présentant peu de défauts. La résistance en traction idéale peut

être évaluée à partir des valeurs du module d'Young.

$$\sigma_r = \frac{E\lambda}{2\pi a}$$

E , λ , a sont respectivement le module d'Young,

la période de la force interatomique supposée sinusoïdale

et la distance interatomique à l'équilibre

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

Pour les essais de traction in-situ MEB des multifeuillets, seule la paroi externe est sollicitée et les propriétés sont donc calculées en ne considérant que la surface de celle-ci (i.e $S = \pi De$ avec $e = 0.34nm$ l'épaisseur d'une couche graphitique). De même pour les faisceaux de monofeuillets, les valeurs obtenues peuvent être considérées comme la borne supérieure car elles sont calculées à partir de la surface des nanotubes en périphérie du faisceau, seuls à supporter la contrainte en raison du glissement entre tubes (la contribution des tubes à l'intérieur du faisceau est négligée).

Le module d'Young a aussi été extrapolé à partir d'essais de traction sur des fibres macroscopiques (constituées uniquement de nanotubes) de diamètre d'environ $10 \mu m$ et longues de quelques mm [52] ou de plusieurs cm [53]. 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 [54] réalisée à l'aide d'une micro-machine permettant d'effectuer des essais mécaniques (traction, flexion) in-situ MET avec une meilleure précision confirment les valeurs élevées de module et de résistance en traction. Sur la figure 1.10, 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 1.1). On peut voir que la précision s'affine et les résultats convergent vers une valeur autour de 1 TPa.

Les propriétés des nanotubes sont calculées à partir des mesures de force ou fréquence, déplacement, dimensions (diamètre, longueur) qui sont entachées d'incertitudes importantes en raison de l'échelle étudiée. De plus, les formules employées pour le calcul sont celles de la mécanique classique et notamment celles de la théorie des poutres [43, 44, 55, 45, 49, 47, 46]. La surface sollicitée intervient dans le calcul et pose le problème de l'épaisseur d'une couche graphitique. La grande majorité des études (expérimentales, théoriques) s'accordent sur une valeur de $0,34 \text{ nm}$ en se basant sur l'étalement des liaisons π .

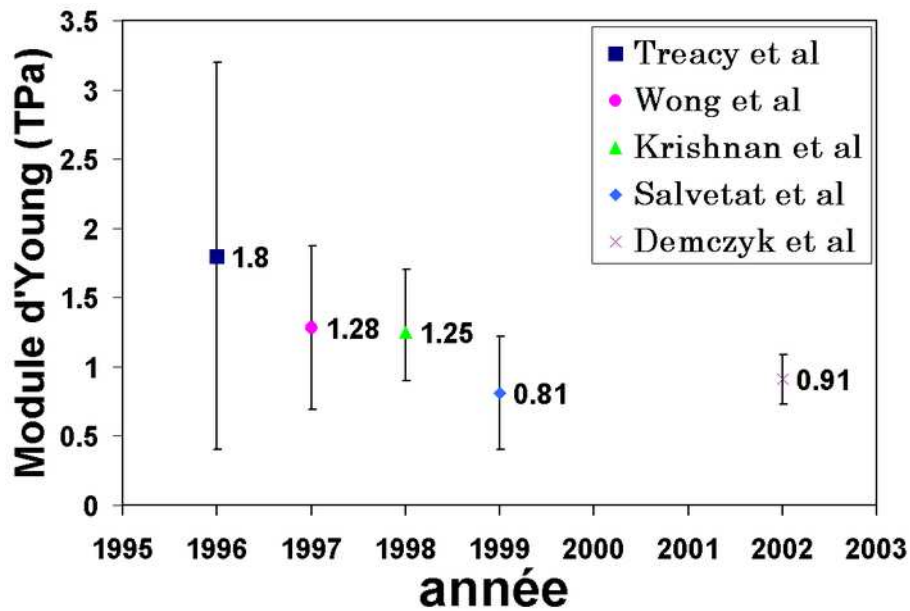


FIG. 1.10 – Module d’Young mesuré expérimentalement par différents groupes en fonction de l’année de l’étude.

La validité de l’approche continue dans le cas des nanotubes a été discutée par plusieurs auteurs. Dans [56], la procédure d’homogénéisation de la section est supposée être à l’origine du mauvais calcul du module d’Young d’un multiparois en flexion. Lorsque le nombre de parois est faible, le module est surévalué. Une méthode de calcul de l’erreur est proposée.

Les résultats de ces expériences sont résumés dans le tableau 1.1.

1.3. REVUE DE L'ÉTAT DE L'ART DES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES DES NANOTUBES

auteurs (année)	essai mécanique	caractéristiques des nano- tubes	Module de Young E Résistance σ_r Déformation à rupture ϵ_r
Treacy et al. (1996) [43]	Amplitude des vibrations thermiques de l'extrémité libre par MET	MWNTs arc électrique $5.6 < D_{ext} < 24.8nm$ $1.0 < D_{int} < 6.6nm$ $0.66 < L_{libre} < 5.81\mu m$	$0.4 < E < 4.15$ TPa $\bar{E} = 1.8 \pm 1.4$ TPa
Wong et al. (1997) [44]	Flexion 2 points par AFM	MWNTs arc électrique $26 < D_{ext} < 76nm$	$\bar{E} = 1.28 \pm 0.59$ TPa $\sigma_r = 14.2 \pm 8.0$ GPa
Krishnan et al. (1998) [55]	Amplitude des vibrations thermiques de l'extrémité libre par MET	SWNTs isolés ablation laser $1.0 < D_{ext} < 1.5nm$ $L_{libre} \simeq 20 - 30nm$	$\bar{E} = 1.25_{-0.35/+0.45}$ TPa
Pan et al. (1999) [52]	Traction uniaxiale par mini-machine	Fibre constituée de 10000 MWNTs isolés et alignés ($\emptyset \sim 10\mu m, L_0 \sim 10mm$) $D_{ext} = 30nm$ $D_{int} = 12nm$	$\bar{E} = 0.45 \pm 0.23$ TPa $\sigma_r = 1.72 \pm 0.64$ GPa
Walters et al. (1999) [45]	Flexion 3 points par AFM	faisceau de SWNTs suspendus entre 2 plots	$\epsilon_{max} = 5.8 \pm 0.9\%$ $\sigma_r = 45 \pm 7$ GPa
Poncharal et al. (1999) [49]	Fréquence de résonance par déflexion électrostatique dans un MET	MWNTs arc électrique $8 < D < 40nm$	$E = 1 \searrow_{0.1} \text{TPa}$ pour $D = 8 \nearrow^{40} nm$
Salvetat et al. (1999) [46]	Flexion 3 points par AFM	MWNTs arc électrique ($9.6 < D < 20nm$) MWNTs CVD ($26 < D < 30nm$)	$\bar{E}_{arc\acute{e}lectrique} = 810 \pm 410$ GPa $\bar{E}_{CVD} = 27$ GPa
Salvetat et al. (1999) [47]	Flexion 3 points par AFM	Faisceau de SWNTs ($3 < D < 20nm$) ($D_{SWNT} = 1.4nm$)	$\bar{E}_{faisceau\ de\ SWNTs} \sim 1$ TPa
Yu et al. (2000) [50]	Traction uniaxiale par AFM dans MEB	Faisceau de SWNTs(10,10) $D = 1.36nm$ ablation laser	$13 < \sigma_r(SWNT) < 52$ GPa $\epsilon_r(SWNT) = 5\%$
Yu et al. (2000) [51]	Traction uniaxiale par AFM dans MEB	MWNTs arc électrique $13 < D_{ext} < 36nm$ $1.8 < L < 11\mu m$	$270 < E < 950$ GPa $11 < \sigma_r < 63$ GPa $\epsilon_r = 12\%$

Zhu et al. (2002) [53]	Traction uniaxiale par mini-machine	Fibre de SWNTs CVD $5 < \varnothing < 20\mu m$ $10 < L < 20cm$ $(1.1 < D_{SWNT} < 1.7nm)$	$49 < E_{fibre} < 77 \text{ GPa}$ $100 < E_{faisceau\ de\ SWNTs} < 150 \text{ GPa}$
Demczyk et al. (2002) [54]	Traction uniaxiale et flexion par micro-machine dans un MET	MWNTs arc électrique $8 < D < 12.5nm$	$E = 0.91 \pm 0.18 \text{ TPa}$ $\sigma_r = 0.15 \pm 0.045 \text{ TPa}$ $\epsilon \simeq 3.5\%$
Qi et al. (2003) [57]	Flexion par nanoindentation (AFM) d'un tapis de MWNT	MWNTs alignés CVD $55 < D < 104nm$	$E_{flexion} = 0.91 - 1.24 \text{ TPa}$ $E = 0.90 - 1.23 \text{ TPa}$
Bozovic et al. (2003) [58]	Déformation latérale par AFM	SWNTs ablation laser $\varnothing \simeq 1nm$ $L \simeq 2.5\mu m$	$\epsilon_{max} = 30\%$ limite élastique $\simeq 5 - 10\%$

TAB. 1.1: Résultats expérimentaux issus de la littérature

1.3.2 Résultats numériques

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 :

- 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 [59]. 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 il suit

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

1.3. REVUE DE L'ÉTAT DE L'ART DES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES DES NANOTUBES

Les simulations ab-initio apportent la meilleure précision (qq %) possible en terme de simulation atomique et ne font intervenir aucun paramètre ajustable. Elles consistent à résoudre l'équation de Schrödinger, 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.
- 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 complexité de la résolution de l'équation de Schrödinger conduit à plusieurs approximations habituellement utilisées en simulation quantique. L'approximation adiabatique de Born-Oppenheimer permet de séparer les mouvements des noyaux de ceux des électrons en raison de la différence de masse et donc de vitesse (donc c'est la résolution des mouvements des électrons dans un champ de noyaux fixes).

Contrairement aux méthodes Hartree-Fock qui expriment l'énergie du système comme une fonctionnelle de sa fonction d'onde, en DFT, l'énergie est une fonctionnelle de la densité électronique du système, ce qui réduit le volume de calcul (résolution de N équations de Schrödinger "monoélectroniques"). La DFT fait intervenir la notion d'un système fictif d'électrons sans interaction de même densité que le système d'électrons en interaction. L'énergie du système est définie comme la somme de l'énergie de ce système fictif et d'une quantité appelée énergie d'échange et corrélation regroupant tout ce qui n'est pas connu de manière exacte. Il existe différents traitements pour le calcul du terme d'échange-corrélation :

- traitement local (LDA pour Local Density Approximation), l'approximation de la densité locale consiste à considérer le potentiel d'échange et corrélation comme une quantité locale, définie en un point donné, et dépendant faiblement des variations de la densité autour de ce point. C'est le traitement le plus utilisé bien qu'il sur-estime l'énergie de cohésion (15%) et sous-estime les paramètres de maille et longueurs de liaison(1%).
- GGA (Generalized Gradient Approximation), l'approximation des gradients généralisée est similaire à la LDA et inclut en plus une dépendance vis-à-vis de l'amplitude du gradient de densité. Ce traitement améliore la précision mais fait intervenir une paramétrisation (et augmente le paramètre de maille pour les métaux de transition).

Le formalisme liaisons fortes (TB pour Tight-Binding) est une approche semi-empirique pour décrire la surface de potentiel d'un système. Le potentiel est ajusté à partir de résultats expérimentaux ou de calculs ab-initio (il peut y avoir une cinquantaine de paramètres). L'énergie est exprimée comme la somme de l'énergie de bande et d'un terme répulsif à courte portée. Ces méthodes semi-empiriques sont dérivées des méthodes ab-initio dont elles reprennent le principe en ne considérant que les électrons de la couche de valence de chaque atome et en négligeant le calcul des intégrales rendant compte du recouvrement des orbitales entre elles. Ces approximations sont alors compensées par la mise en jeu de grandeurs physiques expérimentales. L'hypothèse simplificatrice consiste à considérer que

chaque électron interagit fortement avec son atome (et n'est pas influencé par les autres) et décrit donc une orbitale atomique. C'est pourquoi la fonction est construite par combinaison linéaire d'orbitales atomiques localisées (LCAO linear combination of atomic orbitals). C'est le terme répulsif qui est ajusté à l'expérience ou aux calculs ab-initio. Il existe plusieurs stratégies nommées par un sigle (CNDO, INDO, MINDO, NNDO, MNDO)

- CNDO (Complete Neglect of Differential Overlap), seulement des orbitales à symétrie sphérique.
- INDO (Intermediate Neglect of Differential Overlap), intégrales de répulsion à un centre (potentiel et orbitales sur le même site) entre orbitales du même atome.
- MINDO (Modified Intermediate Neglect of Differential Overlap), données empiriques pour la paramétrisation des intégrales de répulsion plutôt que des solutions analytiques.
- NNDO (Neglect of Diatomic Differential Overlap), inclut direction des orbitales du même atome pour les intégrales de répulsion.
- MNDO (Modified Neglect of Differential Overlap), meilleure détermination pour les intégrales multi-centres.

Le formalisme liaisons fortes permet notamment le calcul de la structure de bande et des forces entre atomes avec une bonne précision.

Les potentiels empiriques (interatomiques ou champs de force) sont exprimés à l'aide de la fonction analytique suivante de l'énergie du système étudié :

$$E = E_{Liaison} \text{ (Etirement)} + E_{Flexion} \text{ (Flexion dans le plan)} + E_{Torsion} \text{ (Torsion)} \\ + E_{vdW} \text{ (van der Waals)} + E_{Elec} \text{ (Electrostatique)} + E_{Hydrogène} \text{ (Liaisons hydrogène)}$$

Chacun de ces termes est représenté par une fonction analytique dont les constantes ont été déterminées empiriquement. On distingue deux types de contribution, celle provenant de liaisons chimiques et celles provenant d'interactions entre atomes non liés (van der Waals, Coulomb). Les termes "Liaison", "Flexion", "Torsion" représentent l'énergie respectivement d'élongation des liaisons, de variation des angles et de torsion des angles dièdres. Le terme "vdW" rend compte des énergies d'interaction de van der Waals entre atomes non liés. Le terme "Elec" rend compte des énergies d'interaction électrostatiques entre atomes non liés. Le terme "Hydrogène" rend compte des liaisons hydrogène. On donne ici une forme possible de chacun de ces termes (d'autres fonctions peuvent être utilisées) : $E_{Liaison} = \frac{1}{2}k_r(r - r_0)^2$ avec r_0 la longueur de liaison à l'équilibre. $E_{Flexion} = \frac{1}{2}k_\theta(\theta - \theta_0)^2$ avec θ_0 l'angle de liaison à l'équilibre entre 3 atomes. $E_{Torsion} = \frac{1}{2}k_\tau(1 - \cos(n\tau - \psi))$ avec n la périodicité de la fonction, τ l'angle de torsion et ψ la phase. Les facteurs k_r , k_θ et k_τ sont appelées constantes de force. Ces constantes dépendent du type d'atome et de leur environnement. La liste complète de ces constantes est appelée champ de force. Le terme E_{vdW} peut être représenté par le potentiel de Lennard-Jones et le terme E_{Elec} par un potentiel coulombien.

1.3. REVUE DE L'ÉTAT DE L'ART DES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES DES NANOTUBES

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.

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). L'algorithme de Verlet est largement utilisé pour le calcul.

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.

Les résultats numériques issus de la littérature concernant les propriétés mécaniques des nanotubes sont résumés dans le tableau 1.2. On peut noter que les valeurs publiées sont assez dispersées. 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, ... 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.

CHAPITRE 1. RAPPELS

DM = dynamique moléculaire, LF = liaisons fortes, MM = mécanique moléculaire, DFT = théorie de la fonctionnelle de densité			
auteurs (année)	essai mécanique	caractéristiques des nanotubes	Module de Young E Résistance σ_r Déformation à rupture ϵ_r, \dots
Iijima et al. (1996) [60]	DM potentiel Tersoff-Brenner Flexion	SWNT $1 < D < 1.5$ nm	courbure critique (rad/Å) $C_c = \frac{1.49}{D^2} [1 + \frac{9.89}{d^5} 10^3 \cos(6h)]$ (diamètre D (Å), hélicité $h \in [0; \frac{\pi}{6}]$) zigzag $h = 0$, chaise $h = \frac{\pi}{6}$)
Yakobson et al. (1997) [61]	DM potentiel Tersoff-Brenner Traction	SWNTs (7,7) (11,3) (13,0) $D = 1$ nm $L = 5$ nm	$\epsilon_r =$ 42%(300K), 34%(600K), 25%(1200K) $\epsilon_r \nearrow$ avec $\frac{d\epsilon}{dt}$ et \searrow quand $T \nearrow$ et indépendant de l'hélicité ($\frac{d\epsilon}{dt}$ varie de 0.2 à 2 ns^{-1} , 0.2 ns^{-1} soit 1 $m.s^{-1}$ pour un nanotube de 5 nm de long)
Lu (1997) [62, 63]	potentiel modèle empirique	SWNTs (n,n) ($5 \leq n \leq 200$) $0.68 \leq D \leq 27.12$ nm MWNTs (n,n) $0.68 \leq D_{exterieur} \leq$ 10 nm 1 \leq nombre de couches \leq 15	$E \simeq 0.97$ TPa indépendant du diamètre, de l'hélicité, du nombre de couches
Cornwell at al. (1998) [64, 65]	DM potentiel Tersoff-Brenner Compression, Traction	SWNTs (n,n) ($4 < n < 32$) $10 < D < 20$ Å	$400 < E < 800$ GPa $E = \frac{4296(GPa \cdot \text{Å})}{r(\text{Å})} + 8.24(GPa)$ $10.5 \leq \sigma_{flambage} \leq 35.8$ GPa
Goze et al. (1999) [66]	DFT LF	SWNTs (n,0) et (n,n) $n = (5 \dots 20)$ $0.8 < D < 2$ nm	$\bar{E} = -\frac{1}{V_0} \frac{d^2 E}{d^2 \epsilon} = 1.2$ TPa $\bar{E}_s = -\frac{1}{S_0} \frac{d^2 E}{d^2 \epsilon} = 0.41$ TPa.nm $E \nearrow$ légèrement avec D

1.3. REVUE DE L'ÉTAT DE L'ART DES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES DES NANOTUBES

			$E(n, n) = 963 \text{ GPa}$ $E(n, 0) = 911 \text{ GPa}$ $E(2n, n) = 935 \text{ GPa}$ $D < 6nm \rightarrow$ nanotube à section circulaire $D > 6nm \rightarrow$ effondrement, section aplatie
Cagin et al. (1999) [67]	DM+MM	SWNTs (n,n) (n,0) (2n,n) et faisceau de SWNTs (paramètre de maille a)	$E_{faisceau(10,10)} = 640 \text{ GPa}$ $(a = 16.78 \text{ \AA}, \rho = 1.33 \text{ g.cm}^{-3})$ $E_{faisceau(17,0)} = 648 \text{ GPa}$ $(a = 16.52 \text{ \AA}, \rho = 1.34 \text{ g.cm}^{-3})$ $E_{faisceau(12,6)} = 673 \text{ GPa}$ $(a = 16.52 \text{ \AA}, \rho = 1.4 \text{ g.cm}^{-3})$
Srivastava et al. (1999) [68]	DM LF compression	SWNT (8,0)	$E = 1.3 \text{ TPa}$ $\epsilon_{flambage} = 12\%$ $\sigma_{critique} = 153 \text{ GPa}$
Ozaki et al. (2000) [69]	DM LF Traction, compression	SWNTs (10,10),(12,8),(14,5), (16,2),(17,0) $D = 6.7 \text{ \AA}$ $L = 140 \text{ \AA}$	$E_{zigzag} = 988 \text{ GPa}$ $E_{armchair} = 973 \text{ GPa}$ $\epsilon_{flambage} = 10\% (300\text{K})$ et $19\% (0\text{K})$ à 0K , pour $\epsilon = 15\%$, relation linéaire entre contrainte et angle d'hélicité (zigzag plus rigide en traction, chaise plus rigide en compression)
Prylutsky et al. (2000) [70]	MM	SWNTs (10,0) $D = 0.78 \text{ nm}$ (5,5) $D = 0.66 \text{ nm}$	$E_{(10,0)} = 1.2 \text{ TPa}$ $\nu_{(10,0)} = 0.27$ $E_{(5,5)} = 1.1 \text{ TPa}$ $\nu_{(5,5)} = 0.28$
Maiti (2000) [71]	DFT+MM	SWNT(5,5) $L=4.8\text{nm}$	angle flexion critique $\theta_c = 19^\circ$ (formation du 1 ^{er} pli) nanotube déformé par pointe AFM \rightarrow formation liaison sp^3
Van Lier et al. (2000) [72]	ab initio Hartree-Fock 6-31 G distortion de qqs atomes	SWNT fermés (5,5) (9,0) (8,2) $1.25 \leq L \leq 9.85 \text{ nm}$	$E_{(8,2)} = 1.03 \text{ TPa}$ $E_{(5,5)} = 1.06 \text{ TPa}$ $E_{(9,0)} = 1.14 \text{ TPa}$ $E_{graphène} < E_{nanotube}$
Xin et al. (2000) [73]	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

CHAPITRE 1. RAPPELS

Kudin et al. (2001) [74]	ab initio	SWNT (4,4) $D = 0.54$ nm	$E_{(4,4)} = 2.54$ TPa ($\frac{\partial^2 e}{\partial \epsilon^2} = 56.4 eV$)
	DFT Traction	(7,0) (0.54 nm) (7,7) (0.95 nm) (12,0) (0.94 nm)	$E_{(7,0)} = 2.51$ TPa (56.3 eV) $E_{(7,7)} = 1.45$ TPa (56.5 eV) $E_{(12,0)} = 1.47$ TPa (55.2 eV) $E_{graphène} = 1.04$ TPa (57.3 eV) E déduit de la dérivée seconde de l'énergie de déformation par $E = \frac{1}{V_{at}} \frac{\partial^2 e}{\partial \epsilon^2}$ avec $V_{at} = \frac{3\sqrt{3}a^2 D}{16}$ pour les nanotubes
Yao et al. (2001) [75]	DM potentiel Brenner Traction	SWNT $D = 1.204$ nm $L = 4.747$ nm	$E = 3.62$ TPa $\sigma_r = 9.6$ GPa
		DWNT	paroi externe rompt en premier rupture fragile
Belytschko et al. (2002) [76]	MM+DM potentiel Morse modifié Traction	SWNT $1.5 \leq D \leq 4.56$ nm $L = 4.24$ nm	$93.5 \leq \sigma_{rupture} \leq 112$ GPa $15.8 \leq \epsilon_{rupture} \leq 18.7\%$ $\sigma_r(\text{zigzag}) < \sigma_r(\text{achiral}) < \sigma_r(\text{chaise})$ $\epsilon_r(\text{zigzag}) < \epsilon_r(\text{achiral}) < \epsilon_r(\text{chaise})$
	Dereli et al. (2003) [77]	DM LF Traction	SWNT (10,10) $D = 1.35$ nm
Liew et al. (2004) [78]		DM potentiel REBO Brenner Traction	SWNT (10,10)
	DWNT (5,5)@(10,10)		$\sigma_r = 140.4(148.5)$ GPa $E_{(5,5)@(10,10)} = 1.161(1.175)$ TPa $\sigma_r = 162.4(168.4)$ GPa
	MWNT (5,5)@(10,10)@(15,15)		$E_{(5,5)@(10,10)@(15,15)} = 1.000(0.972)$ TPa $\sigma_r = 143.4(141.4)$ GPa
	MWNT (5,5)@(10,10)@(15,15)@(20,20) $L/D = 4.5$ (ou 9.1)		$E_{(5,5)@(10,10)@(15,15)@(20,20)} =$ $0.932(0.872)$ TPa $\sigma_r = 138.2(132.7)$ GPa
Wang et al. (2005) [79]	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 $D \searrow$ $E_{zigzag} > E_{chaise}$ $\epsilon_{flambage} \nearrow$ quand $D \searrow$

TAB. 1.2: Résultats numériques issus de la littérature

1.3.3 Comportement mécanique

Jusque 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 (i.e. ne présentent pas de régime plastique) en traction uniaxiale. La mise en évidence expérimentale de la plasticité des nanotubes est due à Bozovic et al. [58]. 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. Les variations des propriétés électroniques sont synonymes d'une modification irréversible de la structure et correspondent donc à de la plasticité. 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 [80], à température élevée, permis par la formation et la propagation du défaut de Stone-Wales avait été évoquée notamment par Nardelli et al. 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. Néanmoins, on note que les auteurs sont en désaccord pour l'association des bornes inférieure et supérieure avec les deux types de tubes. Ozaki et al. [69] 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. [79] 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 [79] et les expériences par AFM ont montré que des déformations sévères appliquées aux nanotubes étaient réversibles [81]. Les nanotubes sont beaucoup moins rigides dans la direction transverse à leur axe. Néanmoins, il a été observé [82] que la déformation radiale des tubes est réversible jusqu'à 40%. La déformation radiale est appliquée par une pointe AFM. Un module transverse compris 0.3 et 4 GPa a ainsi été mesuré expérimentalement [82] sur un MWNT de moins de 10 nm de diamètre comportant des sections avec différents nombres de parois.

La courbe 1.11 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

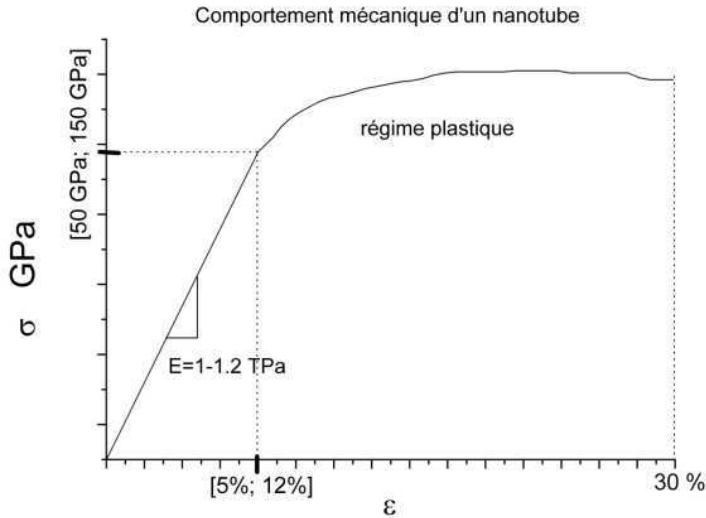


FIG. 1.11 – Comportement mécanique idéal du nanotube

dans [83]. Dans cette étude, 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). 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 1 GPa, 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 de la bande D 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.

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}

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

Des calculs indépendants du module des tubes et de leurs faisceaux le confirment [67].

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. [84].

1.3.4 Comportement mécanique collectif des nanotubes

Le comportement mécanique collectif n'est quasiment pas étudié. A notre connaissance, il n'existe que deux études réalisées par AFM [21, 57]. Un amas de nanotubes est sollicité par la pointe AFM puis par une approche adaptée, les propriétés mécaniques moyennes des tubes (le module d'Young en fait) sont déterminées. Dans la première étude, par Hamon et al. [21], il s'agit de nanotubes orientés aléatoirement et un modèle de poutres sollicitées successivement est développé pour expliquer la réponse non-linéaire de l'amas. Dans la seconde étude, par Qi et al. [57], il s'agit de nanotubes alignés. Le modèle est aussi basé sur la sollicitation successive de différents nanotubes. Les nanotubes étant suffisamment espacés, lorsque la pointe s'approche de la surface de l'échantillon, un premier tube est sollicité en flexion (le cas d'une éventuelle compression uniaxiale est prise en compte par les auteurs), lorsque la déflexion est suffisante, il entre en contact avec un deuxième tube sollicité aussi en flexion et ainsi de suite. Un modèle sur la base de ce schéma est développé par les auteurs. La confrontation des calculs à l'expérience permet aux auteurs de déduire un module d'Young moyen des nanotubes $0.9 - 1.23TPa$ et le module moyen en flexion $0.91 - 1.24TPa$. Ces deux études ont donc permis de déterminer une valeur moyenne de module dans un amas de nanotubes.

1.4 Propriétés électriques des nanotubes

Les nanotubes présentent une caractéristique particulière ; leurs propriétés de conduction sont fonction de la structure, plus précisément de l'hélicité. Il est établi [30, 85] que pour un nanotube d'indices (n, m) si

- $n-m$ est multiple de 3, le nanotube est métallique,
- $n-m$ n'est pas multiple de 3, le nanotube est semi-conducteur.

(En réalité, cette loi n'est pas valide pour les plus petits en raison de l'effet de courbure prononcé, un pseudo-gap apparaît.) Les nanotubes chaise d'indices (n, n) sont donc tous métalliques. La largeur de la bande interdite des nanotubes semi-conducteurs est inversement proportionnelle à leur diamètre [86]. La structure électronique ainsi que l'hélicité des nanotubes ont pu être sondées par STM [87] et confirment la loi énoncée.

La conductance d'un nanotube a été mesurée dans un MET en plongeant un MWNT de diamètre 15 nm dans du mercure liquide (ou tout autre métal à basse température de fusion) [88]. Cette expérience a fait apparaître le comportement balistique des nanotubes et la quantification de la conductance. La conductance croît par pas de $G_0 = 2e^2/h =$

$7.75 \times 10^{-5} S = (12.9 k\Omega)^{-1}$ (quantum de conductance) à chaque fois qu'un nanotube supplémentaire plonge dans le métal. Cette expérience a été reproduite de façon intensive dans un MET ainsi qu'à température ambiante, à l'air libre et l'effet d'un surfactant, de la tension appliquée, de la présence de défauts sur les tubes ont été étudiés. Les conclusions des expériences de ce groupe sont présentées dans [89] et sont principalement :

- l'effet prépondérant de la résistance au contact dans les expériences de mesure de conductivité électrique des nanotubes, (contrairement aux autres expériences où les contacts sont fixes, la variation de la longueur de contact dans cette étude met en évidence le fait que la contribution de la résistance au contact à la résistance mesurée est prédominante)
- le transport balistique à température ambiante dans les nanotubes essentiellement dans la couche extérieure (lorsque celle-ci est métallique) sur des distances de l'ordre du dixième de mm et une densité de courant extrêmement élevée
- la présence de défauts de surface ou de surfactant modifie de façon cruciale les propriétés de conduction (transport diffusif)

En transport balistique, la résistance par unité de longueur mesurée dans cette expérience est de l'ordre de $100 \Omega/\mu m$.

Cette expérience consistant à plonger un nanotube dans le mercure pour mesurer sa conductivité a été reproduite récemment [90, 91] par un autre groupe avec des DWNT [90] produits par arc électrique ($D = 2 - 7 nm$) et des MWNT [91] produits par CVD ($D = 10 - 20 nm$, $L = 1 - 5 \mu m$). La principale observation est bien la constance de la résistance totale mesurée lors de l'introduction d'un tube dans le mercure. En régime balistique, la résistance devrait varier par pas de $1/(nG_0)$ à chaque contact d'un nouveau tube, avec n le nombre de canaux de conduction égal à 2 dans le cas des nanotubes. La conductance $2G_0$ pour un tube n'est pas observée, et s'explique, d'après les auteurs, par le fait que le tube en contact avec le mercure n'a pas son autre extrémité en contact direct avec l'électrode mais avec plusieurs autres tubes (il y a plusieurs jonctions de tubes entre l'électrode et le tube caractérisé), ce qui explique les faibles valeurs mesurées de la conductance d'un tube ($0.05 - 0.15 G_0$ pour les DWNTs). La résistance au contact R_c ainsi que la résistance par unité de longueur des tubes ρ ont été calculées en considérant que la résistance totale mesurée R est simplement $R = R_c - \rho x$, x étant la longueur de tube introduite dans le mercure. Pour 47 DWNTs mesurés, les valeurs moyennes sont $R_c = 165 k\Omega$, $\rho = 3 k\Omega/\mu m$. Le libre parcours moyen des électrons λ est déduit de la résistance par unité de longueur ρ par la relation $\lambda = \frac{h}{4e^2} \frac{1}{\rho}$. L'étude de la distribution du libre parcours moyen montre que la valeur la plus probable est $\simeq 1.5 \mu m$ tandis que 80% des valeurs sont comprises dans l'intervalle $0.6 - 10 \mu m$.

L'expérience a été conduite, à température ambiante et à l'air libre, sur des MWNT bruts et des MWNT ayant subi un traitement thermique à $2700^\circ C$, destiné à éliminer les défauts structuraux en améliorant la graphitisation [92]. Il apparaît que dès que le contact est établi, la résistance est constante tout au long de la pénétration du tube dans le mercure, phénomène

synonyme d'une conduction quasi-balistique. Les résultats des mesures sur les 53 tubes bruts et les 49 tubes traités sont les suivants :

- $\rho_{brut} \simeq 9.7 \pm 0.2 k\Omega/\mu m$, $R_{c(brut)} \simeq 79 \pm 0.1 k\Omega$.
- $\rho_{traité} \simeq 1.3 \pm 0.4 k\Omega/\mu m$, $R_{c(traité)} \simeq 125 \pm 0.3 k\Omega$.

La distribution du libre parcours pour l'ensemble des mesures effectuées semble suivre une exponentielle décroissante. Le pic de cette distribution (correspondant à la valeur la plus probable du libre parcours moyen) est déplacé vers les valeurs supérieures par le traitement thermique, il se trouve à $0.3\mu m$ pour les nanotubes bruts et à $2\mu m$ pour les nanotubes traités. La valeur inférieure du libre parcours moyen est $0.03\mu m$ pour les nanotubes bruts et $0.6\mu m$ pour les nanotubes traités. Le traitement thermique qui améliore la graphitisation permet d'améliorer les propriétés électriques et d'augmenter le libre parcours moyen des électrons dans les tubes.

1.5 Conclusion

Dans ce chapitre, les connaissances élémentaires concernant les nanotubes ont été brièvement présentées. Nous avons relevé un ensemble de valeurs typiques des propriétés intrinsèques des nanotubes notamment le module d'Young et la conductivité électrique. Le nombre de publications concernant les propriétés individuelles des nanotubes est impressionnant et met en évidence le caractère pluridisciplinaire que nécessite l'étude de ces derniers.

Chapitre 2

Interactions de vdW entre nanotubes

On traite ici les interactions de van der Waals dans le cas très particulier des nanotubes. On s'intéresse essentiellement aux interactions entre tubes monoparois. On s'efforce d'établir des relations permettant l'évaluation de l'énergie d'interaction avec pour seules connaissances les dimensions (diamètre et longueur) des tubes considérés. Afin de simplifier les calculs, nous userons d'hypothèses des plus simplificatrices au mépris donc d'une précision absolue. Les relations développées sont ensuite exploitées pour l'étude de la stabilité des faisceaux de nanotubes en fonction de leur diamètre par le calcul de la tension de surface d'un faisceau de nanotubes. Une évaluation de l'effet des interactions de van der Waals dans les amas de nanotubes en compression est réalisée en considérant la déflexion d'un tube par interaction avec un second tube.

Ce chapitre commence par des rappels concernant les interactions de van der Waals et la bibliographie des interactions de van der Waals dans les systèmes graphitiques. Le calcul des interactions de van der Waals entre deux tubes par une approche analytique est ensuite présenté. Le calcul numérique des interactions pour des tubes parallèles ou perpendiculaires fait l'objet de la troisième partie. Une évaluation de l'effet des forces de van der Waals sur le comportement d'un enchevêtrement de tubes est aussi proposée. Les relations établies dans cette partie sont exploitées pour le calcul de la tension de surface de faisceaux de nanotubes qui constitue la dernière partie de ce chapitre. Puis, on conclura brièvement.

2.1 Introduction

La prise en compte des forces de van der Waals n'est pas essentielle dans le cas du comportement mécanique d'un nanotube individuel car l'effet des liaisons covalentes est prépondérant. Les forces de van der Waals ne peuvent être négligées lorsque l'on s'intéresse à un amas de nanotubes ou bien à un nanotube individuel proche d'une surface ou d'autres molécules. Les dimensions nanométriques inversent le rapport entre le poids (force de gravité) et les

forces de van der Waals. Le calcul de ces forces ne posent aucune difficulté dans le cas de quelques petites molécules. Le rapport d'aspect élevé des nanotubes pose un problème pour le calcul du fait du nombre trop important d'atomes. Le développement de potentiels intermoléculaires, l'énergie d'interaction entre tubes exprimée en fonction des dimensions de ces derniers, constitue un élément incontournable notamment pour l'étude d'un amas de nanotubes (comportement mécanique, configuration d'équilibre, ...) et plus généralement en présence de plus de deux nanotubes ou lorsque la prise en compte de la longueur totale du tube est nécessaire. Considérons deux nanotubes collés l'un à l'autre sur toute leur longueur et voyons le rapport entre l'interaction attractive et la gravité. On déduit la force d'interaction par unité de longueur $F_{vanderWaals}$ entre ces deux tubes de l'énergie d'interaction W entre deux cylindres distants de δ [93], $F_{vanderWaals} = -\frac{\partial W}{\partial \delta} = \frac{A}{8\sqrt{2}\delta^{5/2}} \sqrt{\frac{R}{2}}$, A est la constante d'Hamaker de l'ordre de $10^{-19}J$ pour les nanotubes.

P est le poids d'un nanotube.

$$P = Nm_c g$$

$g = 9.81m.s^{-2}$ est l'accélération de la pesanteur

$N = \frac{8\pi}{3\sqrt{3}a^2}R$ est le nombre d'atomes de carbone par unité de longueur,

$a = 1.42\text{\AA}$ est la longueur de la liaison carbone-carbone

$m_c = \frac{M(C)}{N} = \frac{12}{6.02 \times 10^{23}} \simeq 1.99 \times 10^{-23}g$ est la masse d'un atome de carbone

Le rapport de ces deux forces $F_{vanderWaals}/P$ est de l'ordre de 5×10^6 pour des tubes de rayon $0.6nm$ distants de $1nm$. Les forces de van der Waals causent l'agrégation des tubes et jouent donc un rôle prépondérant lorsque l'on s'intéresse aux enchevêtrements de nanotubes.

2.1.1 Définition et généralités

Les forces de Van der Waals sont essentiellement dues aux interactions entre dipôles induits des molécules. Les molécules non polaires (i.e qui n'ont pas de moment dipolaire permanent) possède 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. 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 est

$$U_{ij} = -\frac{C}{r^6} \text{ avec } C \text{ une constante } C = U_0 \alpha_i \alpha_j > 0 \text{ (et } U_0 = \frac{3I_1 I_2}{2(I_1 + I_2)}).$$

2.1.2 Origine des interactions de van der Waals

L'interaction électrostatique

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

$$U = \frac{Q_1 Q_2}{4\pi \epsilon_0 \epsilon_r d}$$

avec $\epsilon_0 = \frac{1}{c\mu_0} = 8.8542 \times 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$

ϵ_0 est la permittivité du vide,

μ_0 la perméabilité du vide

ϵ_r est la constante diélectrique

(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

$$U = \frac{Q\mu \cos \theta}{4\pi \epsilon_0 \epsilon_r d^2}$$

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 est

$$U = \frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{3(4\pi \epsilon_0 \epsilon_r)^2 d^6}$$

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

- l'interaction entre dipôles permanents appelée aussi interaction de Keesom [94]. 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 appelée aussi interaction de Debye [95]. Le champ électrique créé par un dipôle peut modifier la configuration d'un ensemble de charges globalement neutre et en faire un dipôle.
- l'interaction dipôle induit-dipôle induit appelée aussi interaction de London [96]. Le mouvement des électrons engendre une distortion 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 [97] apparaissent et le potentiel varie alors en $1/r^7$. 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. Ils observent 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 $1/r^7$ et non en $1/r^6$ (r est la distance entre atomes). 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 [97]. Ce facteur correctif est égal à 1 aux faibles distances $r \ll \lambda$ et est proportionnel à $1/r$ quand $r > \lambda$. Ainsi, lorsque $r > 500\text{\AA}$, le potentiel d'interaction varie en $1/r^7$. (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.)

2.1.3 Méthodes simplifiées du calcul de l'interaction de van der Waals entre corps

L'approche discrète ou atomique

Le potentiel de Lennard-Jones [98] est couramment utilisé pour le calcul des énergies de van der Waals dans les simulations 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) 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 ensemble 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. 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.

L'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 paire. 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 [99] 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

$$U = \int_{V_1} \int_{V_2} \pi^2 \rho_1 \rho_2 \frac{C_6}{r^6} dV_1 dV_2$$

Interaction entre plans

L'énergie d'interaction par unité de surface entre deux demi-espaces distants de e est $w(e) = -\frac{A}{12\pi e^2}$ avec A la constante de Hamaker définie par $A = \pi^2 C_6 \rho_1 \rho_2$. C_6 est la constante de London (un des paramètres du potentiel de Lennard-Jones), ρ_1 et ρ_2 sont les densités atomiques de chacun des demi-espaces. Une détermination plus précise de la constante de Hamaker peut être réalisée dans le cadre de la théorie de Lifshitz en intégrant la polarisabilité sur le domaine de fréquence, ce qui permet de prendre en compte les interactions à n-corps négligées par l'hypothèse d'additivité. Ces méthodes basées sur la fonction diélectrique sont bien documentées dans [100]. Nous nous limitons, dans notre cas, aux méthodes simplifiées.

Le cas du graphite

Considérons le cas du graphite et calculons l'énergie d'interaction entre plans graphitiques qui sont distants de $d_g = 0,335$ nm. La densité atomique d'un plan graphitique $\rho_g = \frac{4}{3\sqrt{3}a^2 d_g}$. La constante de Hamaker est donc $A = \pi^2 C_6 \frac{16}{27a^4 d_g^2}$. L'énergie d'interaction par unité de surface entre deux plans graphitiques est donnée par $w(d_g) = -\frac{4\pi C_6}{(3ad_g)^4}$. La constante de London $C_6 = 15,2eV \cdot \text{\AA}^6$ [101]. D'où $w(d_g) \simeq -4,6meV \cdot \text{\AA}^{-2}$ soit $-73,68mJ/m^2$ (soit 12,05 meV par atome). Cette énergie d'interaction correspond à la tension de surface (énergie à apporter au système pour augmenter sa surface d'une unité d'aire) due aux liaisons π entre plans. On note que l'énergie ainsi calculée (12 meV par atome) est largement sous-estimée par rapport à la valeur expérimentale (entre 35 et 60 meV par atome) comme on le verra au paragraphe 2.1.4.

Interactions entre couches graphènes

Les couches graphènes peuvent s’empiler suivant trois séquences (figure 1.2) :

- AAA (hexagonal simple) 0% (énergétiquement défavorable)
- ABA (hexagonal) 85% (que l’on appellera contact graphitique)
- ABC (rhomboédrique) 15%

L’énergie de cohésion dans une couche graphitique calculée par ab-initio est comprise entre 8.1 [102] et 9 eV par atome. La valeur expérimentale est 7.374 eV par atome. On peut retrouver une compilation des références sur ce sujet dans [103].

Le potentiel de Lennard-Jones permet de calculer l’énergie d’interaction de Van der Waals entre plans graphitiques. On l’écrit pour deux atomes distants de r_{ij} et appartenant à deux molécules différentes en interaction

$$U_{ij} = \frac{4\epsilon}{\sigma} \left(\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right) \quad \text{ou} \quad U_{ij} = \frac{C_{12}}{r_{ij}^{12}} - \frac{C_6}{r_{ij}^6}$$

avec la relation entre les paramètres

$$\sigma = \left(\frac{C_{12}}{C_6} \right)^{1/6} \quad \epsilon = \frac{1}{4} \frac{C_6^2}{C_{12}}$$

Les paramètres du potentiel LJ pour le graphène sont donnés dans [104].

$$\sigma = 3,41\text{\AA} \quad \epsilon = 2,39\text{meV}$$

Afin de déterminer l’énergie maximale entre configurations extrêmes, on réalise des calculs pour une molécule de coronène (un motif composé de 7 hexagones) parallèle à une couche graphène de dimension $170 \times 140\text{\AA}^2$ et distants de $3,35\text{\AA}$ (Figure 2.1). (Un calcul réalisé avec les deux atomes de la maille en lieu et place du motif à 7 hexagones donne naturellement le même résultat).

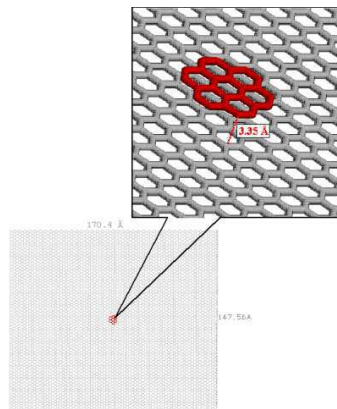


FIG. 2.1 – Une molécule de coronène (motif de 7 hexagones) sur une couche graphène

Partant de l'empilement AA, le motif est translaté suivant les deux directions (zigzag et chaise) et l'énergie est calculée à chaque pas. L'énergie par atome est tracée en fonction de la position par rapport à l'empilement AA sur la figure 2.2. On peut noter que les paramètres utilisés avec le potentiel LJ permettent de trouver une énergie par atome de l'ordre de $38 - 39 \text{ meV/atome}$. La barrière d'énergie entre les deux types d'empilement AA et AB ($\Delta E_{AA \rightarrow AB} \simeq 1.66 \text{ meV/atome}$) est sous-estimée dans ce calcul.

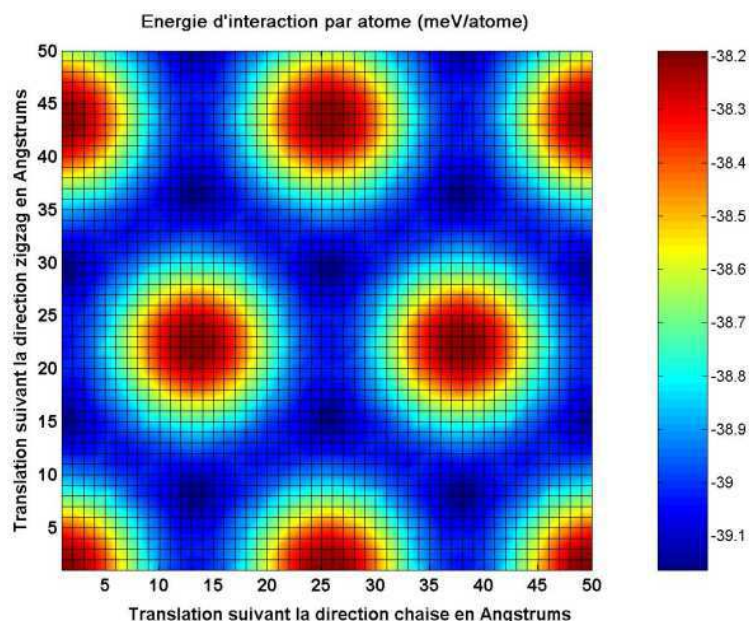


FIG. 2.2 – Isovaleurs de l'énergie par atome pour une molécule de coronène parallèle à une couche graphène et translaté suivant les deux directions (zigzag et chaise)

2.1.4 Bibliographie des interactions de vdW dans les systèmes graphitiques

L'étude des interactions de van der Waals agissant entre nanotubes dans un faisceau ou entre parois dans un nanotube multiparois a donné lieu à plusieurs publications qui visent à appliquer les résultats trouvés pour le graphite au cas des nanotubes. Cette méthode se justifie par la similitude des deux systèmes, la seule différence étant la géométrie. Pour le graphite, il s'agit d'interactions entre plans constitués d'un pavage hexagonal d'atomes de carbone. Pour les nanotubes la situation est plus complexe en raison du repliement des plans graphitiques pour former des tubes, la géométrie devient tridimensionnelle. Le calcul des interactions de VdW se fait généralement à l'aide du potentiel de Lennard-Jones.

Une détermination expérimentale de l'énergie d'interaction à l'équilibre entre plans graphitiques est nécessaire à la validation des calculs théoriques. Les résultats expérimentaux sont peu nombreux. L'énergie d'interaction entre plans graphitiques a été déterminée [105] par

des expériences de chaleur latente de mouillage, elle est de 42.6 meV par atome. L'analyse d'une expérience de nanotubes effondrés sur eux-mêmes en raison de leur grand diamètre a permis de donner une valeur expérimentale de $35_{-1}^{+1.5}$ meV par atome. Dernièrement, des expériences de désorption thermique [106] de molécules polyaromatiques ayant un nombre d'atomes de carbone différents (benzène C_6H_6 , naphthalène $C_{10}H_8$, coronène $C_{24}H_{12}$ et ovalène $C_{32}H_{14}$) sur un substrat de graphite pyrolytique hautement orienté (HOPG) ont donné une nouvelle détermination de l'énergie d'interaction interplanaire. L'énergie d'activation extraite des expériences est une fonction linéaire du nombre d'atomes de carbone de la molécule considérée. Cette énergie est assimilée à l'énergie d'interaction molécule-substrat (l'interaction molécule-molécule est négligée) et est interpolée par des simulations de MM afin d'éliminer la contribution des atomes d'hydrogène. L'énergie d'interaction interplanaire est 61 ± 5 meV par atome.

Alors que le nombre de détermination expérimentale de l'énergie d'interaction interplanaire est très réduit (à notre connaissance, les trois présentées) avec une dispersion importante des valeurs (de 35 à 61 meV par atome), les études numériques sur le sujet sont paradoxalement très nombreuses. Le calcul de cette énergie par ab-initio est peu fiable car celle-ci est confinée dans le terme d'échange-corrélation. Or, l'approximation courante (généralement LDA) consiste à ne prendre en compte que les interactions à courte portée pour ce terme. La DFT n'est donc pas adaptée au calcul (quantitatif) des interactions à longue portée. La dispersion des valeurs obtenues par différents auteurs suivant différentes méthodes (ab-initio ou semi-empiriques) est très importante, deux ordres de grandeur entre les valeurs extrêmes. Ces calculs peuvent néanmoins permettre des études qualitatives basées sur les valeurs relatives (les variations d'énergie entre différentes configurations par exemple).

Une comparaison des résultats de simulations ab-initio DFT-LDA et de potentiel empirique a été réalisée par Girifalco et al. [107]. Elle met en évidence l'inexactitude des résultats des simulations ab-initio pour des distances supérieures à 1.15 fois la distance d'équilibre. Pour des distances autour de la distance d'équilibre, les simulations ab-initio sont en accord avec les potentiels empiriques démontrant ainsi la robustesse de ces derniers pour le calcul des interactions à longue portée.

Setton [108] propose des modèles simplifiés ne prenant en compte que les proches voisins pour le calcul de l'énergie d'interaction entre plans graphitiques et entre les parois d'un multiparois avec le potentiel de Lennard-Jones. Etant donné l'incertitude sur la valeur de l'énergie d'interaction entre plans graphitiques (près de deux ordres de grandeur entre théorie et expérience), il s'intéresse à l'influence du rayon et du nombre de parois sur l'énergie, donc à des valeurs relatives. Ces résultats indiquent que l'énergie entre parois tend vers l'énergie inter-plans dans le graphite quand le rayon augmente ou quand le nombre de parois augmente. L'enthalpie de formation est positive dans tous les cas, ce qui l'amène à considérer le cas de nanotubes hélicoïdaux (les parois ne sont plus coaxiales, il n'y a qu'une

paroi continue en hélice) pour lesquels cette énergie est négative (donc favorable).

Les interactions de van der Waals jouent un rôle important dans la cohésion, la stabilité structurale, les propriétés mécaniques et électriques, l'aggrégation ou la densification des systèmes graphitiques.

L'effet des forces de van der Waals sur la structure des nanotubes a fait l'objet d'une étude [109] expérimentale par AFM et numérique par MM. Il a été observé que des nanotubes déposés sur un substrat peuvent se déformer de manière non négligeable en raison des forces de van der Waals. La compétition entre énergie de déformation élastique et énergie d'adhésion (uniquement par vdW) avec le substrat peut conduire à l'affaissement de la section du tube lorsque l'épaisseur de celui-ci est suffisamment faible. Deux nanotubes se croisant, l'un passant au dessus de l'autre, se déforment (de 20% pour des diamètres de 1.3 nm avec une force au contact de 5 nN) au niveau de leur zone de contact en raison de l'attraction entre le tube supérieur et le substrat. Cette déformation locale de la section diminue la rigidité en flexion et accroît la surface de contact. Dans cette même étude, l'énergie d'interaction d'un nanotube avec le substrat sur lequel il est déposé a été calculée pour différents diamètres et nombre de parois, avec et sans relaxation de structure. Il apparaît que l'énergie d'interaction d'un MWNT avec un nombre suffisant de parois pour limiter la déformation radiale au contact et dont la section est fixe (i.e sans relaxation de structure) est à peu près égale (c'est la borne inférieure) à celle du même MWNT après optimisation de structure (et donc déformation au contact). Les calculs d'énergie en fonction du diamètre d pour les MWNT sans relaxation de structure ont été interpolés par la relation $E_B = (-0.053 + 0.086\sqrt{d})eV/\text{\AA}$ et sont en accord avec les données expérimentales ; $0.8eV/\text{\AA}$ pour un diamètre de 95 Å soit $7meV/atome$ (l'énergie d'interaction est déduite des profils, obtenus par AFM, de nanotubes déposés sur un substrat (S_i) moyennant la connaissance du module d'Young, l'énergie est exprimée comme l'intégrale sur le profil de la somme de l'énergie de déformation élastique et du potentiel d'interaction). La nature du substrat influe peu car la constante d'Hamaker varie peu.

Potentiel intermoléculaire et modèle continu

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 [109, 13], entre les parois d'un tube [12], entre deux tubes.

Henrard et al. [110] calculent l'interaction entre tubes dans un faisceau en utilisant un potentiel continu basé sur la fonction hypergéométrique et nécessitant une évaluation numérique.

Ce potentiel ne permet pas de rendre compte de l'arrangement local des atomes, le contact graphitique et l'hélicité des tubes sont donc négligés. L'un des premiers travaux concernant le développement d'un potentiel intermoléculaire (entre molécules et non entre atomes) a été réalisé par Girifalco et al. [101]. Dans ce travail, la version continue du potentiel de Lennard-Jones est aussi utilisée pour le calcul de l'énergie d'interaction entre deux tubes parallèles de même rayon. En identifiant les paramètres importants, l'énergie à l'équilibre et à la distance à l'équilibre, il apparaît que les données se superposent ainsi que sur celles du graphite et des fullerènes, ce qui amène les auteurs à proposer la notion de potentiel universel décrivant tous les systèmes graphitiques. La version continue du potentiel LJ avait déjà été utilisée par Stan et al. [111] pour le calcul de l'adsorption de molécules de gaz sur les nanotubes. Ce potentiel comporte l'évaluation de plusieurs intégrales elliptiques et nécessite donc un traitement numérique. Ce potentiel a été récemment étendu pour le calcul de l'interaction entre deux tubes parallèles de rayons différents et de longueurs infinies par Sun et al. [112].

Ces études présentent d'importantes simplifications qu'il est important de clarifier. L'hypothèse principale exploitée lors d'un calcul avec le potentiel de Lennard-Jones (discret ou continu) est l'additivité des interactions. Ainsi, toute corrélation entre interactions est négligée. Plusieurs auteurs [113, 114] proposent une méthode prenant en compte ces effets d'interactions à plusieurs corps. Rotkin et al. [114] calculent la fonction diélectrique puis dérivent l'interaction entre tubes dans le cadre de la seconde quantification ("la seconde quantification est une méthode utilisée en mécanique quantique pour étudier un ensemble de particules identiques" [115]). Le traitement le plus rigoureux des interactions de van der Waals prenant en compte l'effet de courbure, les effets d'interactions à plusieurs corps ainsi que les effets de retard est celui réalisé dans le cadre de l'électrodynamique quantique par Bondarev et al. [113]. Cette étude montre la nécessité d'un traitement rigoureux des interactions de van der Waals aux courtes distances de séparation en raison de la forte densité d'états de photons près de la surface des tubes et du couplage fort des champs électromagnétiques induits des atomes qui en résulte.

Le potentiel inter-tube a été exploité pour l'étude de l'agrégation des nanotubes [116] en présence d'une surface. Il s'agit de simulations Monte-Carlo utilisant deux potentiels (tube-tube et tube-surface). Il apparaît que les nanotubes forment des agrégats avec une densité de probabilité des tailles suivant une exponentielle décroissante (qui s'aplatit avec la densité). La probabilité de présence de nanotubes individuels est quasiment nulle.

2.2. APPROCHE ANALYTIQUE POUR L'ÉVALUATION DE L'INTERACTION DE VAN DER WAALS ENTRE NANOTUBES

auteurs (année)	méthode	caractéristiques des nano- tubes	Résultats
Charlier et al. (1993) [117]	DFT-LDA	DWNT (10,10),(20,20) $1 < D < 1.5$ nm	formation du DWNT gain énergétique 48 meV/atome $\Delta E_{empilement} =$ $0.015 meV/atome$ $\Delta E_{translation} = 0.23 meV/atome$ $\Delta E_{rotation} = 0.52 meV/atome$
Charlier et al. (1994) [118]	DFT	graphite	$\Delta E_{AA \rightarrow AB} = 12 meV/atome$
Hertel et al. (1998) [109]	MM potentiel MM3	nanotube	Energie d'interaction entre un nano- tube et le substrat sur lequel il est déposé (dépend peu du type de substrat) $E_B = (-0.053 + 0.086\sqrt{d})eV/\text{Å}$
Cumings at al. (2000) [12]	MET nanomanipulateur	MWNTs $D \simeq 10nm$	Energie d'interaction (en Joules) entre parois dans un MWNT $U =$ $-0.16Cx$ C circonférence active, x longueur de contact (en mètres)
Kolmogorov et al. (2000) [119]	potentiel (interatomique) interparois	DWNTs	la barrière d'énergie de glissement entre parois est faible ($< 40 meV$) sauf dans le cas de parois com- mensurables, l'énergie \nearrow avec le nombre d'atomes ($\simeq 30 meV/\text{Å}$) potentiel interparois $V(r_{ij}) =$ $-\left(\frac{r_{ij}}{d}\right)^{-6} + \exp^{-\lambda_1(r_{ij}-r_0)}$ $+ \exp^{-\lambda_2(z_{ij}-z_0)} \exp^{-(\rho_{ij}/\delta)^2} \sum C_{2n} \left(\frac{\rho_{ij}}{\delta}\right)^{2n}$

TAB. 2.1: Résultats de la littérature sur les interactions de van der Waals dans les systèmes graphitiques

2.2 Approche analytique pour l'évaluation de l'interaction de van der Waals entre nanotubes

En partant de la formule de l'énergie d'interaction de van der Waals entre cylindres (les formules pour différents objets sont réunies notamment dans [93]), on se propose de dériver

l'énergie entre tubes. Les hypothèses simplificatrices utilisées pour l'établissement de ces formules sont notamment l'additivité (l'effet d'interactions à n-corps est négligé), l'approximation de Derjaguin qui consiste à considérer localement une géométrie plane (les effets de courbure ne sont pas traités), les effets de retard sont ignorés. L'énergie d'interaction par unité de longueur entre deux cylindres parallèles, de rayon R est $w_{cyl//}(e) = \frac{AL}{24e^{3/2}} \sqrt{R}$, A est la constante d'Hamaker et $A = \pi^2 \rho^2 C_6$, ρ est la densité atomique des cylindres et C_6 la constante de London. On s'intéresse à l'interaction entre deux nanotubes, on voit donc la nécessité de calculer la constante de Hamaker pour les nanotubes.

2.2.1 Constante de Hamaker des nanotubes

Le nombre d'atomes par unité de longueur N est connu, on en déduit la densité atomique $\rho = \frac{N}{2\pi R d_{p-p}} = \frac{4}{3\sqrt{3}a^2 d_{p-p}}$ (soit $112.29nm^{-3}$). La constante de London pour les nanotubes peut être calculée avec les valeurs proposées dans [120] à savoir ($\epsilon = 2.968meV$, $\sigma = 3.407\text{\AA}$). D'où $C_6 = 18.6eV.\text{\AA}^6$. La constante de Hamaker pour les nanotubes $A_{NT} \simeq 3.7 \times 10^{-19} J$.

2.2.2 Interactions entre tubes

La formule de l'interaction entre cylindres ne peut être utilisée pour les nanotubes car elle conduit à une surévaluation de l'énergie (cela reviendrait à prendre en compte la contribution d'atomes à l'intérieur du tube qui est vide). A l'aide de simples considérations géométriques et en s'appuyant sur l'hypothèse d'additivité, on peut adapter la formule pour des tubes.

L'énergie d'interaction entre deux cylindres parallèles peut être obtenue en intégrant doublement le potentiel attractif sur le volume des cylindres. Si V_1 , V_2 et ρ_1 , ρ_2 sont, respectivement, les volumes et densités atomiques des cylindres considérés alors l'énergie d'interaction attractive de van der Waals s'écrit $U = \int_{V_1} \int_{V_2} \pi^2 \rho_1 \rho_2 \frac{C_6}{r^6} dV_1 dV_2$ (r est la distance entre deux volumes infinitésimaux). Si on considère le cas de cylindres, de rayon R , identiques, parallèles et distants de e , on note schématiquement cette double intégrale par

le symbole suivant $\int_{\bullet\bullet}$. Par simplification, on ne représente donc que les sections. Cette double intégrale peut être décomposée comme il suit $\int_{\bullet\bullet} = \int_{\circ\circ} + \int_{\bullet\bullet} + 2 \times \int_{\bullet\circ}$

avec $\int_{\circ\circ}$, $\int_{\bullet\bullet}$ et $\int_{\bullet\circ}$ respectivement l'énergie d'interaction attractive entre deux tubes de rayons R et d'épaisseurs t distants de e , entre deux cylindres de rayons $(R - t)$ distants

2.2. APPROCHE ANALYTIQUE POUR L'ÉVALUATION DE L'INTERACTION DE VAN DER WAALS ENTRE NANOTUBES

de $e + 2t$, et entre un cylindre de rayon $(R - t)$ et un tube de rayon R , d'épaisseur t distants de $e + t$.

L'énergie d'interaction par unité de longueur entre deux cylindres [93], de rayons R_1 et R_2 , parallèles et distants de e est $w_{cyl//}(R_1, R_2, e) = \frac{A}{12\sqrt{2}} \frac{1}{e^{3/2}} \sqrt{\frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2}}$

On va donc exprimer l'énergie d'interaction entre tubes comme une combinaison linéaire de termes n'impliquant que des cylindres.

En considérant seulement les sections des tubes et cylindres, il s'agit simplement d'un problème de bornes d'intégration, on peut donc faire le raisonnement schématique suivant :

$$\begin{aligned} \int_{\bullet\bullet} &= \int_{\circ\circ} + \int_{\bullet\bullet} + 2 \times \int_{\bullet\circ} \\ \int_{\bullet\circ} &= \int_{\bullet\bullet} + \int_{\circ\circ} \Rightarrow \int_{\circ\circ} = \int_{\bullet\circ} - \int_{\bullet\bullet} \\ \int_{\circ\circ} &= \int_{\bullet\bullet} - 2 \times \int_{\bullet\circ} + \int_{\bullet\bullet} \end{aligned}$$

Ainsi, on peut écrire une formule pour de l'énergie d'interaction par unité de longueur entre tubes parallèles, de rayons R et d'épaisseurs t , distants de e à partir de celle pour deux cylindres de rayons différents.

(2.1)

$$\begin{aligned} w_{tub//}(R, e) &= w_{cyl//}(R, R, e) - 2 \times w_{cyl//}(R - t, R, e + t) + w_{cyl//}(R - t, R - t, e + 2t) \\ &= \frac{A}{12\sqrt{2}} \left[\frac{1}{e^{3/2}} \sqrt{\frac{R}{2}} - \frac{2}{(e + t)^{3/2}} \sqrt{\frac{R(R - t)}{2R - t}} + \frac{1}{(e + t)^{3/2}} \sqrt{\frac{R - t}{2}} \right] \end{aligned}$$

Cette formule a été confrontée aux calculs numériques (détaillés au paragraphe 2.3) réalisés avec le potentiel de Lennard-Jones. Il apparaît que cette formule ne permet pas de décrire de manière satisfaisante les interactions de van der Waals entre tubes. En interpolant les données numériques par cette formule, le meilleur accord est obtenu dans un domaine limité de distance de séparation $[3.4; 5\text{Å}]$ en utilisant une valeur très faible pour l'épaisseur d'un tube (0.006Å) et une valeur très élevée de la constante de Hamaker ($2.92 \times 10^{-16} J$). Cette formule dans sa forme actuelle n'est donc pas adaptée au calcul de l'interaction entre tubes. Nous allons donc mener des calculs numériques.

2.3 Calcul numérique des interactions de van der Waals

Certaines caractéristiques de l'interaction de van der Waals entre tubes (distance d'équilibre, commensurabilité, ...) ne peuvent être capturées par la version continue du potentiel LJ. Dans le traitement continu, les atomes de la couche graphitique sont remplacés par une paroi avec une densité uniforme d'atomes. L'énergie calculée ne sera donc pas sensible à l'arrangement local réel des atomes, au type de contact, l'effet d'une rotation du tube autour de son axe est nul i.e il n'y a pas de barrière d'énergie à la rotation. C'est pourquoi on réalise des calculs intensifs à l'aide du potentiel de Lennard-Jones [98].

Pour l'ensemble des calculs réalisés, le potentiel de Lennard-Jones (LJ) a été utilisé avec les valeurs proposées dans [120] à savoir ($\epsilon = 2.968 \text{ meV}$, $\sigma = 3.407 \text{ \AA}$). Ces valeurs des paramètres du potentiel permettent de s'approcher des valeurs de la distance à l'équilibre $d_{\text{équilibre}}$ et de l'énergie $E_{\text{équilibre}}$ à l'équilibre entre deux nanotubes (6,6) de diamètre 4.07 \AA données par les calculs ab-initio de Charlier et al. [121] ($d_{\text{équilibre}} = 3.14 \text{ \AA}$, $E_{\text{équilibre}} = 9.76 \text{ meV/atome}$).

On détaille ici la méthode. Le potentiel 6-12 de Lennard-Jones décrit de façon satisfaisante les interactions de van der Waals provenant du moment dipolaire momentané entre atomes, en raison de l'asymétrie du nuage électronique, ainsi que la répulsion à courte distance. Le potentiel de paire entre l'atome i et l'atome j distants de r_{ij} à la forme suivante

$$U_{ij} = \frac{4\epsilon}{\sigma} \left(\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right)$$

- (2.2) σ and ϵ sont les paramètres
 σ est la distance de Van der Waals, pour laquelle l'énergie est nulle
 ϵ est la profondeur du puits de potentiel

La norme de la force entre l'atome i et l'atome j est définie comme il suit

$$(2.3) \quad f_{ij} = -\frac{\partial U_{ij}}{\partial r_{ij}} = -\frac{24\epsilon}{\sigma} \left(\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^7 - 2 \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{13} \right)$$

L'énergie d'interaction entre deux nanotubes est obtenue par sommation

$$(2.4) \quad U_{NT-NT} = \sum_{\text{atome } i \text{ du nanotube } 1} \sum_{\text{atome } j \text{ du nanotube } 2} U_{ij}$$

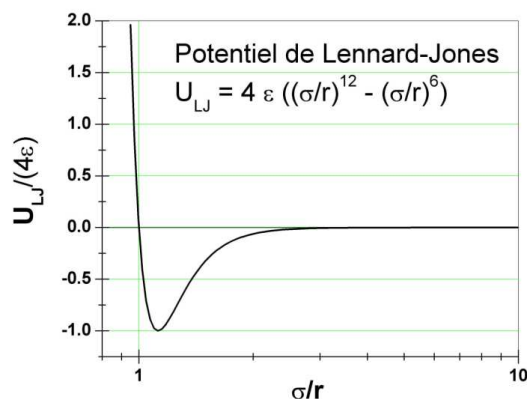


FIG. 2.3 – Potentiel de Lennard-Jones

2.3.1 Deux tubes parallèles

On réalise des calculs de l'énergie d'interaction entre deux tubes parallèles, et de même rayon, pour des longueurs variables et à différentes distances de séparation ($2 < d < 10\text{\AA}$) pour des nanotubes chaise ($5 < n < 37$) et zigzag ($10 < n < 75$). Un premier résultat trivial, mais nécessaire, est la relation linéaire entre l'énergie d'interaction de van der Waals et la longueur des tubes (tous deux de même longueur). La figure 2.4 illustre ce constat (l'énergie diminue quand la longueur augmente (et quand le rayon augmente)). L'augmentation du rayon et/ou de la longueur des tubes implique un plus grand nombre d'atomes en vis-à-vis et dont la contribution à l'énergie est la plus grande. Par la suite, on considérera donc toujours l'énergie par unité de longueur. En appliquant à l'un des deux tubes une ro-

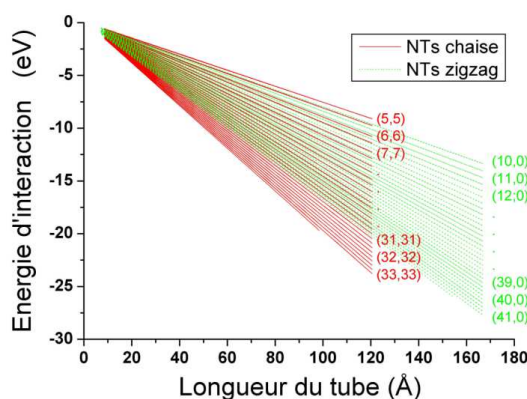


FIG. 2.4 – Energie d'interaction en fonction de la longueur des tubes pour différents tubes chaise et zigzag distants de 3.4\AA

tation autour de son axe, on observe que la barrière d'énergie à la rotation est faible (1% de la valeur au fond du puits). Pour les tubes chaise, il y a deux barrières de tailles différentes. On note qu'un équilibre métastable apparaît pour les tubes courts ($L < 7R$) comportant

un nombre impair d'hexagones suivant la longueur, c'est un effet de bord du à l'asymétrie du voisinage des atomes pour certains angles. (Un tube comportant un nombre maximum d'hexagones suivant son axe qui est impair, est en fait un assemblage de bandes parallèles à l'axe. Certaines bandes contiennent un nombre impair d'hexagones, d'autres un nombre pair. Selon l'angle appliqué au tube autour de son axe, deux bandes de même nature (pair-pair, impair-impair) ou deux bandes différentes (pair-impair) se feront face. Ceci donnera lieu à deux états d'énergie minimale distincts). Pour les tubes zigzag, un seul minimum d'énergie apparaît. L'angle correspondant à une période de rotation du tube autour de son axe est le même pour les tubes achiraux (chaise et zigzag) π/n . La distance et l'énergie à l'équilibre sont minimales lorsque les tubes sont en registration. Hors registration, la distance et l'énergie à l'équilibre sont plus élevées.

La courbe énergie par unité de longueur-distance de séparation entre tubes (mesurée entre les atomes les plus proches, i.e. entre surfaces) présente la même forme que le potentiel de Lennard-Jones (i.e. répulsion à courte distance, équilibre au fond du puits, asymptote vers zero à l'infini) avec une distance de coupure σ_{NT} (valeur à laquelle l'énergie s'annule) et un puits de profondeur ϵ_{NT} correspondant au minimum d'énergie, donc à l'équilibre. Ces deux paramètres, qui gouvernent la forme du potentiel d'interaction entre tubes, sont fonction du rayon des tubes, σ_{NT} diminue et ϵ_{NT} augmente quand le rayon R augmente. Sur la figure 2.5, on peut retrouver ces tendances pour des nanotubes chaise (il en est de même pour les autres tubes zigzag ou chiraux).

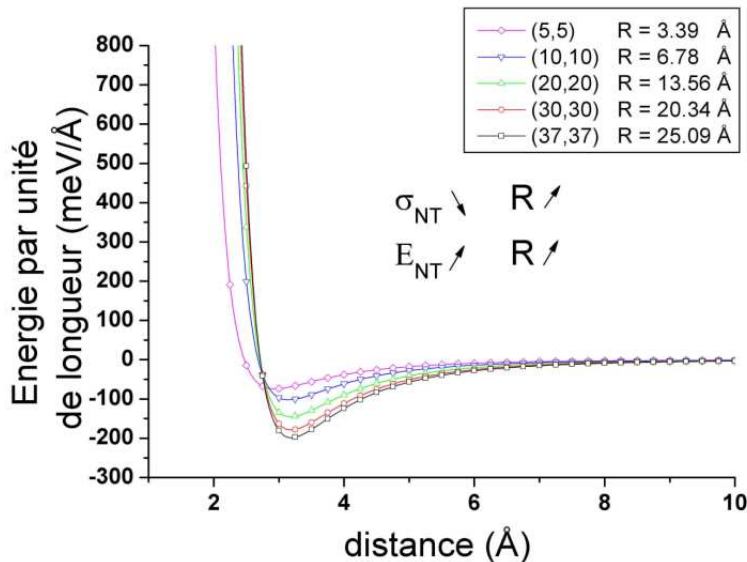


FIG. 2.5 – Energie d'interaction par unité de longueur en fonction de la distance entre tubes pour différents tubes chaise.

La distance d'équilibre $d_{\text{équilibre}}$, celle pour laquelle l'énergie passe par son minimum, est sensible à la rotation, i.e à l'arrangement local des atomes, à la présence de contact graphi-

2.3. CALCUL NUMÉRIQUE DES INTERACTIONS DE VAN DER WAALS

tique, ainsi qu'au rayon des tubes. Cette distance va naturellement augmenter avec le rayon, car un nombre plus important d'atomes est impliqué dans le contact, et saturer à une valeur limite d_{limite} proche de celle du graphite pour les tubes de rayons supérieurs à environ cinq fois la distance d'équilibre. Cette valeur limite est $\simeq 3.2\text{Å}$. Nous avons recherché la distance à l'équilibre pour deux tubes parallèles en faisant varier la distance les séparant et en appliquant une rotation variable à l'un des deux tubes autour de son axe. Les résultats $d_{équilibre}$ -rayon ont été interpolés par la relation $d_{équilibre} = d_{limite} - d_0 \times e^{-\frac{(R-R_0)^m}{K}}$ avec $d_0 = 1 \text{ Å}$. Les courbes $d_{équilibre}$ -rayon et leur interpolation sont reportées sur la figure 2.6. Les paramètres utilisés pour l'interpolation sont résumés dans le tableau 2.2.

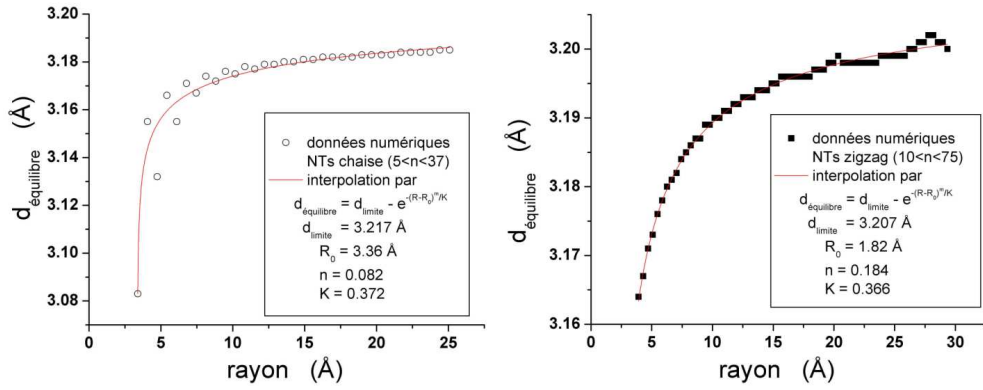


FIG. 2.6 – Distance d'équilibre en fonction du rayon pour deux nanotubes parallèles de même rayon.

	nanotubes CHAISE	nanotubes ZIGZAG
d_{limite}	3.21746 ± 0.04497	3.2072 ± 0.0016
R_0	3.36 ± 0.03171	1.82347 ± 0.34664
m	0.08274 ± 0.05495	0.18416 ± 0.02298
K	0.37278 ± 0.08731	0.36619 ± 0.01252

TAB. 2.2 – Paramètres utilisés pour l'interpolation des points distance d'équilibre-rayon par la relation $d_{équilibre} = d_{limite} - d_0 \times e^{-\frac{(R-R_0)^m}{K}}$ avec $d_0 = 1 \text{ Å}$.

L'énergie par unité de longueur à l'équilibre ϵ_{NT} , ou profondeur du puits de potentiel, suit la même loi pour les deux types de nanotubes étudiés (chaise et zigzag) et varie globalement comme \sqrt{R} (voir figure 2.7).

En résumé, les courbes de l'énergie d'interaction par unité de longueur entre deux tubes parallèles en fonction de la distance les séparant ne diffèrent que d'une translation suivant l'axe des distances (σ_{NT} diminue quand le rayon augmente) et d'une translation suivant

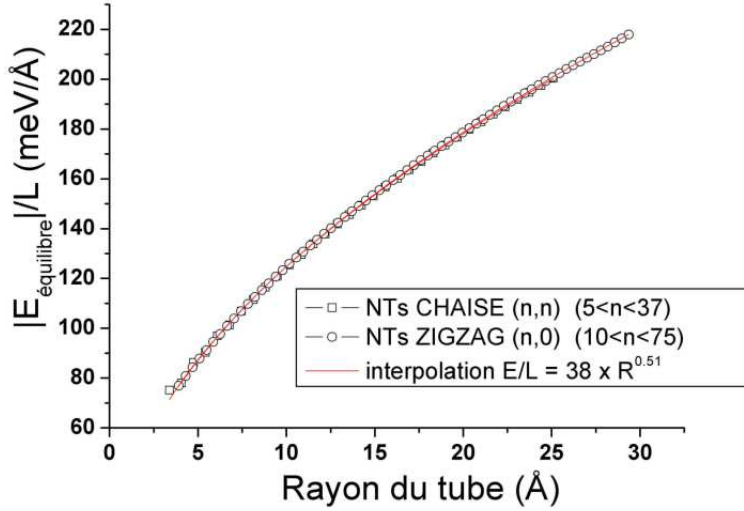


FIG. 2.7 – Énergie d’interaction à l’équilibre par unité de longueur en fonction du rayon R et interpolation par une fonction en \sqrt{R} .

	nanotubes CHAISE	nanotubes ZIGZAG
ϵ_{NT}	32.03249 ± 0.24085	31.49043 ± 0.06605
σ_{NT}	2.74075 ± 0.00044	2.76781 ± 0.00012
n	3.96782 ± 0.01042	4.02206 ± 0.00297
p	9.42708 ± 0.0443	9.57764 ± 0.01255

TAB. 2.3 – Paramètres du potentiel tube-tube parallèles.

$$\frac{E}{\sqrt{RL}} = 4\epsilon_{NT} \left(\left(\frac{\sigma_{NT}}{d+d_{\text{équilibre}}-d_{\text{limite}}} \right)^n - \left(\frac{\sigma_{NT}}{d-d_{\text{équilibre}}-d_{\text{limite}}} \right)^p \right)$$

l’axe de l’énergie (ϵ_{NT} augmente quand le rayon augmente). Nous avons établi les relations liant la distance de coupure σ_{NT} ainsi que la profondeur du puits ϵ_{NT} au rayon. En traçant $\frac{E}{\sqrt{RL}}$ (énergie par unité de longueur divisé par $\sqrt{\text{rayon}}$) en fonction de $d + d_{\text{équilibre}} - d_{\text{limite}}$ (distance de séparation à laquelle on soustrait la variation de distance d’équilibre due à la différence de rayon), on obtient la superposition des points (obtenus pour différents rayons), i.e. une courbe maîtresse, que l’on peut interpoler par la relation $y = 4\epsilon_{NT} \left(\left(\frac{\sigma_{NT}}{x} \right)^n - \left(\frac{\sigma_{NT}}{x} \right)^p \right)$. Nous avons effectué l’interpolation pour l’ensemble des cas (chaise et zigzag) ainsi que séparément (chaise ou zigzag). Les courbes ainsi normalisées ainsi que les courbes d’interpolation sont visibles sur la figure 2.8. Les valeurs des paramètres du potentiel ainsi développé sont résumées dans le tableau 2.3.

La méthode utilisée dans ce paragraphe est similaire à celle utilisée par Girifalco et al. [101]. Les principales différences sont résumées ici. L’utilisation du potentiel LJ discret et non

2.3. CALCUL NUMÉRIQUE DES INTERACTIONS DE VAN DER WAALS

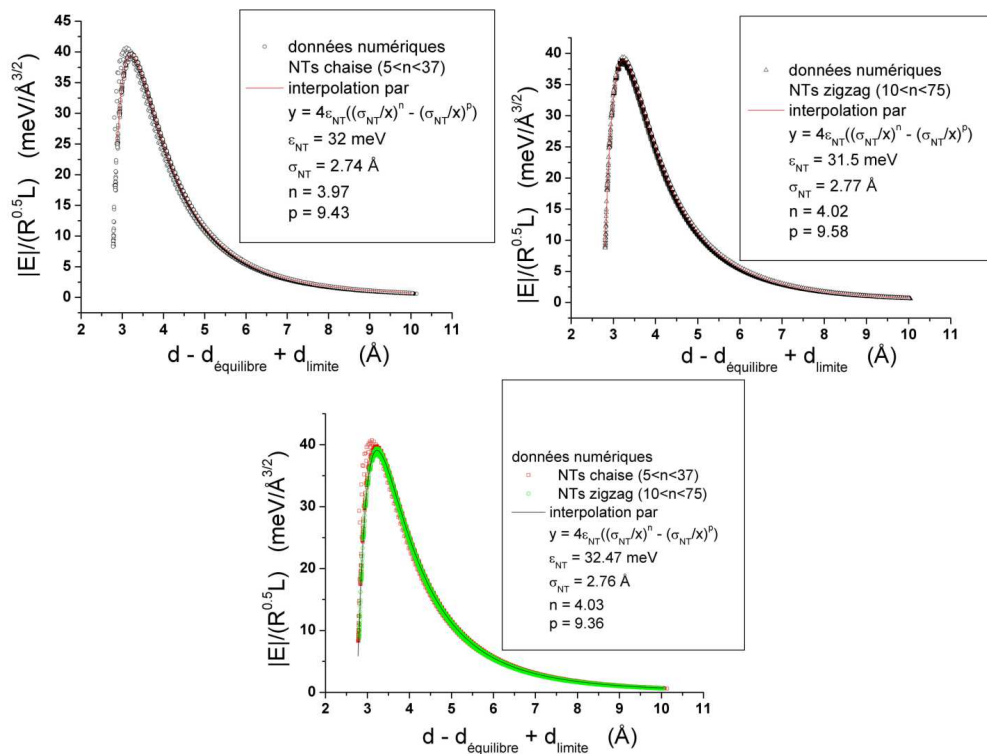


FIG. 2.8 – Courbe normalisée énergie-distance (courbe maîtresse) et courbe d'interpolation pour les deux types de tubes étudiés.

la version continue exploitée par Girifalco et al. permet de décrire de façon qualitative les barrières d'énergie à la rotation ou à la translation bien que ces aspects n'aient pas été présentés dans cette étude. Les deux grandeurs caractéristiques que sont l'énergie à l'équilibre et la distance à l'équilibre ont été interpolées. La relation établie pour l'énergie à l'équilibre est similaire à celle proposée par Girifalco et al., soit une loi en \sqrt{R} (R est le rayon des tubes). Notre traitement de la distance à l'équilibre diffère de celui de Girifalco et al. qui, en proposant une relation linéaire entre la distance séparant les génératrices des tubes et le rayon des tubes, réduit la distance entre surface des tubes à une constante égale à 3.13\AA . Pour les tubes de rayon suffisamment grand $R > 20\text{\AA}$, cette approximation est valide puisque $d_{\text{équilibre}}$ varie peu. Mais, pour les tubes de faible rayon où l'effet de courbure est prononcé, $d_{\text{équilibre}}$ ne peut plus être réduite à une constante et une relation comme celle proposée ici est nécessaire. Nous allons maintenant étendre notre méthode à un cas non traité par Girifalco et al., celui de deux tubes perpendiculaires.

2.3.2 Intersection de deux tubes

Suivant la même méthode que précédemment, nous avons calculé l'énergie d'interaction de l'intersection de deux tubes (deux tubes parallèles sont d'abord espacés puis une rotation est appliquée à l'un des tubes dans le plan perpendiculaire à la droite perpendiculaire à leurs axes).

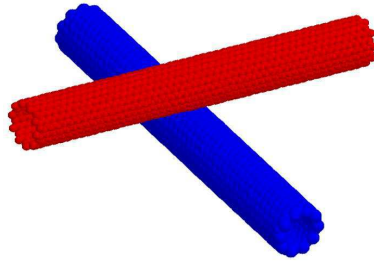


FIG. 2.9 – Une intersection de nanotubes.

On s'intéresse au cas le plus simple soit deux tubes perpendiculaires de même longueur et de même rayon. De manière triviale, dès que les tubes sont suffisamment longs ($L \gg 2R$), l'énergie est indépendante de la longueur des tubes. Nous avons alors calculé l'énergie d'interaction entre deux tubes perpendiculaires de même nature pour une série de tubes (tubes (n,n) avec $5 < n < 63$) longs ($L \simeq 12.05nm$) en faisant varier la distance les séparant. L'énergie à l'équilibre $E_{\text{équilibre}}$ est une fonction linéaire du rayon comme on peut le voir sur la figure 2.10. La distance à l'équilibre $d_{\text{équilibre}}$ suit une loi du même type que précédemment avec des paramètres différents (figure 2.10).

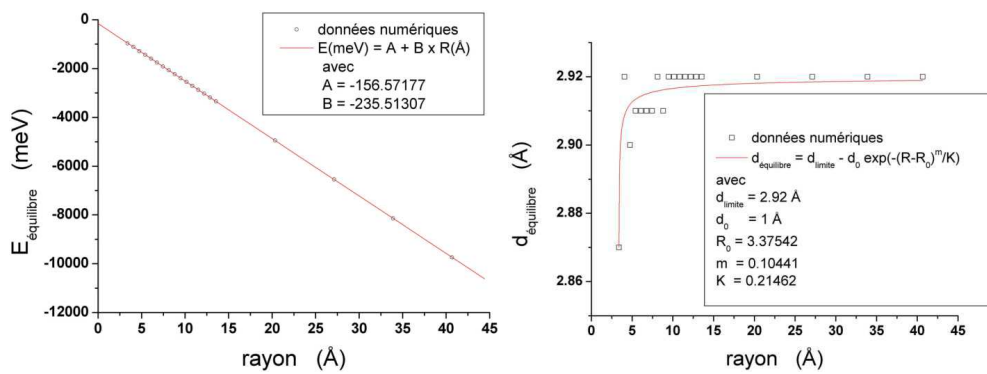


FIG. 2.10 – Energie d'interaction à l'équilibre et distance à l'équilibre de deux tubes identiques perpendiculaires en fonction de leur rayon et interpolation par une droite.

En traçant alors, l'énergie divisée par l'énergie à l'équilibre en fonction de la distance à laquelle on ajoute la différence entre la distance d'équilibre et la distance limite, on voit que

2.3. CALCUL NUMÉRIQUE DES INTERACTIONS DE VAN DER WAALS

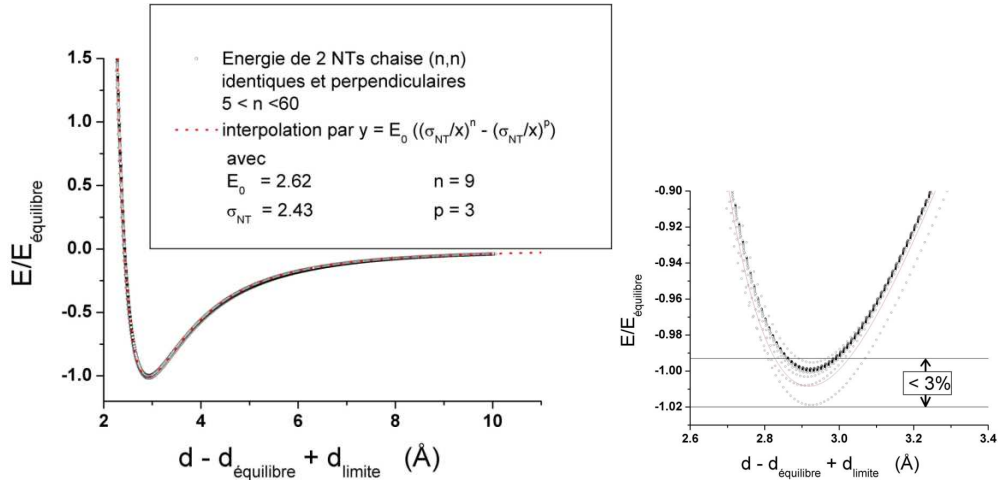


FIG. 2.11 – Énergie normalisée par l'énergie à l'équilibre en fonction de la distance normalisée pour une série de tubes chaise et interpolation.

les points se superposent (figure 2.11). On peut alors interpoler les points par une fonction du même type que précédemment.

Une indication de la précision du potentiel inter-tube proposé est donnée par la différence entre les points et la fonction d'interpolation à l'équilibre. La différence est toujours inférieure à 3 %. Le potentiel proposé peut être utilisé pour évaluer l'énergie d'interaction d'une intersection de tubes. Une formule simple de l'énergie d'interaction E entre deux tubes, de rayon R , perpendiculaires et distants de d est proposée :

$$E/l = 2.62 \left[\left(\frac{2.43}{d} \right)^9 - \left(\frac{2.43}{d} \right)^3 \right] \text{ avec } E/l = \frac{E}{A+B \times R} \text{ et } dl = d + d_0 e^{-\frac{(R-R_0)^m}{K}}$$

Les valeurs des paramètres de ce potentiel sont résumées dans le tableau 2.4.

Nanotubes perpendiculaires			
A	156.57177 ± 2.25103	d_{limite}	2.92
B	235.51307 ± 0.13882	d_0	1
n	9	R_0	3.37542 ± 0.00025
p	3	m	0.10441 ± 0.05269

TAB. 2.4 – Paramètres du potentiel tube-tube perpendiculaires

$$\frac{E}{A+B \times R} = 2.62 \left[\left(\frac{2.43}{d - d_{équilibre} + d_{limite}} \right)^n - \left(\frac{\sigma_{NT}}{d - d_{équilibre} + d_{limite}} \right)^p \right]$$

$$d_{équilibre} = d_{limite} - d_0 \times e^{-\frac{(R-R_0)^m}{K}}$$

Pour les nanotubes zigzag, on trouve des résultats similaires (figure 2.12). La différence apparaît au niveau du traitement de la distance d'équilibre $d_{équilibre}$. Pour des tubes zigzag $(n, 0)$ avec $10 < n < 39$, les variations de $d_{équilibre}$ sont faibles ($\leq 2 \text{ \AA}$), la distance n'est

donc pas normalisée dans ce cas.

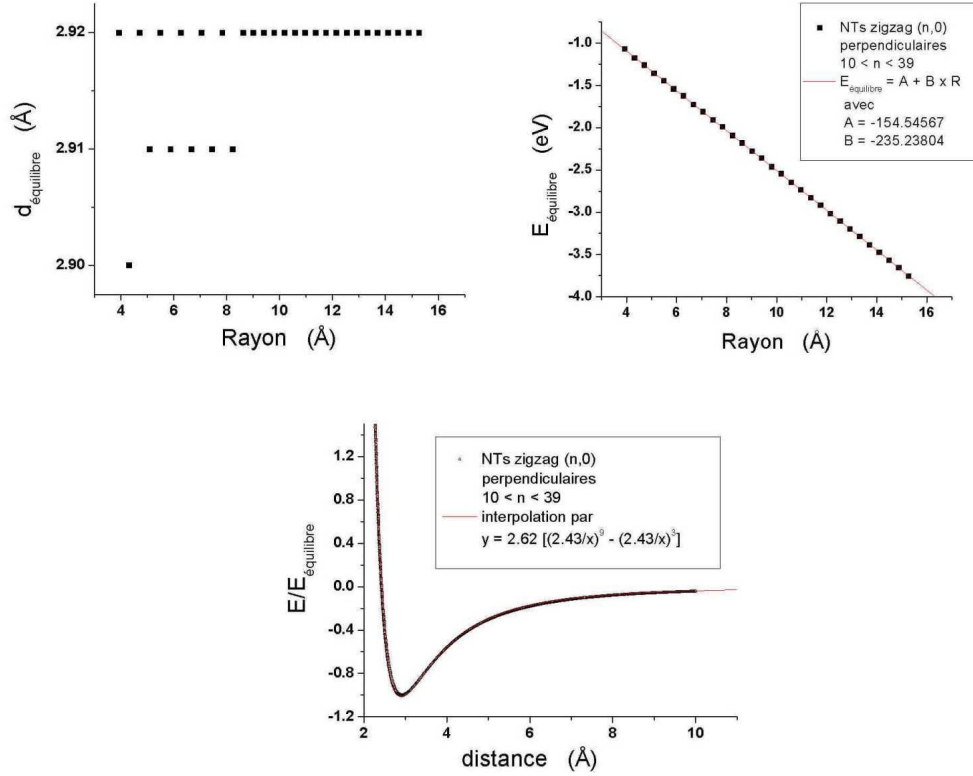


FIG. 2.12 – Distance et énergie à l'équilibre en fonction du rayon et énergie d'interaction normalisée de deux tubes zigzag $(n, 0)$ ($10 < n < 39$) perpendiculaires en fonction de la distance les séparant.

L'effet d'une faible variation de l'angle de l'un des tubes autour de 90° ($60^\circ < \theta < 90^\circ$) sur l'énergie peut être décrit par la relation $E = E_{(\theta=\pi/2)} / \sin \theta$ (avec θ exprimé en radians) comme on peut le voir illustrer sur la figure 2.13 pour l'énergie entre tubes distants de 3.4 \AA .

On dispose d'une expression de l'énergie $E(R, d)$ fonction du rayon des tubes R et de la distance les séparant d . On peut donc évaluer l'énergie d'interaction de deux MWNT, de rayon externe R , distants de d , perpendiculaires et longs, notée E_{MWNT} .

$$E_{MWNT} = \sum_{i=0}^{i=N} E(R - i \times d_{p-p}, d + i \times d_{p-p})$$

avec $d_{p-p} = 3.4 \text{ \AA}$ la distance inter-parois et $N = \frac{R - R_{in}}{d_{p-p}}$ le nombre de parois d'un MWNT de rayon interne R_{in} .

Il s'agit d'une estimation de l'énergie entre MWNT. On réalise la somme de l'énergie entre tubes de même diamètre, l'énergie ainsi calculée est donc sous-estimée. L'énergie d'interaction ainsi estimée entre deux MWNT de rayon $R = 50 \text{ nm}$ constitués de 100 parois est

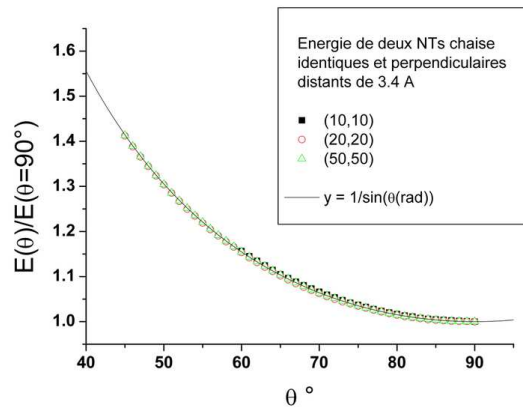


FIG. 2.13 – Energie normalisée par l'énergie entre deux tubes perpendiculaires distants de 3.4\AA en fonction de l'angle entre les tubes.

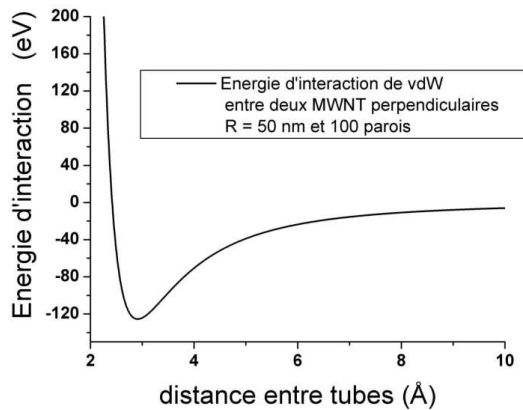


FIG. 2.14 – Energie d'interaction entre deux MWNT perpendiculaires et de même rayon $R = 50\text{nm}$ constitués de 100 parois en fonction de la distance les séparant.

représentée sur la figure 2.14.

2.3.3 Déflexion d'un nanotube par force de Van der Waals au contact

Pour évaluer l'effet des forces de van der Waals dans un amas de nanotubes, on réalise ici quelques calculs très simples. On considère le cas de l'intersection de deux nanotubes perpendiculaires. On va estimer la déflexion d'un tube posé simplement et soumis à une force ponctuelle en son milieu. On attribue à cette force la valeur de la force d'interaction entre deux tubes perpendiculaires. On considère donc la force de van der Waals comme une force de contact ponctuel et constante (ce qui représente deux simplifications considérables).

Précédemment, nous avons pu voir que le potentiel entre deux tubes monoparois perpendi-

culaires de même rayon R et distants de d est de la forme

$$E/(A + B \times R) = 2.62((2.43/d')^9 - (2.43/d')^3) \text{ avec } d' = d - d_{\text{équilibre}} + d_{\text{limite}} = d + d_0 \times e^{-\frac{(R-R_0)^m}{K}}.$$

La norme de la force d'interaction entre tubes perpendiculaires de même rayon R et distants de d est donc

$$(2.5) \quad F_{vdW} = -\frac{\partial E}{\partial d} = 7.86 \times (A + B \times R) \left[\left(\frac{2.43}{d'} \right)^4 - 3 \left(\frac{2.43}{d'} \right)^{10} \right]$$

La force de van der Waals F_{vdW} entre deux nanotubes monoparois de rayon R se croisant est fonction de la distance les séparant et présente un maximum pour $d' = \frac{2.43}{(2/15)^{1/6}}$. Sur la figure 2.15, la force d'interaction entre tubes perpendiculaires est représentée pour deux cas : deux SWNT de rayon $R = 6.78 \text{ \AA}$ et deux MWNT de rayon externe 50 nm constitués de 100 parois. La force maximale d'interaction entre les SWNT est de l'ordre de $3.4nN$. Pour les MWNT, elle est de l'ordre de $237nN$.

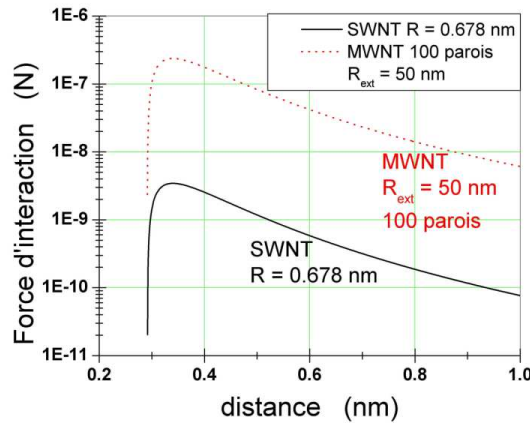


FIG. 2.15 – Force d'interaction entre deux tubes perpendiculaires (SWNT ou MWNT) en fonction de la distance les séparant.

On va simplement appliquer une force ponctuelle et constante à mi-longueur d'un tube posé aux extrémités. On calcule la déflexion de ce tube, posé aux extrémités, causée par la force d'attraction d'un tube perpendiculaire au premier et distant de d (ce tube est fixé). Un schéma est présenté sur la figure 2.16.

La déflexion u d'une poutre de longueur L chargée à mi-longueur et posée aux extrémités

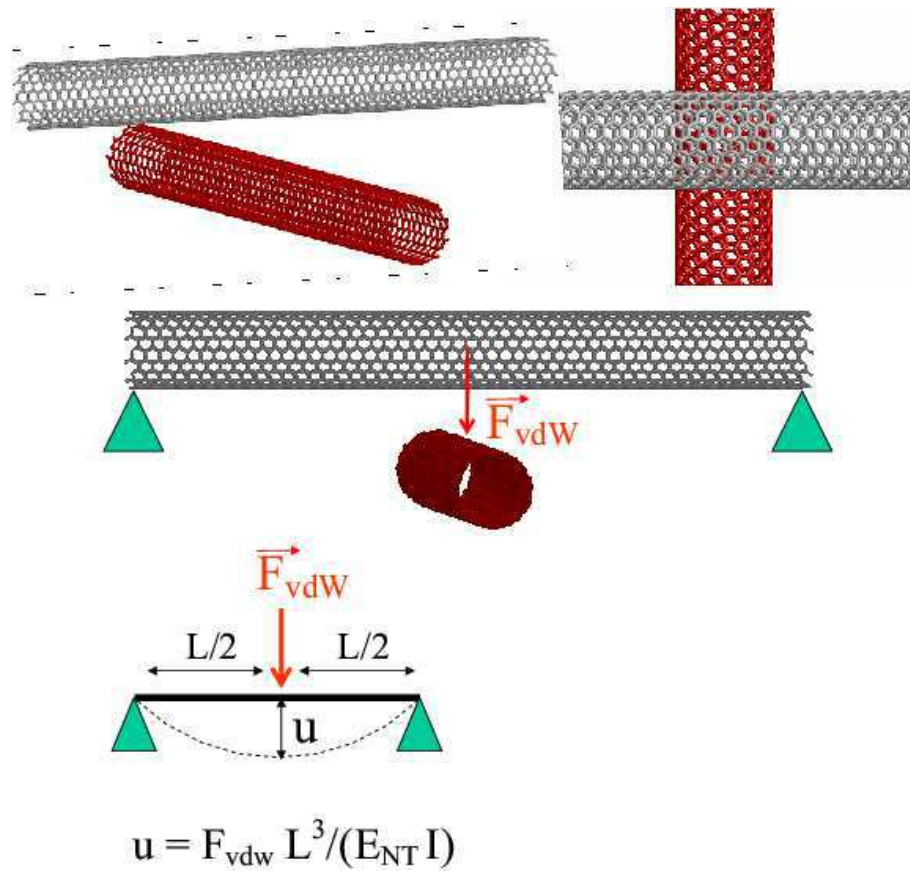


FIG. 2.16 – Schéma de la configuration étudiée ; deux tubes perpendiculaires en interaction.

est

$$(2.6) \quad u = \frac{FL^3}{48EI}$$

I est le moment d'inertie
 E est le module de Young

Dans le cas du nanotube, la force F est celle de Van der Waals, ce qui donne une déflexion

$$(2.7) \quad u = \frac{F_{vdW} \lambda^3}{6E_{NT} I}$$

I est le moment d'inertie, $I = \frac{\pi((R + d_{p-p}/2)^4 - (R_{in} - d_{p-p}/2)^4)}{4}$
 E_{NT} est le module de Young du nanotube,
 $d_{p-p} = 3.4 \text{ \AA}$ la distance inter-parois
 R_{in} est le rayon interne du nanotube

On fait le calcul pour deux cas

- un SWNT de rayon $R = 6.78\text{\AA}$ et de longueur $L = 15\text{nm}$ (soit $L > 10R$) en interaction avec un tube identique.
- un MWNT de rayon externe $R = 50\text{nm}$ constitué de 100 parois et de longueur $L = 1\mu\text{m}$ (soit $L = 10R$) en interaction avec un tube identique.

Etant donné que nos expériences (composites au chapitre 3 et compression d'amas au chapitre 4) sont réalisées avec des nanotubes produits par CVD qui présentent souvent un module plus faible que le module idéal de 1TPa (en raison de l'importance des défauts sur la surface de ces tubes issus d'une synthèse à moyenne température), on impose dans les deux cas, un module d'Young $E_{NT} = 500\text{GPa}$. La déflexion pour ces deux types de tubes est représentée en fonction de la distance entre les tubes sur la figure 2.17.

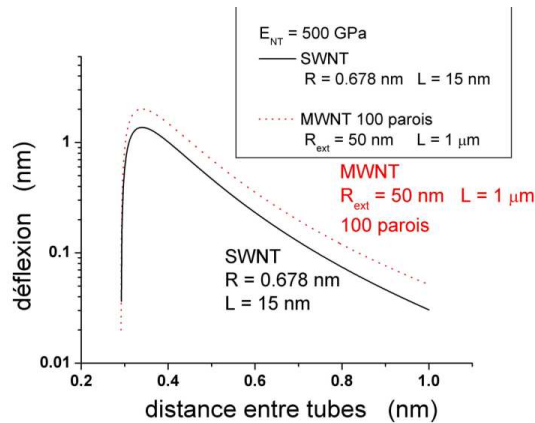


FIG. 2.17 – Déflexion du nanotube (SWNT et MWNT) en fonction de la distance entre tubes.

La déflexion maximale obtenue par force de van der Waals est de l'ordre de 1.37nm pour le SWNT et de l'ordre de 2nm pour le MWNT. La déflexion causée par l'interaction attractive de van der Waals est non négligeable puisque dans le cas du SWNT, elle est du même ordre que le diamètre du tube considéré. Dans le cas du MWNT, la déflexion est plus faible (4% du diamètre). Néanmoins, cette estimation est une borne inférieure puisque une valeur inférieure de la force de van der Waals est utilisée (il s'agit de la somme des forces entre SWNT de même rayons, les interactions entre tubes différents sont négligées). De plus, la méthode de calcul (Lennard-Jones avec hypothèse d'additivité) implique une sous-estimation de l'énergie d'interaction. Dans le cas de MWNT enchevêtrés, les forces de van der Waals sont aussi plus importantes en raison de la configuration des tubes (les tubes peuvent faire un angle $< 90^\circ$). Nous avons donc considéré la situation la plus défavorable pour observer un effet des interactions de van der Waals (par la méthode de calcul et la configuration des tubes considérée) et pourtant, une déflexion de plusieurs nanomètres est prédite. On peut donc affirmer que la contribution des forces de van der Waals dans un enchevêtrement réel de MWNT sera non négligeable et sera à l'origine d'une déformation

additionnelle des tubes.

2.4 Energie de cohésion et tension de surface

2.4.1 Energie de surface d'un monoparoi

L'une des particularités des nanotubes monoparoi est la présence de tous les atomes à la surface. Dans les matériaux massifs, les atomes en surface possèdent moins de voisins que ceux du "bulk" et présentent donc un déficit énergétique. La tension de surface est la grandeur caractérisant ce déficit. Revenons au cas des monoparoi et voyons que tous les atomes ont le même voisinage, il n'y a donc pas à priori de déficit énergétique. Une évaluation de l'énergie de surface peut être donnée en considérant l'énergie nécessaire à la dilatation du diamètre d'un tube. Plusieurs modèles ont été développés à partir de celui de Lenosky et al. [122] pour calculer l'énergie nécessaire au repliement d'une couche graphène sur elle-même de façon à former un tube. Les développements réalisés par Zhou et al. [123] pour prendre en compte la dilatation du rayon du tube par relaxation d'un tube de rayon initial R_0 formé par repliement d'une couche graphène seront exploités. La dilatation du rayon est donnée par $\Delta R = R_0 \epsilon$. Après relaxation, le rayon du tube augmente et passe de R_0 à R . La minimisation de l'énergie de déformation de la couche graphène conduit à une déformation $\epsilon = \frac{R-R_0}{R_0}$ inversement proportionnelle au carré du rayon initial (avant relaxation). Zhou et al. établissent la relation suivante $\epsilon \simeq 0.05/R_0^2$. On utilise les relations développées dans cet article [123] pour proposer une estimation de l'énergie de surface d'un tube monoparoi. On définit l'énergie de surface comme l'énergie ΔE nécessaire pour dilater le rayon d'un tube divisée par la variation de surface ΔS consécutive à cette opération. Dans l'article de Zhou et al., l'énergie de déformation de la couche graphène est la somme de l'énergie d'enroulement E_r et de l'énergie d'élongation des liaisons carbone-carbone E_s . Une expression de cette énergie E_s d'élongation des liaisons carbone-carbone suivant la circonférence du tube (les déformations suivant l'axe du tube formé sont négligées) est donnée par atome

$$E_s = \frac{1}{2} E'' \epsilon^2$$

avec $E'' \simeq 58 - 59 eV$

On suppose que c'est cette contribution (E_s) à l'énergie de déformation qui correspond au prix de la dilatation du rayon de R_0 à R , on peut alors écrire l'énergie de surface comme il

suit :

$$\begin{aligned}\gamma_{SWNT} &= \frac{\Delta E}{\Delta S} \\ &= \frac{E_s R_0}{S_{at} \Delta R}\end{aligned}$$

avec $S_{at} = \frac{3\sqrt{3}a^2}{4}$ la surface par atome, $a = 1.42\text{\AA}$ la distance interatomique

$$\gamma_{SWNT} = \frac{2}{3\sqrt{3}a^2} E'' \epsilon \simeq \frac{2}{3\sqrt{3}a^2} E'' \frac{0.05}{R_0^2}$$

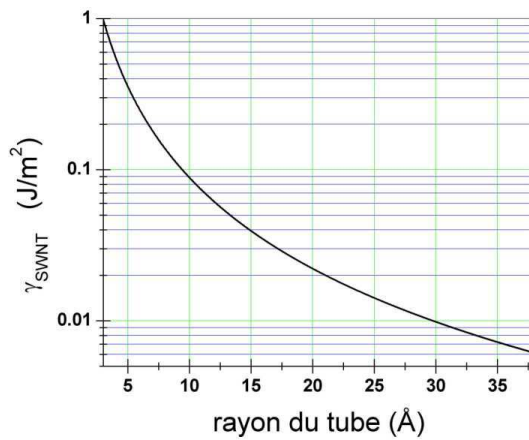


FIG. 2.18 – Energie de surface d’un monoparoï en fonction de son rayon.

L’énergie de surface est représentée en fonction du rayon du tube sur la figure 2.18. L’énergie de surface diminue quand le diamètre augmente et toute la gamme des énergies de surface est balayée (des surface de haute énergie ($0.5 < \gamma < 5J/m^2$) aux surfaces de basse énergie ($10 < \gamma < 50mJ/m^2$) selon la classification de de Gennes et al. [124]. Les nanotubes de faible diamètre, typiquement $D_{NT} < 2nm$, qui, d’après notre estimation, ont une énergie de surface élevée, vont chercher à la réduire en formant des faisceaux de nanotubes.

L’énergie de surface est une grandeur macroscopique permettant de caractériser les propriétés de surface des matériaux massifs. Il y a donc lieu de s’interroger sur la validité de la détermination de cette grandeur pour le système unidimensionnel que constitue le nanotube. De plus, on remarque que l’origine de l’énergie de surface telle que l’on propose de la calculer est double. Il s’agit d’une contribution élastique provenant de la déformation de la paroi du tube et d’une contribution électronique provenant du confinement des liaisons π dans un tube. Les liaisons π se retrouvant à l’intérieur du tube après repliement de la couche graphène exercent une pression sur la paroi qui conduit à la dilatation de la section du tube. Cette contribution électronique est plus proche de la définition originale de la tension de surface. Néanmoins, dans l’expression proposée par Zhou et al., ces deux contributions ne sont pas découplées. On a donc supposé que l’énergie d’élongation des liaisons carbone-carbone

lors du repliement d'une couche graphène pour former un tube était égale à l'énergie de confinement des liaisons π .

Dernièrement, la tension de surface des nanotubes a été mesurée expérimentalement [125]. Dans cette étude, un MWNT attaché à une pointe AFM a été plongé dans des liquides de différentes tension de surface et la force liée à la rétraction de la pointe lors de la pénétration dans le liquide a été mesurée. L'angle de contact est alors calculée à partir de cette force, et une tension de surface pour les multiparois utilisés de $27.8mJ/m^2$ est déduite. Un résultat qui semble bien en désaccord avec des résultats précédents [126, 127, 128] de mesures de l'angle de contact entre un nanotube et divers liquides. Ce travail (l'un des premiers) montrait que la surface des nanotubes pouvaient être mouillée par des liquides dont la tension de surface est inférieure à $100mJ/m^2$, ce qui laisse supposer que les nanotubes ont une tension de surface supérieure à cette valeur.

2.4.2 Energie de cohésion et tension de surface d'un faisceau de monofeuillets

Les SWNT se présentent généralement sous forme de faisceau compact de tubes alignés contenant d'une dizaine jusqu'à plusieurs centaines de tubes avec un arrangement triangulaire dans la section. Le diamètre de ces tubes est typiquement de 1 à 2 nm. Dernièrement, des SWNT de diamètre important (4-5 nm) ont été produits en quantité par notre groupe [129]. On a pu observer que contrairement aux SWNT de diamètres inférieurs, ils ne forment pas de faisceaux compacts. Ces SWNT de diamètre important sont généralement individuels ou forment un ensemble de quelques tubes. On étudie ici la tension de surface de faisceaux de SWNT de différents diamètres comme cause probable de l'absence de faisceaux de tubes de diamètre important.

Faisceau à section circulaire

On considère le cas d'un faisceau de monofeuillets. On considère que le faisceau est cylindrique (c'est une bonne approximation pour les faisceaux les plus gros, pour les faisceaux les plus petits, il faut tenir compte de la rugosité de surface due aux tubes). A l'intérieur du faisceau, les nanotubes forme un arrangement triangulaire et sont distants de δ . Le pourcentage de volume effectif occupé par les nanotubes dans le faisceau est $k = \frac{S_s}{S_T}$.

S_T est la surface du triangle et S_s la surface occupée par les disques sur ce triangle (voir figure 2.19).

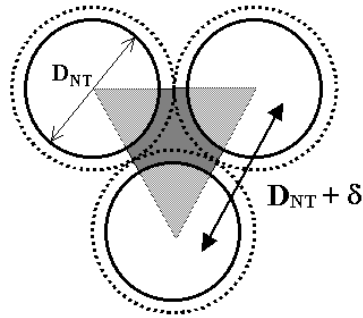


FIG. 2.19 – Motif du faisceau de nanotubes (coupe de section)

$$\begin{aligned}
 (2.8) \quad S_T &= \frac{D_{NT} + \delta}{2} \frac{\sqrt{3}}{2} (D_{NT} + \delta) = \frac{\sqrt{3}}{4} (D_{NT} + \delta)^2 \\
 S_s &= \pi \frac{D_{NT}^2}{4} \times \frac{3}{6} = \frac{\pi}{8} D_{NT}^2 \\
 \text{ainsi } k &= \frac{\pi}{2\sqrt{3}} \frac{D_{NT}^2}{(D_{NT} + \delta)^2}
 \end{aligned}$$

Pour un faisceau de diamètre D et de longueur L contenant des nanotubes de diamètre D_{NT} et de longueur L parallèles, le nombre de nanotubes dans le faisceau est donné de manière approximative par

$$(2.9) \quad n = k \frac{D^2}{D_{NT}^2} = \frac{\pi}{2\sqrt{3}} \frac{D^2}{(D_{NT} + \delta)^2}$$

Le nombre de nanotubes en périphérie du faisceau n_p est estimé de manière approximative par la relation suivante

$$n_p = D / (D_{NT} + \delta) \quad \left(\text{soit } n_p = \sqrt{\frac{2\sqrt{3}}{\pi} n} \right)$$

La séparation des nanotubes du faisceau nécessite une énergie E_n et donne lieu à une variation de surface ΔS . C'est une manière de définir l'énergie de surface γ

$$(2.10) \quad \gamma = \frac{E_n}{\Delta S}$$

2.4. ENERGIE DE COHESION ET TENSION DE SURFACE

Si on considère l'énergie d'interaction entre deux tubes E_{NT} , l'énergie nécessaire à la séparation des tubes du faisceau peut s'écrire $E_n = (n - n_p) \times E_{NT} \times \frac{6}{2} + n_p \times E_{NT} \times \frac{4}{2}$. Il y a $(n - n_p)$ nanotubes au coeur du faisceau qui possèdent chacun 6 voisins avec lesquels ils partagent l'énergie d'interaction. En périphérie du faisceau, il y a n_p nanotubes qui possèdent moins de voisins (3 ou 4 voisins, on choisit arbitrairement de fixer le nombre de voisins d'un tube en périphérie à 4, on fait donc une sur-estimation de l'énergie de séparation) avec lesquels ils partagent l'énergie d'interaction. La variation de surface consécutive à la séparation des tubes est aussi estimée

$$\Delta S = (n - n_p/2)\pi(D_{NT} + \delta)L$$

Les tubes au coeur exposent toute leur surface tandis que les tubes en périphérie sont supposés exposer la moitié de leur surface avant la séparation.

On obtient alors pour un faisceau de section circulaire et de diamètre D, l'énergie de surface

$$\begin{aligned} \gamma &= \frac{E_n}{\Delta S} = \frac{3(n - n_p/3)E_{NT}}{(n - n_p/2)\pi(D_{NT} + \delta)L} \\ (2.11) \quad &= \frac{3E_{NT}/L}{\pi(D_{NT} + \delta)} \left(1 + \frac{1}{6} \frac{1}{\frac{n}{n_p} - \frac{1}{2}} \right) \\ &= \frac{3E_{NT}/L}{\pi(D_{NT} + \delta)} \left(1 + \frac{1}{6} \frac{1}{\sqrt{\frac{\pi}{2\sqrt{3}}n} - \frac{1}{2}} \right) \end{aligned}$$

Dans le cas de faisceaux infinis (contenant un nombre ∞ de tubes), l'énergie de surface tend vers une valeur limite $\gamma_{limite} = \frac{3E_{NT}/L}{\pi(D_{NT} + \delta)}$ (figure 2.21). Pour le calcul numérique, on utilise alors les résultats établis précédemment pour la distance d'équilibre entre tubes $d_{equilibre}$ (que l'on fait correspondre à l'espacement entre tubes dans un faisceau δ) et l'énergie par unité de longueur à l'équilibre ϵ_{NT} .

$$d_{equilibre} = d_{limite} - e^{-\frac{(R-R_0)^m}{K}}$$

$$\epsilon_{NT} (meV/\text{\AA}) = 37.88 \times R(\text{\AA})^{0.517}$$

Faisceau à section hexagonal

On peut aussi considérer le cas de faisceaux à section hexagonale. Le faisceau est un empilement concentrique d'hexagones. Il s'agit d'hexagones de côté $i \times (D_{NT} + \delta)$, l'indice i peut être appelé ordre de l'hexagone. Un faisceau hexagonal de degré $dhex$, i.e constitué d'un nombre entier $dhex$ d'hexagones empilés, contient n tubes avec $n = 1 + 3dhex(dhex + 1)$. La section du faisceau (i.e. l'hexagone d'ordre $dhex$) contient $6 \times dhex$ tubes. On peut voir,

en exemple, une vue en coupe de la section hexagonale d'un faisceau sur la figure 2.20, il s'agit d'un faisceau de degré 4.

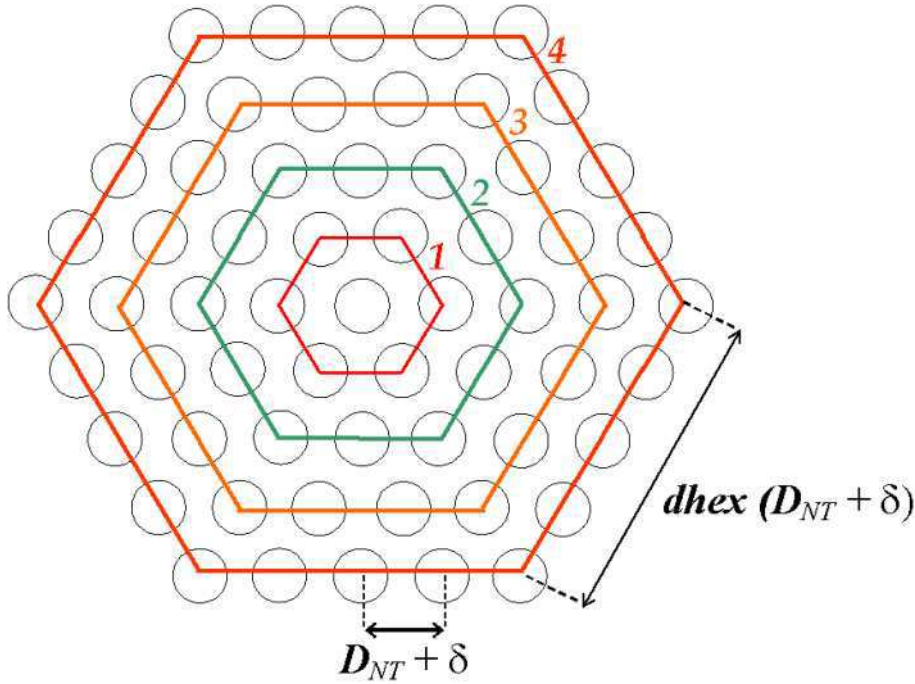


FIG. 2.20 – Vue en coupe de la section hexagonale d'un faisceau de degré 4.

L'énergie nécessaire à la séparation des tubes d'un faisceau à section hexagonale de degré $d_{hex} \geq 1$ est $E_n = E_{NT}((n - 6d_{hex}) \times 6/2 + (6d_{hex} - 6) \times 4/2 + 6 \times 3/2)$. Le faisceau contient n tubes dont $6d_{hex}$ en périphérie. Parmi les tubes en périphérie, les tubes occupant 6 sommets ont 3 voisins tandis que les $(6d_{hex} - 6)$ tubes restants possèdent 4 voisins avec chacun desquels ils partagent l'énergie d'interaction E_{NT} . Les $(n - 6d_{hex})$ tubes de coeur ont 6 voisins.

La variation de surface consécutive à la séparation de tous les tubes du faisceau hexagonal est donnée par $\Delta S = ((n - 6d_{hex}) + (6d_{hex} - 6) \times 1/2 + 6 \times 1/3)\pi(D_{NT} + \delta)L$. Il y a $6d_{hex}$ tubes en périphérie du faisceau (c'est l'hexagone d'ordre d_{hex}). Parmi ces tubes, les 6 sommets de l'hexagone exposent le tiers restant de leur surface après séparation et les $(6d_{hex} - 6)$ tubes restants exposent la moitié de leur surface. De plus, il y a $(n - 6d_{hex})$ tubes de coeur qui exposent toute leur surface après séparation.

2.4. ENERGIE DE COHESION ET TENSION DE SURFACE

L'énergie de surface d'un faisceau à section hexagonale est donc

$$\begin{aligned}
 \gamma &= \frac{E_n}{\Delta S} = \frac{E_{NT}}{\pi(D_{NT} + \delta)L} \frac{(n - 6dhex) \times 6/2 + (6dhex - 6) \times 4/2 + 6 \times 3/2}{(n - 6dhex) \times 1 + (6dhex - 6) \times 1/2 + 6 \times 1/3} \\
 &= \frac{3E_{NT}/L}{\pi(D_{NT} + \delta)} \frac{n - 2dhex - 1}{n - 3dhex - 1} \\
 (2.12) \quad &= \frac{3E_{NT}/L}{\pi(D_{NT} + \delta)} \left(1 + \frac{1}{3dhex} \right) \\
 &= \frac{3E_{NT}/L}{\pi(D_{NT} + \delta)} \left(1 + \frac{2}{3} \times \frac{1}{-1 + \sqrt{1 + 4(n-1)/3}} \right)
 \end{aligned}$$

Pour un faisceau infini, on retrouve la même expression que précédemment pour l'énergie de surface soit $\gamma_{limite} = \frac{3E_{NT}/L}{\pi(D_{NT} + \delta)}$.

L'énergie de surface des faisceaux à section hexagonale de taille finie ainsi que l'énergie de surface du faisceau contenant un nombre infini de tubes sont représentées en fonction du rayon des tubes sur la figure 2.21. On voit que plus le rayon des tubes formant le faisceau est grand et plus l'énergie de surface est faible. Les tubes de faible rayon vont former des faisceaux de taille importante afin de minimiser leur énergie de surface qui est élevée ($> 100mJ/m^2$) tandis que les tubes de diamètre important atteignent une énergie de surface faible en formant simplement un faisceau d'une dizaine de tubes.

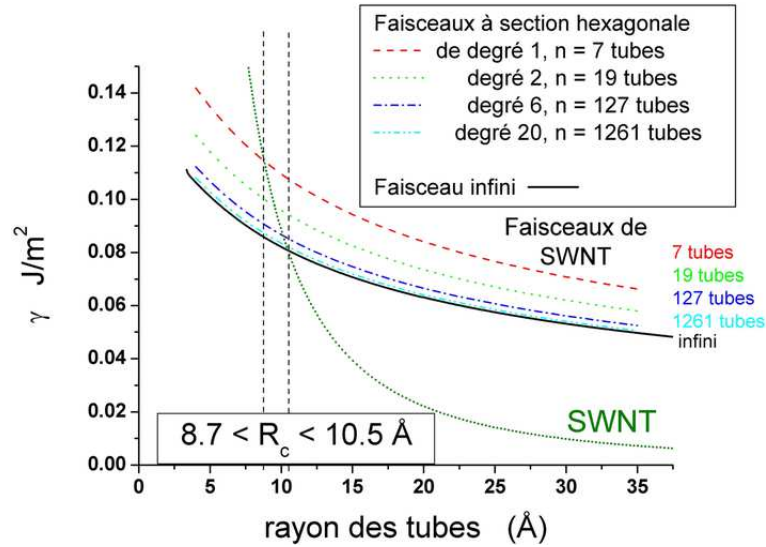


FIG. 2.21 – Energie de surface des monoparois et de leurs faisceaux en fonction du rayon des tubes.

Si on compare les énergies de surface des monoparois (telles qu'estimées précédemment § 2.4.1) et de leurs faisceaux, on voit apparaître un rayon critique R_c des tubes. Au-dessous de ce rayon critique, l'énergie de surface des monoparois est supérieure à celle de leurs

faisceaux, la forme en faisceaux est donc favorisée. Au-dessus du rayon critique, la tendance s'inverse et c'est alors la forme individuelle des tubes qui est favorisée.

2.4.3 Discussion

Dans la littérature, on peut trouver plusieurs études concernant le calcul de l'énergie de cohésion d'un faisceau de SWNT. Les résultats montrent qu'un facetage des tubes (la section des tubes n'est plus circulaire mais polygonale, un hexagone aux bords arrondis) apparaît à partir d'un diamètre critique (entre 20 et 30Å dans [130], 34Å pour des tubes chaises et 50Å pour des tubes zigzag dans [131]). On a ici délibérément choisi d'étudier des faisceaux de tubes indéformables, on néglige donc l'effet de distortion possible des tubes. Dans [130], la principale conséquence de la polygonalisation de la section des tubes est une perte de propriétés mécaniques notamment du module latéral (reflétant les déformations dans le plan perpendiculaire à l'axe du faisceau). Dans [131], la différence en terme d'énergie de cohésion entre les tubes à section circulaire et les tubes à section polygonale est faible.

Notre calcul de la tension de surface d'un faisceau de SWNT montre que celle-ci diminue avec le rayon des tubes formant le faisceau et augmente quand le nombre de tubes impliqué diminue. La tension de surface d'un faisceau de "petits" tubes ($D_{NT} = 1.356nm$) et d'un faisceau de "gros" tubes ($D_{NT} = 5nm$) en fonction du nombre de tubes sont reportées sur la figure 2.22.

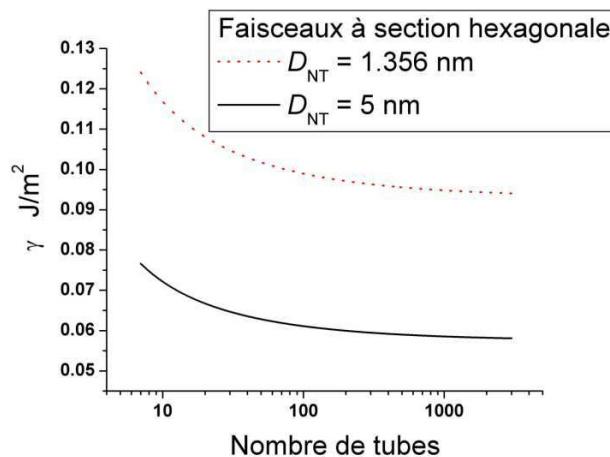


FIG. 2.22 – Energie de surface de faisceaux à section hexagonale en fonction du nombre de tubes pour deux valeurs de diamètre des tubes (1.356 et 5nm).

On a pu observer que pour des tubes de faible diamètre (comme par exemple, le nanotube (10,10) de diamètre 1.356 nm), la tension de surface des faisceaux qu'ils forment est très élevée même pour des faisceaux contenant plusieurs centaines de tubes. Les "petits" tubes

cherchent donc à minimiser leur énergie de surface en formant des faisceaux contenant un maximum de tubes. On peut d'ailleurs trouver, dans la littérature, que des faisceaux contenant plusieurs centaines de tubes de rayon $\simeq 6.78\text{\AA}$ [40] peuvent être obtenus en quantité.

Pour ce qui est des tubes de diamètre important ($4 - 5nm$), ils acquièrent une énergie de surface faible ($< 70mJ/m^2$) dès qu'ils forment un faisceau d'une dizaine de tubes. Ils sont proches de la catégorie des surfaces de basse énergie définie par de Gennes et al. [124], il s'agit des surfaces pour lesquelles $10 < \gamma < 50mJ/m^2$. Etant donné que leur énergie de surface est déjà faible lorsqu'ils forment un faisceau d'une dizaine de tubes, ces tubes ne formeront donc pas des faisceaux plus grands. En outre, il apparaît un rayon critique R_c au-dessus duquel la tension de surface d'un monoparoï individuel est inférieure à celle de sa forme en faisceau. Ce qui pourrait donner lieu à une compétition entre les formes individuelle et en faisceau des tubes, la forme en faisceau étant favorisée au-dessous de R_c et la forme individuelle au-dessus de R_c . Cette observation pourrait en partie expliquer l'absence de faisceaux de tubes de diamètre important ($4 - 5nm$).

La formation des faisceaux a lieu lors de la synthèse donc l'existence de faisceaux de tubes d'un diamètre donné est essentiellement liée à la possibilité qu'ils s'assemblent au moment de la croissance si cette configuration est favorable du point de vue énergétique. Des diagrammes de phase température-fraction volumique de nanotubes de diamètre et longueur différentes ont été tracés dans [132]. L'énergie libre de deux nanotubes est calculée comme la somme d'un potentiel de répulsion et d'un potentiel d'attraction de van der Waals. Le potentiel chimique est obtenu en dérivant l'énergie libre par rapport à la fraction volumique. Il apparaît que la zone de stabilité la plus large est celle de la phase colonnaire. La zone de stabilité de la phase nématique/smectique est limitée aux faibles fractions volumiques et hautes températures. L'aire de cette zone stable diminue avec la longueur des tubes et augmente légèrement avec le diamètre. Aux températures usuelles de croissance des nanotubes ($T < 1000K$), la phase colonnaire est donc la plus favorable.

Suivant les résultats d'une étude récente [133], l'absence de nanotubes de diamètres importants pourrait s'expliquer par la plus grande facilité à peler les faisceaux qu'ils forment. Ce désassemblage des faisceaux serait ainsi spontané pour les tubes de grand diamètre et conduirait à la disparition de ce type de faisceau.

2.4.4 Interface nanotubes/polymère

Les composites polymère/nanotubes ont été l'objet de 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 que l'on peut trouver dans [93]

$$\gamma_{poly/NT} = \gamma_{poly} + \gamma_{NT} - 2\sqrt{\gamma_{poly}^d \gamma_{NT}^d}$$

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 i.e 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.

Le travail de l'adhésion est

$$W_{poly/NT} = \gamma_{poly} + \gamma_{NT} - \gamma_{poly/NT}$$

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 [134]) entre tensions de surface comme il suit

$$\gamma_{NT} = \gamma_{poly/NT} + \gamma_{poly} \cos \theta_c$$

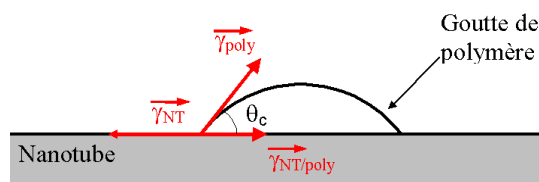


FIG. 2.23 – Angle de contact θ_c d'une goutte de polymère déposée sur un nanotube.

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 [135, 127, 128] que numériques [136] de l'interface entre nanotubes et polymère.

2.4. ENERGIE DE COHESION ET TENSION DE SURFACE

Il a été observé expérimentalement [135, 127, 128] que la plupart des solvants mouillent la surface des MWNT et qu'il existe une valeur critique de la tension de surface, entre 100 et $200\text{mJ}/\text{m}^2$, 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. 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 menée pour les SWNT [128] et il apparaît deux valeurs critiques. Les liquides dont la tension de surface est inférieure à $60\text{mJ}/\text{m}^2$ mouille la surface des tubes et ceux dont la tension de surface est supérieures à $150\text{mJ}/\text{m}^2$ ne mouille pas la surface des tubes. Entre ces deux valeurs, un mouillage partiel est observé.

Une étude par MM [136] qui se résume au calcul de l'énergie d'interaction entre une molécule de résine époxyde Epon 862 et un monoparoi ($25\text{kcal}/\text{mol}$ soit 1.086eV) 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 polymère. Dans cette étude, l'effet de l'encombrement stérique ainsi que la conformation de la chaîne ne sont pas introduits et ne peuvent être déduits simplement.

La contrainte interfaciale a été calculée par MM pour les systèmes

- SWNT/polystyrène (entre 160 MPa [137] et 186 MPa [138])
- SWNT/époxyde [138] (138 MPa)

Elle a aussi été mesurée expérimentalement pour les systèmes

- nanotube/époxyde (35-379 MPa) [139]
- MWNT/polyéthylène-butène (10-90 MPa) [140]

Ces expériences de détachement de nanotubes d'une matrice polymère sont réalisées par AFM 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) [139] soit par déplacement vertical d'un tube collé à la pointe AFM et dont l'autre extrémité est plongée dans la matrice [140]. Quelques ordres de grandeur sont donnés ici pour fixer les idées :

- une faible interface fibre de verre-polypropylène 5MPa
- une bonne interface fibre de carbone-époxyde $50 - 80\text{MPa}$
- une interface uniquement par van der Waals $< 5\text{MPa}$

2.5 Conclusion

Nous avons dérivé ici quelques expressions simples de l'énergie d'interaction entre deux monoparois identiques en usant d'hypothèses des plus simplificatrices, notamment l'additivité. Des calculs numériques de l'énergie d'interaction entre deux tubes identiques ont été conduits avec le potentiel de Lennard-Jones pour différents diamètres, distance, configurations (tubes parallèles ou perpendiculaires). L'interpolation des données numériques a permis d'exprimer l'énergie d'interaction en fonction des diamètres des tubes monoparois et de la distance les séparant pour deux configurations : tubes parallèles et tubes perpendiculaires. A l'aide de l'expression de l'énergie pour deux tubes monoparois perpendiculaires, nous avons pu évaluer l'énergie d'interaction entre deux MWNT de 100 nm de diamètre constitués de 100 parois. Une évaluation des interactions de van der Waals dans un amas est proposée en considérant le cas de l'intersection de deux tubes et la déflexion de l'un par l'autre en raison de la force d'interaction attractive de van der Waals. Il apparaît que dans le cas le moins favorable où l'on considère un tube de module 0.5 TPa et l'interaction avec un tube uniquement, la déflexion est de l'ordre de $2nm$. L'effet des forces de van der Waals dans un enchevêtrement de nanotubes sera donc non négligeable. L'interaction avec les tubes voisins conduira à une interaction plus forte et donc à une déflexion plus importante. En outre, notre calcul de l'interaction de van der Waals avec le potentiel Lennard-Jones et l'hypothèse d'additivité conduit à une sous-estimation de celle-ci. On doit donc s'attendre à des interactions bien supérieures à celles prédites ici. L'expression de l'énergie nous a permis de calculer la tension de surface de faisceaux de tubes monoparois. La tension de surface diminue avec le nombre et le rayon des tubes dans le faisceau, ce qui expliquerait en partie l'absence de faisceaux de tubes de diamètre important.

Chapitre 3

Nanotubes enchevêtrés dans une matrice époxyde

3.1 Introduction

L'étude des composites à base de nanotubes constitue à elle seule un domaine de recherche. Le nombre de publications concernant ce sujet est impressionnant (on peut donner une borne inférieure de 1300 articles en faisant une recherche "composite ET nanotube" dans une base de données comme Web of Science par exemple). Comme on a pu le voir dans le chapitre 1, la réalisation de composites à base de nanotubes nécessite une étude pluridisciplinaire impliquant la théorie des colloïdes pour la dispersion des nanotubes, la chimie des polymères (pour le cas des composites à matrice polymère), les modèles micromécaniques, la percolation pour les propriétés électriques, Nous avons réalisé trois études concernant les composites à matrice époxyde renforcée par des nanotubes de carbone multifeuillets à différentes fractions volumiques (jusqu'à 4%). Dans la première étude [141], on a pu observer les effets combinés (renforcement mécanique et transition isolant-conducteur) de l'introduction de nanotubes dans une matrice molle sans traitement spécifique. En utilisant différents prétraitements sur les nanotubes l'effet de la longueur et de la taille des agrégats sur les propriétés mécaniques, électriques et diélectriques de composites à matrice époxyde rigide a été évalué dans la deuxième étude [142, 143]. Une étude statistique du module de Young de composites (matrice époxyde rigide + 0,5% en masse de nanotubes) avant et après vieillissement physique a été menée afin de déterminer l'origine et le taux de renforcement mécanique s'il y en a un. Dans la première partie de ce chapitre, des connaissances générales ainsi que la littérature concernant les composites à base de nanotubes sont présentées. On passera ensuite à l'étude des composites époxyde/MWNT. La caractérisation des matériaux, les différentes étapes dans la fabrication des composites et le principe des mesures électriques et essais mécaniques seront d'abord exposés. Ensuite, les résultats des deux premières études seront présentés. L'étude statistique fera l'objet d'une

partie distincte. Enfin, les résultats seront discutés dans la dernière partie.

3.2 Composites à matrice époxyde chargée par des nanotubes de carbone

3.2.1 Résine époxyde

Les résines époxydes occupent une place importante dans l'industrie plastique. Elles sont utilisées notamment comme matériau de structure (aéronautique, automobile,...) ou de surface, comme matériau de réparation (bois, bateau,...). Leurs caractéristiques principales sont

- résistance aux solvants (anticorrosion)
- rigidité et faible poids (bonnes performances mécaniques)
- caractère adhésif
- faible retrait et faible absorption d'eau (stabilité dimensionnelle)

Pour une revue des propriétés et applications des résines époxydes, on peut voir [144].

Réticulation

Les résines époxydes sont obtenues par mélange de deux composants : le prépolymère (appelé résine) et le durcisseur. La résine la plus répandue (95% du tonnage mondial) est la diglycidyléther de bisphénol A (DGEBA). C'est la résine que nous avons utilisée dans toutes les études présentées ici. Le mélange de la DGEBA avec un durcisseur (en l'occurrence un durcisseur amine aliphatique (temps de durcissement court et bonnes propriétés mécaniques) la triéthylènetétramine (TETA)) permet d'obtenir la résine après passage du mélange par les différentes étapes de gélification, vitrification et réticulation complète. La réaction chimique entre DGEBA et TETA au cours de laquelle le groupe amine du durcisseur réagit avec le groupe oxirane de la résine, est une réaction de polyaddition sans formation d'autre produit. Il s'agit donc d'un pontage des chaînes moléculaires qui est réalisé à l'aide du durcisseur et qui conduit à la formation d'un réseau tridimensionnel, ce phénomène est appelé la réticulation. Le taux de réticulation α_s est donné par $\alpha_s = \frac{mol_{durcisseur} \cdot f_{durcisseur}}{mol_{résine} \cdot f_{résine}}$ avec mol le nombre de moles et f la fonctionnalité (nombre de groupes fonctionnels). Dans le cas du système DGEBA/TETA, les proportions pour le mélange peuvent être évaluées en considérant un taux de réticulation $\alpha_s = 1$, $\frac{V_{DGEBA}}{V_{TETA}} = \frac{\rho_{TETA}}{\rho_{DGEBA}} \frac{M_{DGEBA}}{M_{TETA}} \frac{f_{TETA}}{f_{DGEBA}} \simeq 7.2$ ($f_{TETA} = 4$, $f_{DGEBA} = 2$).

La réticulation complète n'est obtenue que dans des conditions spécifiques. Si la température est trop basse, la vitrification est atteinte avant que la réticulation ne soit complète (i.e. que

3.2. COMPOSITES À MATRICE ÉPOXYDE CHARGÉE PAR DES NANOTUBES DE CARBONE

tous les groupes époxyde aient réagi). La mobilité des chaînes moléculaires est gravement diminuée dans l'état vitrifié, et par conséquent, la réticulation est ralentie de manière significative et est alors gouvernée par la diffusion des chaînes. Néanmoins, si la température utilisée pour le durcisseur est trop élevée, il y a un risque de dégradation thermique [145] qui peut se caractériser par une ou plusieurs conséquences :

- des contraintes internes résiduelles menant au développement de fissures,
- une oxydation en surface et la dégradation des segments en surface,
- une perte de surface par départ des molécules n'ayant pas réagi.

La réaction de réticulation est exothermique, la chaleur dégagée étant la même quelque soit le temps de durcissement (pour une réticulation complète), un pic de température apparaîtra donc pour une réaction plus rapide obtenue à température élevée en un temps plus court. C'est ce pic de température, ainsi que la mauvaise conductivité thermique de la résine, qui peut être à l'origine de contraintes internes résiduelles. Un cycle de durcissement avec des paliers de température peut être une solution (gélification à température modérée puis augmentation progressive de température suivant la vitrification jusqu'à la réticulation qui est suivie d'une post-cuisson au dessus de la température de transition vitreuse T_g).

Au cours de la réticulation le mélange résine/durcisseur passe par plusieurs états (liquide, gel, solide). La gélification marque la formation d'un réseau tridimensionnel (liquide → gel viscoélastique) et la vitrification l'obtention d'un solide viscoélastique. Le temps de réticulation est supérieur au temps de solidification (qui correspond lui à la vitrification). On peut donc obtenir un solide sans que tous les pontages ne soient encore faits mais la mobilité est réduite du fait de l'augmentation de masse molaire. La vitrification est atteinte lorsque la température de transition vitreuse du mélange égale la température de cuisson. Si un solide est obtenu alors que la réticulation n'est pas complète, la réaction peut être relancée en portant le système à une température supérieure à la température de transition vitreuse du mélange, cette méthode est appelée la dévitrification. Le taux de réticulation est une fonction de la stoechiométrie du mélange résine/durcisseur et de la température appliquée au mélange. En utilisant une température de durcissement autour de la T_g du matériau final et un mélange stoechiométrique, la réticulation complète peut être atteinte en quelques heures.

La température de transition vitreuse (T_g) augmente avec le taux de réticulation (donc avec le taux de durcisseur pour un mélange non stoechiométrique) et quand la mobilité diminue. La T_g augmente par formation de liaisons secondaires (hydrogène ou van der Waals) car celles-ci modifient la conformation des chaînes et mène à une réduction de mobilité. Les relations entre la T_g et la densité de réticulation ont été établies pour les époxyde-amines par Halary [146].

Les transitions moléculaires

Le comportement mécanique en température des résines époxydes, représenté de façon schématique sur la figure 3.1, se caractérise par trois stades (deux plateaux et une transition marquée)

- aux basses températures, premier plateau du module élastique de conservation (état vitreux), le module diminue légèrement
- autour de T_g , transition, le module de conservation chute brutalement d'un ordre de grandeur
- aux hautes températures, deuxième plateau (état caoutchoutique), le module augmente légèrement

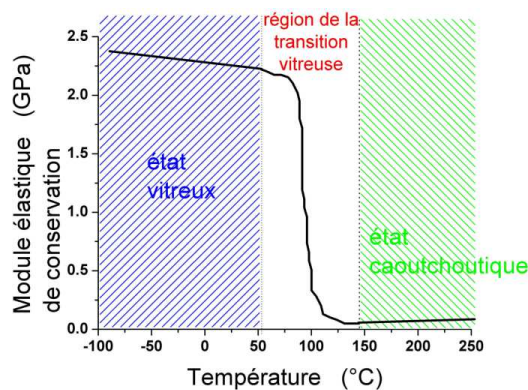


FIG. 3.1 – Comportement mécanique en température typique d'une époxyde.

Des transitions moléculaires ont été identifiées, les plus notables sont :

- la transition γ , autour de -125°C , correspond aux mouvements de rotation des groupes méthylène $-\text{CH}_2-$ [147]
- la transition β , autour de -60°C , correspond aux mouvements de vilebrequin des groupes hydroxypropyléther [147, 148, 149]
- la transition α , à la température de transition vitreuse T_g , correspond au passage de l'état vitreux à l'état caoutchoutique (mouvement de glissement de longues chaînes, les segments entre noeuds de réticulation) et s'accompagne d'une chute d'un ordre de grandeur du module d'élasticité.

La transition β est à l'origine de la modification d'évolution du module à température ambiante avec le taux de réticulation i.e. le module vitreux diminue quand le taux de réticulation augmente car le nombre de séquences hydroxyéther est plus grand et produit donc une relaxation β plus importante. En régime vitreux, en-dessous de T_g , le module est de l'ordre de quelques GPa. En régime caoutchoutique, au-dessus de T_g , le module est faible (centaines de MPa) et est fonction de la masse molaire moyenne entre points de réticulation et de la masse volumique de la résine [149].

Le vieillissement physique

Le vieillissement physique a un effet sur l'évolution des propriétés mécaniques au cours du temps. Il intervient notamment lors du recuit à température proche mais inférieure à la T_g . Lors du retour à température ambiante, la résine est figée dans une configuration qui ne correspond pas forcément à l'équilibre thermodynamique. Ainsi, malgré la mobilité très réduite à température ambiante, le réseau moléculaire continue à évoluer lentement par réarrangement des chaînes jusqu'à la configuration thermodynamiquement stable. Le réarrangement des chaînes conduit à une réduction du volume libre et de la mobilité [150], et donc à l'augmentation de la densité et du module vitreux. Une étude [150] par spectroscopie d'annihilation de positrons (et analyse thermodynamique ATD) de différentes résines époxydes a montré que le temps de relaxation est plus faible pour les époxydes possédant des ramifications plus flexibles, car des dernières interagissent pour adopter des conformations plus compactes libérant ainsi du volume libre. Le volume libre gouverne la relaxation en permettant une mobilité moléculaire à courte distance. Plus le volume libre est important, plus les réarrangements se feront facilement. Lorsque le volume libre est faible, la relaxation est beaucoup plus lente. Des expériences de vieillissement physique sur des résines DGEBA [151], à différents taux de réticulation, ont permis de montrer que pour des températures de vieillissement inférieures de 5 à 10°C à la température de transition vitreuse, le temps t_e nécessaire pour atteindre l'équilibre structural est mesurable. Ce dernier augmente (i.e. le système évolue plus longtemps) avec la différence de température (entre recuit et vieillissement) ainsi qu'avec la T_g de la résine (i.e avec le taux de réticulation). Cet article montre la validité du principe de superposition temps-vieillessement-température-taux de réticulation pour ce type de résine (les courbes peuvent être superposées et une courbe maîtresse est obtenue par translation des courbes suivant l'axe du temps). Une étude du système DGEBA/TETA [152] a montré que le vieillissement physique augmente la résistance et la déformation à rupture de près de, respectivement, 30 et 50% après 6 mois à température ambiante. Une étude par analyse dynamique mécanique (DMA) a permis de voir l'effet du vieillissement physique sur les propriétés mécaniques [153]. Ainsi, le module vitreux augmente tandis que le pic de l'angle de perte (défini par $\tan \delta = \frac{E''}{E'}$ avec E' le module de conservation et E'' le module de perte) correspondant à la transition β diminue avec le temps pour une résine époxyde recuite à 100 ° C.

3.2.2 Composites : fabrication et propriétés

Les composites à base de nanotubes sont assurément une application des plus prometteuse pour l'exploitation combinée des propriétés des nanotubes. Les applications concernent les matériaux pour l'aéronautique (matériaux légers aux propriétés mécaniques supérieures) et l'automobile (décharge électrostatique), les détecteurs de gaz, les condensateurs, L'ex-

exploitation simultanée de plusieurs des propriétés des nanotubes (mécaniques, électriques, thermiques) ainsi que l'utilisation de faible quantité pour un effet notable sont les principaux avantages de l'introduction de nanotubes dans une matrice (principalement polymère). Néanmoins, de nombreux problèmes doivent être surmontés avant la fabrication et l'obtention de résultats satisfaisants. Le choix d'un mode de synthèse permettant d'obtenir des nanotubes de diamètre uniforme et de longueur maximale, et de pureté suffisante. Le type de nanotubes utilisés (multifeuillets ou monofeuillets) a fait l'objet de réflexions dans la littérature. Les monofeuillets sont privilégiés par leurs propriétés supérieures et leur dimension réduite mais leur organisation en faisceau pose le problème de l'homogénéité et de l'interface. Les multifeuillets sont individuels et leur rigidité est supérieure mais la faible interaction entre feuillets pourrait permettre le glissement des feuillets entre eux et le déboîtement. Les nanotubes, produits par les modes de production standards, se présentent généralement sous la forme (hormis les nouvelles méthodes telle que la CVD par injection qui permettent d'obtenir des nanotubes alignés)

- à l'échelle locale, d'un enchevêtrements de tubes (MWNTs) ou de faisceaux de tubes (SWNTs),
- à l'échelle macroscopique, des agrégats de taille variable.

Leur utilisation dans cette forme ne permet pas d'obtenir un mélange homogène. Une phase préalable de traitement de dispersion est nécessaire. Différentes méthodes sont proposées dans la littérature, chacune présentant ses avantages et ses inconvénients. On peut classer ces méthodes suivant trois types : chimiques, physiques et mécaniques.

L'interface nanotubes/matrice est un élément essentiel pour le transfert des contraintes et donc pour le renforcement mécanique. La fonctionnalisation des nanotubes (i.e. le greffage de groupe fonctionnels sur leur surface) est un moyen intéressant d'améliorer l'interface, et donc le renforcement, si la modification de surface n'affecte pas de façon sensible les propriétés intrinsèques des nanotubes. Des simulations par dynamique moléculaire [154] montrent que c'est le cas si moins de 1% des atomes de carbone sont impliqués dans ces liaisons.

Le taux de chargement en nanotubes est limité par le diamètre réduit, le rapport d'aspect élevé. Les nanotubes forment un réseau interconnecté à très faible fraction volumique.

Purification des nanotubes

Les échantillons de nanotubes contiennent toujours des impuretés telles que les particules catalytiques, les oignons de carbone (un empilement concentrique de capsules polyhédrales), du carbone amorphe. Plusieurs méthodes existent mais les principes généraux sont les mêmes. Pour éliminer les particules catalytiques (Fe, Ni ou Co ...), un traitement à l'acide

3.2. COMPOSITES À MATRICE ÉPOXYDE CHARGÉE PAR DES NANOTUBES DE CARBONE

(HNO_3 ou HCl) avec agitation et chauffage est utilisé. L'oxydation par traitement thermique à l'air permet d'éliminer les espèces carbonées mais le rendement peut être très faible. L'efficacité espérée de cette technique est basée sur l'hypothèse que les nanotubes sont l'espèce la moins sensible à l'oxydation et que les autres seront donc éliminées les premières. Le choix de la température et de la durée d'oxydation est donc cruciale. Cette température est fonction du mode de synthèse des nanotubes à purifier [155]. Plus le degré de graphitisation des nanotubes est élevé (avec des méthodes de synthèse énergétique, ablation laser (AL) ou arc électrique (AE)), plus la température utilisable est élevée.

Une méthode en plusieurs étapes a été proposée pour la purification des MWNTs CVD [156]. Elle consiste en

- l'ultra-sonication et un traitement thermique dans l'eau pour disperser les nanotubes
- bromination (plongés dans Br_2 à $90^\circ C$ pendant 3h)
- oxydation par traitement thermique à l'air ($520^\circ C$ pendant 45min)
- traitement acide (HCl à 5 mol/l)

La bromination crée des composés d'intercalation dans les espèces carbonées présentant un nombre important de défauts, dans ce cas le carbone amorphe et les oignons. Les espèces intercalées sont plus sensibles à l'oxydation du fait des dommages causés par la bromination. Ces espèces sont alors éliminées lors du traitement thermique d'oxydation. Les résultats annoncés sont : des MWNTs purs à 94% et un rendement entre 30 et 50% en fonction du temps d'oxydation.

Généralement, les traitements thermique et à base d'acide ont un effet destructeur. Pourtant, une méthode de purification non destructive basée sur ces deux traitements a été proposée [155]. C'est une méthode en trois étapes

- 1^{er} traitement acide (HNO_3 à 3M, agitation pendant 24h à $60^\circ C$)
- 2^{ème} traitement acide (HCl à 5M, agitation pendant 6h à $120^\circ C$)
- oxydation par traitement thermique à l'air à $510^\circ C$

La pureté (mesurée par analyse thermogravimétrique (ATG)) annoncée pour ces MWNTs est de plus de 96% en masse.

Une tentative de purification et de tri par taille en utilisant la microfiltration avec plusieurs tailles de filtre et le flux d'une solution de MWNTs/SDS 1% massique [157] a été proposée. Le tri par taille est relativement bon mais la purification n'est pas obtenue car les particules catalytiques sont toujours présentes.

Dispersion des nanotubes

Les méthodes de dispersion sont bien documentées. On peut les classer en trois catégories.

Les méthodes physiques. La plus simple consiste à appliquer des ultra-sons ou l'agitation magnétique à un mélange nanotubes/solvant durant plusieurs jours. L'utilisation d'ultra-sons de forte puissance a un effet destructeur, crée des défauts sur la surface des nanotubes et réduit leur longueur [158]. Le choix du solvant est important, ainsi une liste des solubilités des monofeuillets obtenues avec différents solvants a été publiée [159]. Les solubilités sont calculées à partir d'une référence : l'absorbance du mélange SWNTs/1,2-dichlorobenzène à 500 nm à différentes concentrations. Il apparaît que les solvants traditionnellement utilisés (éthanol, acétone) ont une solubilité inférieure à 1mg.L^{-1} .

Le solvant peut aussi être remplacé par un tensio-actif (notamment le SDS [16, 160]) dans l'eau. Lorsque la concentration en SDS est adéquate, les molécules amphiphiles s'adsorbent sur la surface des tubes (partie hydrophobe vers le tube, partie hydrophile vers l'eau) et les séparent par répulsion stérique. Une concentration un peu supérieure à la CMC (concentration micellaire critique) est préconisée [160] afin que la totalité des tubes soit adsorbée. En dessous de la CMC, il n'y a pas suffisamment de molécules pour séparer les tubes et il subsiste donc des agrégats de nanotubes. Pour les concentrations bien supérieures à la CMC, il se forme des micelles dont la taille est supérieure à la distance inter-tube et ne peuvent donc séparer les tubes. La pression osmotique créée par ces micelles autour des nanotubes conduit de nouveau à la formation d'agrégats de nanotubes. Les suspensions nanotubes/SDS sont stables sur plusieurs semaines (i.e pas de sédimentation) mais la difficulté provient de la suppression complète du SDS. Une méthode consistant à envelopper des SWNTs par un polymère (PVP, polyvinyl pyrrolidone) a été démontrée [161], elle permet d'obtenir des monofeuillets individuels et elle est réversible.

Les méthodes chimiques consistent en un traitement acide qui réduit la longueur des tubes et facilite leur dispersion. Ce traitement acide peut aussi avoir pour conséquence le greffage de groupes fonctionnels (notamment le traitement par HCl) qui contribuent à la séparation des tubes.

Les méthodes mécaniques consiste en un tamisage ou un broyage des échantillons [142, 143, 162] visant à réduire la taille des agrégats et à l'obtention d'une poudre fine. Ces traitements réduisent de façon importante la longueur des nanotubes mais permettent d'augmenter la surface spécifique et donc l'utilisation comme adsorbant.

Fonctionnalisation

La détection du type de groupe fonctionnel greffé ainsi que le taux de greffage ont une importance cruciale. Le greffage doit être suffisant pour créer une bonne interface mais sans réduire de façon sensible les propriétés mécaniques. Le groupe acide carboxylique est le plus souvent présent sur la surface des monofeuillets purifiés par un traitement à

3.2. COMPOSITES À MATRICE ÉPOXYDE CHARGÉE PAR DES NANOTUBES DE CARBONE

base d'acide, ainsi la mesure du taux de greffage a été faite par titration [163], les résultats sont un taux de $COOH$ entre 1 et 2% molaire, et un taux de groupe acide entre 1 et 3% molaire. Le taux de greffage de SWNTs fonctionnalisés par octadécylamine a été évalué par spectroscopie IR [164].

3.2.3 Renforcement d'une matrice polymère par les nanotubes

Loi des mélanges en mécanique (LDM)

Il est possible de modifier les propriétés (notamment mécaniques) d'un matériau en le mélangeant en certaines proportions à un matériau possédant de meilleurs propriétés. Ainsi, dans le cas des composites, on utilise souvent des fibres (verre, carbone, SiC) pour renforcer une matrice (polymère, céramique ou métallique). La loi des mélange permet de prédire les propriétés de ces composites.

Les hypothèses sont

- une interface (adhésion) parfaite entre matrice et renforts,
- les volumes restent constants
- les matériaux sont purement élastiques
- les fibres sont uniformes, continues et orientées suivant l'axe de sollicitation

Il s'agit du modèle parallèle. La déformation totale du composite ϵ , celle de la matrice ϵ_m et celle des fibres ϵ_f sont toutes égales car l'adhésion fibres/matrice est supposée parfaite. Les forces s'ajoutent. (F représente la force, S la section, σ la contrainte, E le module de Young, les indices f et m sont utilisés respectivement pour les fibres et la matrice).

$$F = F_m + F_f$$

$$\text{les matériaux sont élastiques} \Rightarrow \sigma = E_c \epsilon = \frac{F}{S}$$

$$\Rightarrow E_c S \epsilon = E_f S_f \epsilon_f + E_m S_m \epsilon_m$$

$$\text{les déformations sont toutes égales} \Rightarrow E_c = E_f \frac{S_f}{S} + E_m \frac{S_m}{S}$$

$$\text{les fibres sont continues} \Rightarrow E_c = E_f \chi_f + E_m \chi_m$$

La loi des mélanges pour un composite, avec des renforts discontinus orientés aléatoirement, de fraction volumique en nanotubes (de module E_{NT}) χ_{NT} et de fraction volumique en matrice (de module E_m) χ_m donne pour le module du composite E_c

$$E_c = \kappa \chi_{NT} E_{NT} + \chi_m E_m$$

CHAPITRE 3. NANOTUBES ENCHEVÊTRÉS DANS UNE MATRICE ÉPOXYDE

κ est un coefficient de correction permettant de prendre en compte l'aspect aléatoire de l'orientation des renforts dans la matrice ($\kappa = 1/5$ dans le cas aléatoire).

Des recherches intensives concernant le renforcement d'une matrice polymère (notamment époxyde) par des nanotubes ont été menées par plusieurs équipes dans le monde. Il s'agit généralement de nanotubes monofeuillets ou multifeuillets orientés aléatoirement dans la matrice. Le module de Young devrait pouvoir être prédit par la loi des mélanges. Néanmoins, la plupart des résultats trouvés sont loin des prédictions théoriques. Les origines possibles de cette anomalie sont multiples

- une mauvaise dispersion des nanotubes dans la matrice
- une interface nanotubes/matrice faible (pas de liaison chimique, uniquement van der Waals)
- le caractère onduleux des nanotubes qui présentent de nombreux replis [165]
- les nanotubes ont les mêmes dimensions que les chaînes polymères et affectent leur mobilité à leur voisinage (interphase) [166]

Il est important de déterminer l'effet réel de l'introduction de nanotubes dans une matrice organique. Il peut s'agir d'un renforcement réel de la matrice ou bien d'une augmentation de la température de transition vitreuse. Dans ce dernier cas, il ne s'agit pas d'un renforcement effectif mais d'une modification des propriétés mécaniques en température dont l'origine est moléculaire. La méthode de dispersion et en particulier le solvant utilisé peut avoir une influence sur la T_g mesurée. Ainsi, dans [167], les composites SWNTs/époxyde fabriqués en utilisant un solvant ou un tensio-actif ont une T_g inférieure à celle de la résine seule. L'ajout de 0.5% en masse de SWNTs, sans recours ni au solvant ni au tensio-actif, augmente la T_g de la résine de 7°C (de 97 à 104°C).

Une étude par ATD (analyse thermique différentielle) [168] indique que l'introduction de nanotubes monofeuillets dans une résine époxyde DGEBA/DETA diminue la température du pic endothermique (de 93.8 à 89.8°C avec 5% en masse de nanotubes) du mélange et son intensité (le pic de réaction endothermique est moins intense et décalé vers les faibles températures, ce qui est le signe d'une meilleure réticulation) et augmente la dégradation thermique en-dessous de 360°C. L'introduction de nanotubes a donc un effet accélérateur sur la réticulation que les auteurs expliquent par la conductivité thermique élevée des nanotubes et la séparation des tubes d'un faisceau par intercalation de la résine entre les tubes. Il est à noter que l'ATD n'est pas la meilleure méthode pour la mesure de T_g qui est approximée par la température du pic endothermique. Cette même étude montre que les nanotubes subissent une déformation de 20% en raison du retrait de l'époxyde. (Les facteurs d'augmentation de la rigidité des chaînes moléculaires, ou de blocage de leur mouvement de rotation, sont une source d'augmentation de la T_g . La T_g augmente avec la masse moléculaire donc avec le degré de réticulation).

L'ajout de nanotubes multifeuillets CVD dans une époxyde DGEBA/polyéthéramine aug-

3.2. COMPOSITES À MATRICE ÉPOXYDE CHARGÉE PAR DES NANOTUBES DE CARBONE

mente la T_g de 64 à 80°C avec 0.75% en masse de nanotubes [169] (un peu plus avec des nanotubes fonctionnalisés), ce résultat est obtenu par DMA et confirmé par ATD. On note que la T_g est une fonction linéaire de la fraction massique uniquement dans le cas des nanotubes fonctionnalisés. Ces résultats sont expliqués par l'effet de réduction de mobilité provoquée par les nanotubes.

Ces deux études peuvent paraître contradictoires néanmoins il est important de noter que les nanotubes utilisés sont de nature différente et sont obtenus par des méthodes de synthèse distinctes (SWNT Carbolex (AE) 1-2 nm (faisceaux 10 nm), qqs microns de long et MWNT CVD 15 nm et 50 microns de long). Dans les deux expériences, aucun solvant n'est utilisé, on peut donc éliminer cette cause de modification anormale de T_g . Outre leur grande réactivité de surface due à la présence de défauts, les MWNTs CVD sont beaucoup plus longs que les SWNTs qui ne font que quelques microns de long (plusieurs dizaines pour les MWNTs), La longueur des tubes jouent sûrement un rôle important dans le blocage du mouvement des chaînes polymères et pourrait expliquer les effets opposés de l'introduction de SWNTs ou de MWNTs sur la T_g d'une matrice polymère.

Le renforcement d'une matrice époxyde par les nanotubes a fait l'objet de nombreux travaux [169, 170, 167, 171, 172, 173], 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.

CHAPITRE 3. NANOTUBES ENCHEVÊTRÉS DANS UNE MATRICE ÉPOXYDE

matériau	Type de NTs diamètre, longueur (moyenne)	Temperature (° C)	Module prédit par LDM (GPa)		référence
			Module (MPa)	(on impose $\kappa = 1/5$, $\rho_{MWNT} = 1.8g/cm^3$, $\rho_{SWNT} = 1.3g/cm^3$)	
époxyde	MWNTs CVD 15 nm, 50 μm	60 °C	1605		[169]
époxyde + 0.5% MWNTs			2506	1810	
époxyde + 0.75% MWNTs			2919	1760	
époxyde	DWNTs CVD 2.8 nm	ambiante	3285		[170]
époxyde + 0.1% DWNTs			3352	650	
époxyde + 0.1% DWNTs <i>NH₂</i>			3503	2075	
époxyde + 1% DWNTs <i>NH₂</i>			3513	2171	
époxyde	SWNTs HiPco 1-1.4 nm 100's nm-qqs μm	ambiante	2026		[173]
époxyde + 1% SWNTs			2123	73	
époxyde + 1% SWNTs-R- <i>NH₂</i>			2650	415	
époxyde + 4% SWNTs-R- <i>NH₂</i>			3400	902	
époxyde	SWNTs 2 nm	ambiante	1491		[167]
époxyde + 0.5% SWNTs			1979	652	
époxyde + 0.5% SWNTs (dispersés par US+acétone)			2249	1008	
époxyde	SWNTs HiPCO diamètre faisceau 60-130 nm	30°C	2553		[172]
époxyde + 25.1% SWNTs			7325	129	
époxyde + 28.5% SWNTs			8031	129	
époxyde + 31.5% SWNTs			8673	129	
époxyde	MWNTs CVD 20 nm, 10 – 50 μm	ambiante	296		[171]
époxyde + 0.5% vol MWNTs			380	86	
époxyde + 2% vol MWNTs			658	92	

TAB. 3.1: Quelques résultats de la littérature concernant le renforcement de matrice époxyde

3.2.4 Percolation

Nous allons présenter ici un exposé sommaire de la théorie de la percolation. Pour plus de détails, on renvoie le lecteur au livre de référence sur le sujet, celui de Stauffer et al. [174]. Lorsque l'on mélange deux matériaux 1 et 2 avec un fort contraste d'une propriété R (par exemple, la conductivité électrique ou thermique, la perméabilité, ...) (typiquement $\frac{R_1}{R_2} > 10^6$) en proportion volumique $P_1 = P$ et $P_2 = 1 - P$, il existe une proportion critique notée P_c (et appelée seuil de percolation) pour laquelle une transition apparaît. Le mélange passe brutalement d'un comportement correspondant à celui du matériau 2 à celui du matériau 1. Il s'agit d'une transition de phase qui se produit sur un domaine restreint de P ($\frac{\Delta P}{P_c} \approx 20\%$) et qui correspond, du point de vue mathématique, à une discontinuité (car la propriété R diverge à P_c) et à un comportement non-linéaire autour de cette singularité. Les comportements à droite et à gauche de ce point sont très différents et ne peuvent être représentés par une seule relation. Le terme percolation fait référence au percolateur (du latin "percolare" signifiant filtrer) car à P_c , il se forme un chemin de propriété R_1 traversant l'échantillon de part en part, tout comme l'eau portée à ébullition qui traverse la mouture de café lorsque la densité de ce dernier est suffisamment faible (l'eau doit pouvoir passer entre les grains de café moulu, si la pression appliquée au café moulu est trop grande, sa densité est trop grande, l'eau ne passe plus). La percolation permet de traiter le transport d'un fluide (eau, gaz, électricité, information, ...) à travers un milieu inhomogène (poreux, conducteur inhomogène, réseau internet, ...) et peut donc s'appliquer dans différents domaines (transport dans les milieux poreux, conductivité de matériaux hétérogènes, feu de forêt, modèles économiques [175]). Du point de vue historique, le concept de percolation a été introduit en 1957 par Broadbent et Hammersley [176] pour modéliser le transport d'un fluide dans un labyrinthe formé de passages ouverts ou fermés. Le terme de percolation est alors introduit et la percolation est définie comme le modèle dual de celui de la diffusion. On s'intéresse ici à la percolation électrique, la propriété considérée est donc la conductivité électrique.

Dans les matériaux hétérogènes, mélanges d'isolant et de conducteur (par exemple des charges conductrices orientées aléatoirement dans une matrice isolante), la transition isolant-conducteur est souvent due à un phénomène de percolation. Cette dernière se produit lorsque la fraction volumique de charges atteint un seuil critique, le seuil de percolation noté P_c . Un modèle physique, appelé modèle de percolation a été introduit pour décrire cette transition [177]. Dans ce modèle, les propriétés physiques du matériau tel que la conductance σ , la constante diélectrique ϵ' (capacité à stocker l'énergie) et la tangente de perte $\tan \delta$ (capacité à dissiper l'énergie) obéissent généralement à une loi de puissance de la différence entre la fraction volumique de charges conductrices et le seuil de percolation.

$$(3.1) \quad \sigma \propto (P - P_c)^t$$

$$(3.2) \quad \epsilon \propto (P_c - P)^{-s}$$

Les paramètres diélectriques divergent quand la fraction volumique approche le seuil de percolation. L'effet d'une faible tension alternative sur les échantillons proche du seuil de percolation a été rapporté [178, 179, 180]. Il a été observé que la conductivité, la constante diélectrique et l'angle de perte suivent une loi de puissance de la fréquence ω .

$$(3.3) \quad \sigma(\omega, P_c) \propto \omega^x$$

$$(3.4) \quad \epsilon(\omega, P_c) \propto \omega^{-y}$$

avec

$$(3.5) \quad x + y = 1$$

Les exposants critiques x et y peuvent être utilisés pour relier la dépendance en fréquence de la conductivité et de la permittivité à l'un des principaux mécanismes. Les exposants pour chaque effet ont été rapportés [178].

– polarisation entre agrégats

$$x \approx 0,72 \quad x = \frac{t}{t+s}$$

$$y \approx 0,28 \quad y = \frac{s}{t+s}$$

– diffusion anormale à l'intérieur de chaque agrégat

$$x \approx 0,58$$

$$y \approx 0,42$$

Les pertes diélectriques d'un matériau isolant sont toujours associées au mouvement des porteurs de charge. Dans le domaine de fréquence en-dessous de 1 GHz, le processus principal expliquant la dissipation d'énergie sont les pertes de la conductivité en courant continu, dont l'origine provient des porteurs de charges et d'ions et du processus de relaxation dipolaire par saut d'ions [179]. Si la quantité d'impuretés ioniques est significative alors un maximum de la tangente de perte sera observé, là où le maximum de saut de charges a lieu. Si les pertes diélectriques sont causées uniquement par la conductivité en courant continu, la tangente de perte diminuera de façon monotone quand la fréquence augmentera.

Pour un composite avec des chemins conducteurs dans une matrice isolante ($P < P_c$), il a été observé que la tangente de perte était répartie sur plusieurs décades sans présenter de maximum évident. Pour des concentrations plus élevées de la phase conductrice, la tangente de perte varie comme $1/\omega$.

3.2. COMPOSITES À MATRICE ÉPOXYDE CHARGÉE PAR DES NANOTUBES DE CARBONE

Pour les composites avec de faibles fractions volumique ($P < P_c$), il n'existe pas d'agrégats percolants et la matrice diélectrique contrôle les pertes. Il est prévu, dans ce cas, que la tangente de perte soit indépendante de la fréquence tant que celle-ci est loin du domaine de relaxation par saut de charges.

Pour $P \approx P_c$ les deux réponses peuvent être observées : à faible fréquence, la tangente de perte varie en $1/\omega$, tandis qu'à haute fréquence, la tangente de perte est indépendante de la fréquence ou présente un maximum de la relaxation par saut de charges.

Pour résumer, le modèle de percolation prédit que pour un composite,

- Pour une faible concentration de charges conductrices, un comportement isolant.
- Près du seuil de percolation,
 - la tangente de perte présente une transition entre évolution indépendante de la fréquence ou relaxation par saut de charges (comportement isolant) et un comportement en $1/\omega$ (comportement conducteur).
 - La constante diélectrique et la tangente de perte présentent toutes deux, près du seuil, un comportement divergent en fonction de la fraction volumique de charges conductrices.

3.2.5 Transition isolant-conducteur dans les polymères chargés de nanotubes

L'étude des propriétés électriques de composites à matrice polymère chargée par des nanotubes a fait l'objet de nombreuses publications. Plusieurs revues de l'état de l'art [181, 182, 183] existent sur ce sujet. L'introduction de nanotubes dans une matrice polymère conduit à une transition isolant-conducteur lorsque la quantité de nanotubes ajoutée est suffisante pour former un réseau interconnecté de nanotubes. La fraction à laquelle cette transition apparaît est appelée abusivement seuil de percolation. En effet, ce seuil doit caractériser une transition isolant-conducteur très marquée et dont l'origine est purement statistique (l'orientation des tubes dans la matrice). L'implication des forces de van der Waals dans l'arrangement des nanotubes excluent cet aspect statistique et explique d'après certains auteurs [184] que l'exposant critique de la loi de puissance reliant la conductivité à la fraction volumique soit différent de l'exposant universel (soit 1.8). Dans une publication récente [185], l'effet de la température et du durcisseur sur le niveau d'agrégation et donc sur la formation du réseau percolant est observé. Lors du mélange des nanotubes avec la résine, il apparaît que le niveau d'agrégation augmente avec la température. L'augmentation de la résistance ionique du mélange par l'ajout du durcisseur (qui possède une conductivité ionique supérieure à celle de la résine) a pour effet de favoriser l'agrégation. Le mélange par agitation contribue aussi à l'agrégation et l'agrégation permet la formation du réseau percolant. Dans le tableau 3.2 sont rassemblés quelques résultats de la littérature sur les composites à base de nanotubes. On observe que la maîtrise des méthodes de dispersion a conduit à une diminution du seuil de percolation rapporté par les auteurs avec les années de recherche. Ainsi, dernièrement, un

CHAPITRE 3. NANOTUBES ENCHEVÊTRÉS DANS UNE MATRICE ÉPOXYDE

seuil de 0.0021% en masse de nanotubes est rapporté par Martin et al [185] pour des composites à matrice époxyde. Pour les composites basé sur une matrice polymère autre que l'époxyde (PMMA,PP,PS,PC,PVA,P3OT,PmPV), les seuils de percolation rapportés sont généralement plus élevés (typiquement $> 0.33\%vol$).

auteurs (année)	polymère/nanotubes épaisseur des échantillons	caractéristiques des nanotubes	seuil de percolation p_c (% m fraction massique, % vol fraction volumique) exposant critique t
Song et al. (2005) [186]	epoxy/MWNT 1mm	MWNTs CVD $D = 20nm$ $L = 10 - 50\mu m$	$p_c < 0.5\%m$
Martin et al. (2005) [187]	epoxy/MWNT 1mm	MWNTs CVD injection $D = 50nm$ $L = 43 \pm 3\mu m$	$0.005 < p_c < 0.01\%m$
Martin et al. (2004) [185]	epoxy/MWNT 1mm	MWNTs CVD injection $D = 50nm$ $10 \pm 1 \leq L \leq 43 \pm 3\mu m$	$0.0021 \leq p_c \leq 0.0039\%m$ ($L = 10\mu m$) ($L = 43\mu m$)
Kim et al. (2003) [188]	epoxy/SWNT 0.4mm	SWNTs arc électrique $D = 1 - 1.2nm$ $L = 2 - 20\mu m$	$p_c = 0.074\%m$ $t = 1.3 \pm 0.2$
Sandler et al. (2003) [184]	epoxy/MWNT 1mm	MWNTs CVD injection $D = 50nm$ $L = 17 \pm 3\mu m$	$p_c = 0.0025\%m$ $t = 1.2$
Sandler et al. (1999) [189]	epoxy/SWNT 5mm	MWNTs CVD $D_{ext} = 10nm$ $D_{in} = 5nm$ $L = qqs \mu m$	$p_c = 0.0225 - 0.04\%m$
Park et al. (2005) [190]	PMMA/MWNT 150 μm	MWNTs CVD	$p_c < 1\%m$
Chauvet et al. (2004) [191, 192, 193]	PMMA/SWNT 10 μm	SWNTs arc électrique $D = 1.3 - 1.5nm$	$p_c \simeq 0.33 \pm 0.03\%vol$ $t = 2.1 \pm 0.1$
Kharchenko et al. (2004) [194]	PP/MWNT	MWNTs CVD $D/L \simeq 1000$ (300-400 après mélange)	$0.0025 < p_c < 0.01\%vol$
Seo et al. (2004) [195]	PP/MWNT	MWNTs CVD $D = 10 - 20nm$ $L = 10 - 50\mu m$	$1 < p_c < 2\%m$
Andrews et al. (2002) [196]	PP/MWNT PS/MWNT	MWNTs CVD $20 < D < 30nm$ $20 < L < 100\mu m$	$p_c(PP/MWNT) = 0.5\%vol$ $p_c(PS/MWNT) = 0.25\%vol$

Zhang et al. (2005) [197]	PS/MWNT 10 – 20 μm	MWNTs $D = 10's\ nm$	$p_c \leq 4\%m$ (polymérisation in-situ) $p_c \leq 9\%m$ (mélange en solution)
Dufresne et al. (2002) [198]	PS/MWNT 0.8mm	MWNTs CVD $D = 30 - 50nm$	$p_c \leq 3\%m$
Barraza et al. (2002) [199]	PS/SWNT	SWNTs arc électrique	$p_c \leq 8.5\%m$
Safadi et al. (2002) [200]	PS/MWNT 0.4mm	MWNTs CVD $D = 30nm$ $L = 50 - 55\mu m$	$p_c \leq 2.5\%vol$
Pötshke et al. (2004) [201, 202, 203]	PC/MWNT 0.35mm	MWNTs CVD $D \simeq 12nm$ $L > 10\mu m$	$1 < p_c < 1.5\%m$ $p_c = 0.99\%m$
Pötshke et al. (2003) [204]	PC/MWNT 0.35mm	MWNTs CVD $D = 10 - 15nm$ $L = 1 - 10\mu m$	$p_c = 1.44 \pm 0.05\%m$ $t = 2.1 \pm 0.1$
Grunlan et al. (2004) [205]	PVA/SWNT 125 \pm 5 μm	SWNTs HiPco $D = 1.2nm$	$p_c \simeq 0.04\%m$
Shaffer et al. (1999) [206]	PVA/MWNT 44 – 53 μm	MWNTs CVD $L \simeq 1.1\mu m$	$5 < p_c < 10\%m$
Kymakis et al. (2002) [207]	P3OT/SWNT 100nm	SWNTs arc électrique $D = 1.4nm$	$p_c = 11\%m$
Coleman et al. (1998) [208]	PmPV/CNT 100's nm – 100's μm	CNTs	$p_c \leq 8.4\%m$

TAB. 3.2: Résultats expérimentaux issus de la littérature

3.3 Partie expérimentale

3.3.1 Matériaux

Matrice

La matrice de polymère époxyde a été préparée en mélangeant de la résine époxyde (Bisphénol-A épichlorhydrine) avec un durcisseur aromatique (triéthylènetétramine) (15

CHAPITRE 3. NANOTUBES ENCHEVÊTRÉS DANS UNE MATRICE ÉPOXYDE

parts de résine pour 2 parts de durcisseur, en volume). La résine époxyde contient plusieurs groupes époxydes qui servent de points d'ancrage quand celle-ci réagit avec le durcisseur pour former de longues chaînes. Le durcisseur a un impact sur la structure et le taux d'ancrage et par là même sur les mouvements moléculaires. Le durcisseur vieilli utilisé dans ce travail a permis de produire une matrice époxyde caoutchoutique. En utilisant un durcisseur normal, on obtient une résine rigide et fragile.

Nanotubes multifeuillets MWNTs

Synthèse Les nanotubes utilisés dans ce travail ont été produits par (CVD) décomposition thermique d'hydrocarbures. Le benzène est utilisé comme source de carbone, le thiophène pour favoriser la croissance, le ferrocène comme catalyseur et l'hydrogène comme gaz porteur. La proportion relative des différents réactifs dans la chambre de réaction est contrôlée en ajustant le débit du gaz porteur. En contrôlant le temps de réaction et les proportions relatives du benzène, du thiophène et du ferrocène, des nanotubes de carbone et des nanofibres de différents diamètres et structure peuvent être obtenus. Les détails du système de CVD utilisé ont été publiés[209].

Morphologie des nanotubes Des observations au MET ont été effectuées (JEOL JEM 1200EX, tension d'accélération 120kV) pour examiner la morphologie des produits de la CVD. Les nanotubes sont de type multiparois avec des diamètres compris entre 15 et 400 nm, le diamètre moyen étant 100 nm, et la longueur moyenne d'une centaine de microns (figure 3.2). La distribution des diamètres est présentée sur la figure 3.3.

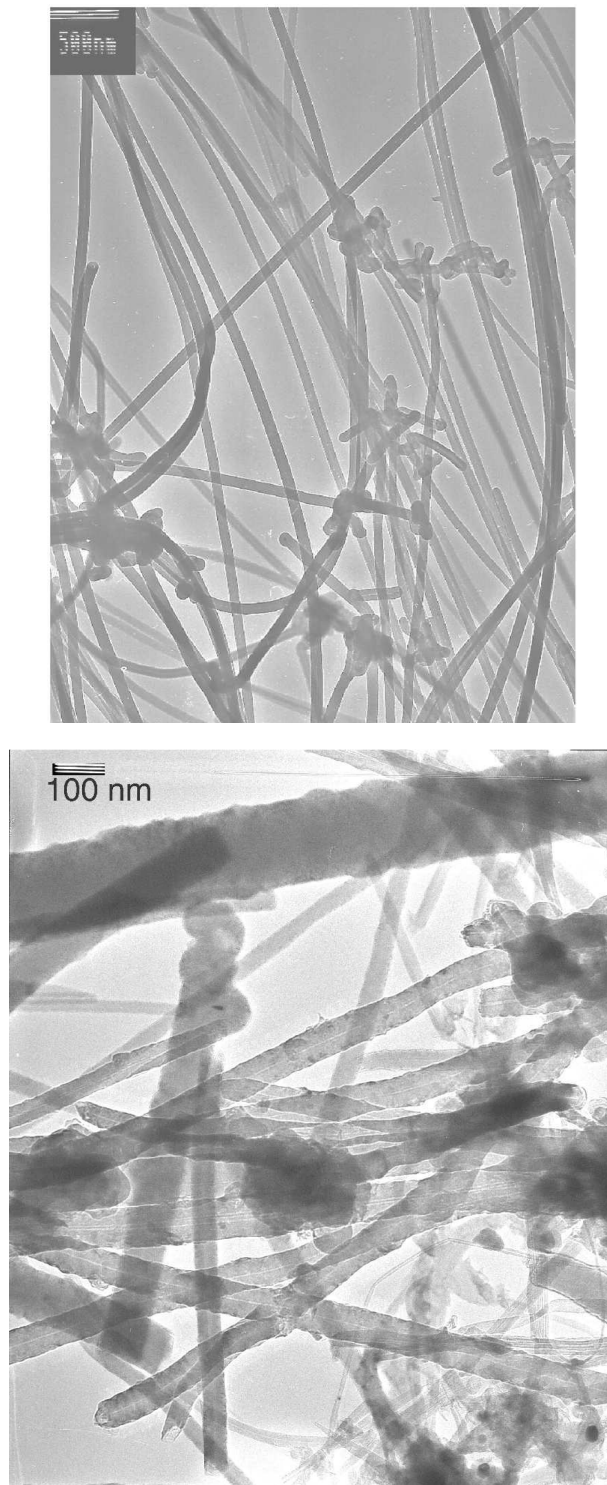


FIG. 3.2 – Micrographies électroniques en transmission des nanotubes de carbone seuls et avant traitement

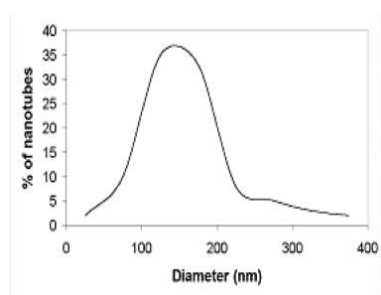


FIG. 3.3 – Distribution en diamètre des nanotubes

Les observations au MEB-FEG (LEO1530, faible tension 3-5kV) ont permis d'avoir une vue d'ensemble de l'arrangement des nanotubes. Ils sont très enchevêtrés et orientés de manière aléatoire. Des impuretés telles que des particules catalytiques de fer, du carbone amorphe et des oignons sont présents dans l'échantillon. Les traitements appliqués aux nanotubes ont un effet néfaste puisqu'ils diminuent le rapport d'aspect des nanotubes. Les nanotubes ainsi traités ont respectivement une longueur moyenne de 100, 10 et 1 μm . (Figure 3.5).

Spectroscopie Raman La spectroscopie Raman est une technique de caractérisation de "routine" des nanotubes de carbone car elle permet de sonder très rapidement plusieurs zones assez larges (quelques μms) et ainsi d'évaluer l'homogénéité d'un échantillon. Des spectres Raman ont été enregistrés avec un spectromètre DILOR LABRAM multi-canal avec microscope confocal en mode retrodiffusé et utilisant un laser Ar^+ (514,5 nm, 5mW, résolution 1 cm^{-1}). Le faisceau laser incident a été focalisé sur la surface de l'échantillon avec un objectif $\times 100$ formant ainsi une tache d'approximativement 2 microns de diamètre. Le spectre Raman, obtenu dans le domaine $1000\text{-}2000 \text{ cm}^{-1}$, présente une bande à 1588 cm^{-1} (bande G) et une bande à 1357 cm^{-1} (bande D) (figure 3.4). La bande D est large et son intensité est de moitié plus faible que celle de la bande G, ce qui est typique d'un spectre Raman de multiparois. La largeur de la bande G est liée à la distribution en taille des nanotubes tandis que l'intensité de la bande D décroît avec le degré de graphitisation des tubes. Le rapport des intensités de ces deux bandes a été pris comme une mesure de la pureté des échantillons [210]. Dans ce travail, la spectroscopie Raman a été principalement utilisée afin de vérifier la nature multitubulaire des nanotubes et l'homogénéité globale de l'échantillon. Aucune différence significative n'a été relevée entre les différents points de mesure Raman.

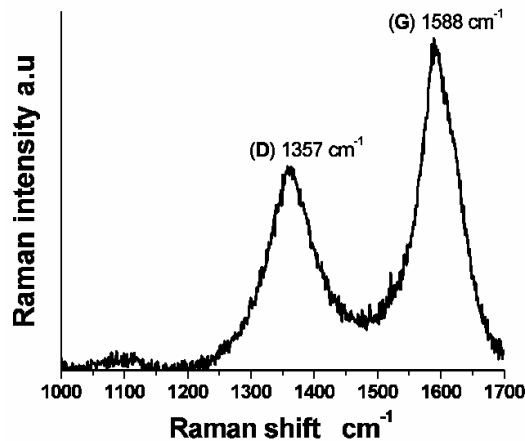


FIG. 3.4 – Spectre Raman des nanotubes

3.3.2 Préparation du composite

Les nanotubes issus de cette synthèse se présentent sous la forme d'agrégats de différentes tailles. Les plus gros sont de taille millimétrique voire centimétrique, ce qui rend difficile leur dispersion dans la matrice. Pour permettre une meilleure homogénéisation du mélange nanotubes/époxyde, la taille de ces agrégats doit être réduite car ils sont trop compacts et ne peuvent être imprégnés ou infiltrés. Une procédure en deux étapes a été suivie. Avant leur introduction dans la matrice, les nanotubes ont été traité suivant trois méthodes :

- Traitement A : les nanotubes ont été dispersés dans le méthanol sous agitation magnétique afin de réduire la taille maximale des agrégats à quelques mm. Ce traitement n'a pas modifié les caractéristiques des nanotubes, c'est le traitement le plus simple, le moins agressif et le plus courant pour la dispersion des nanotubes. Ces nanotubes de type A (i.e ayant subi le traitement A) ont une longueur moyenne de 100 μm .
- Traitement B : les nanotubes ont été tamisés à l'aide d'un tamis métallique (1 mm) par de légères vibrations sans application d'une pression puis dispersés dans le méthanol sous agitation magnétique. La taille maximale des agrégats est de l'ordre du mm. Ce traitement a réduit la longueur moyenne des nanotubes à 10 μm .
- Traitement C : les nanotubes ont été passés à travers un tamis métallique (0,5 mm) avec application d'une pression, puis dispersés dans le méthanol sous agitation magnétique. La taille maximale des agrégats est de l'ordre de 100 μm . Ce traitement a réduit la longueur moyenne des nanotubes à 1 μm .

Après évaporation complète du méthanol, la poudre de nanotubes obtenue a été directement ajoutée au mélange résine/durcisseur. Finalement, le mélange a été injecté dans des moules avec une seringue après homogénéisation manuelle pendant plusieurs minutes. L'échantillon à 4% en masse de nanotubes était très visqueux et son homogénéisation dif-

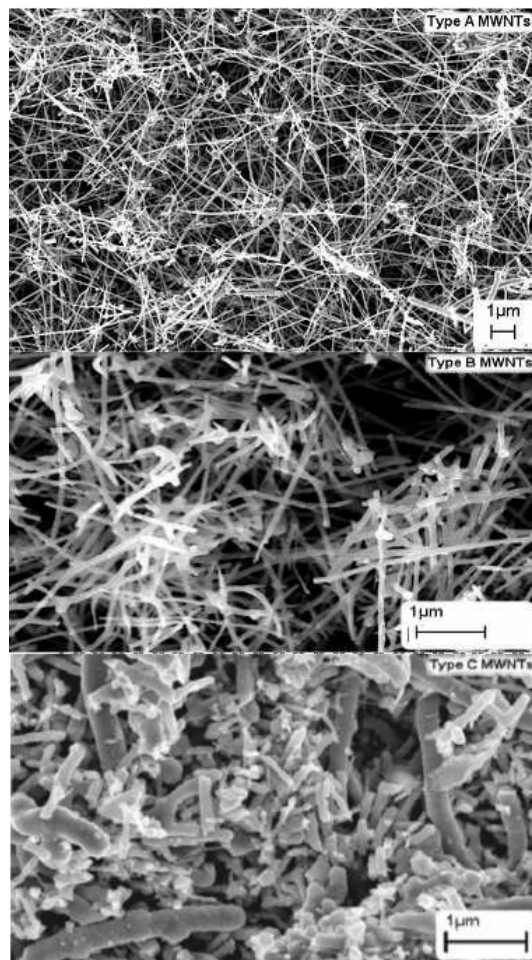


FIG. 3.5 – Micrographies obtenues au MEB/FEG des trois types de nanotubes (A, B et C).

ficile. Les échantillons ont donc été placés entre deux plaques métalliques sous pression afin de réduire la porosité se formant durant le durcissement. Avant d'effectuer les essais mécaniques et les mesures électriques, la surface des échantillons a été polie afin de minimiser l'influence des défauts de surface, principalement les porosités.

Procédure pour les essais de traction et les mesures électriques en courant alternatif

Des essais de traction uniaxiale sur des éprouvettes (figure 3.6) ont été réalisés à 25 °C et à vitesse de déplacement de la traverse constant (1 mm/min (matrice molle), 0.5 mm/min (matrice rigide)) sur une machine électromécanique Instron. La déformation a été mesurée avec un extensomètre de longueur utile $12,5 \pm 2,5$ mm. L'épaisseur des échantillons après polissage est comprise entre 2 et 3 mm.

Les mesures de spectroscopie d'impédance complexe en courant alternatif ont été effectuées

3.4. RÉSULTATS DES ÉTUDES CONCERNANT L'AMÉLIORATION COMBINÉE DES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES ET ÉLECTRIQUES



FIG. 3.6 – Eprouvette de traction

avec un pont d'impédance de type Solartron 1260. Les échantillons sont des disques de diamètre 20 mm et d'épaisseur autour de 2 mm. Une tension sinusoïdale d'amplitude 1 V a été appliquée à l'échantillon et la tension de sortie a été mesurée. L'impédance complexe, Z , a été calculée par l'analyseur. Le modèle d'impédance utilisé pour toutes les mesures est un circuit équivalent à une résistance en parallèle avec une capacité.

3.4 Résultats des études concernant l'amélioration combinée des propriétés mécaniques et électriques

3.4.1 Propriétés mécaniques

Nanocomposites à matrice époxyde caoutchoutique

Pour cette étude, seuls les nanotubes de type A sont utilisés. Les essais de traction ont été menés jusqu'à la limite de déformation de l'extensomètre soit 25% excepté pour les échantillons à 4% en masse pour lesquels la rupture est intervenue avant. Les courbes contrainte-déformation sont présentées sur la figure 3.7.

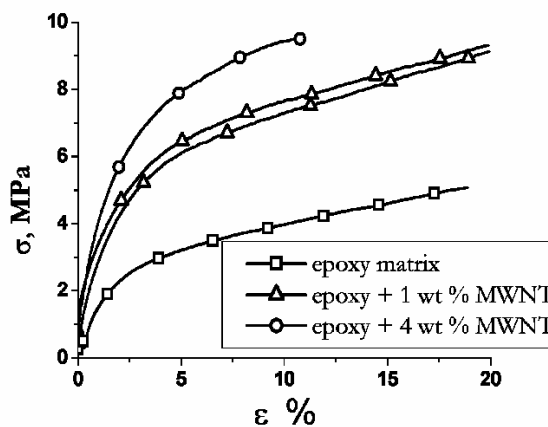


FIG. 3.7 – Courbes contrainte-déformation de la résine molle et des ses composites

CHAPITRE 3. NANOTUBES ENCHEVÊTRÉS DANS UNE MATRICE ÉPOXYDE

La résine obtenue est très ductile. Les niveaux de contrainte maximum atteints ne sont pas ceux d'une résine standard (généralement 30-50MPa). La tendance globale est l'augmentation du niveau de contrainte par l'introduction de nanotubes qui jouent pleinement leur rôle de renforts. Le module d'Young est doublé et quadruplé et la limite élastique multipliée par 3 et 6, pour respectivement 1 et 4% en masse de nanotubes. Les résultats sont bien reproductibles comme le montre la figure 3.7. Les propriétés mécaniques des composites sont données dans le tableau 3.3.

% massique de nanotubes	Module d'Young MPa	limite élastique $\sigma_{0,2\%}$ MPa	$\sigma_{10\%}$ MPa
0	$E_0 = 118$	1	4
1	$236(2 \times E_0)$	3	8
4	$465(3,9 \times E_0)$	6	10

TAB. 3.3 – Module d'Young et contraintes à différents niveaux de déformation (matrice molle).

Pour avoir une meilleure idée de l'effet des nanotubes sur le comportement mécanique des composites, les courbes normalisées contrainte-déformation sont tracées (figure 3.8).

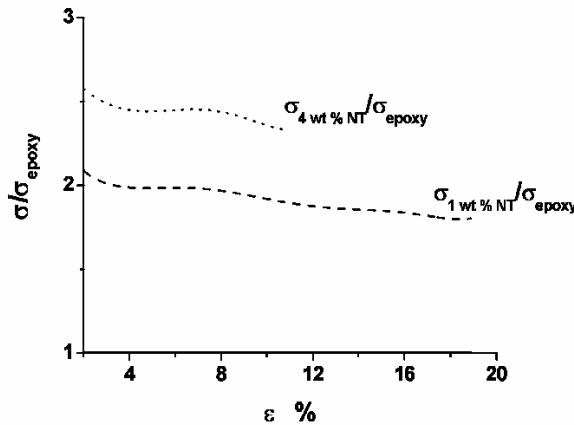


FIG. 3.8 – Courbes contrainte normalisée-déformation des composites à matrice molle

Sur cette figure, la contrainte des composites à différentes fractions massiques de nanotubes est divisée par la contrainte de la résine seule pour le même niveau de déformation. Un coefficient de renforcement quasiment constant peut être observé pour les déformations supérieures à 2%. Le rapport est de 2 pour les composites à 1% en masse et de 2,5 pour les composites à 4% en masse de nanotubes. On en conclut que l'efficacité du renforcement est réduit dans le cas du composite à 4% en masse. Le même phénomène est observé pour le module d'Young. Le module d'Young des composites normalisé par celui de la résine est présenté sur la figure 3.9. Une réduction de la pente apparaît pour le composite à 4%.

3.4. RÉSULTATS DES ÉTUDES CONCERNANT L'AMÉLIORATION COMBINÉE DES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES ET ÉLECTRIQUES

Les observations au microscope optique ont révélé la présence de porosités et d'agrégats de nanotubes (petits pour les composites à 1% et grands pour ceux à 4%). Sur la surface polie des échantillons, il existe des zones de plus forte concentration locale en nanotubes comme indiqué sur la figure 3.10. La distribution des nanotubes est plus homogène pour les composites à 1% en masse (Figure 3.11). Ce qui peut expliquer la rupture prématurée des composites à 4%. Les porosités peuvent aussi être à l'origine de la réduction du renforcement dans le cas des composites à 4% par rapport aux composites à 1%. Les résultats de cette étude suggère qu'il n'est pas utile d'utiliser de fortes concentrations en nanotubes pour améliorer les propriétés mécaniques des composites si les nanotubes sont arrangés aléatoirement.

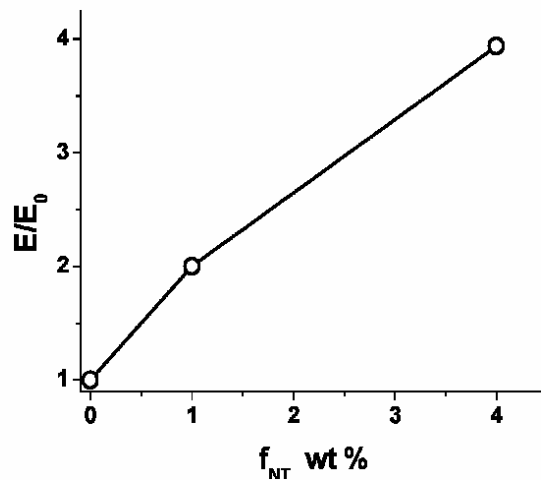


FIG. 3.9 – Module d'Young normalisé des composites à matrice molle

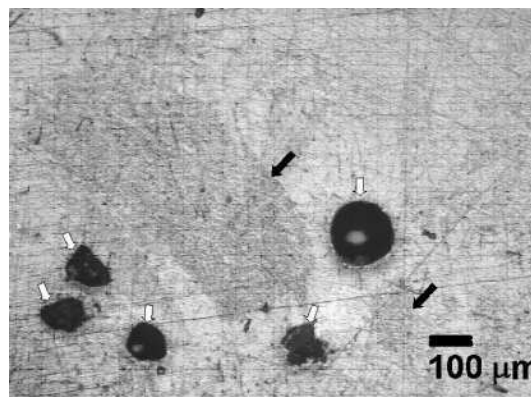


FIG. 3.10 – Micrographie optique de la surface du composite (matrice molle) à 4% en masse de nanotubes.

(Les porosités sont indiquées par des flèches blanches et les zones de forte concentration locale en nanotubes par des flèches noires.)

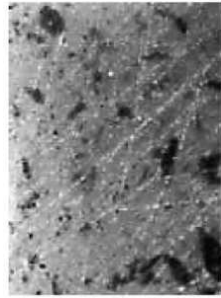


FIG. 3.11 – Micrographie optique en transmission du composite (matrice molle) à 1% en masse de nanotubes.

Nanocomposites à matrice rigide

Les courbes contrainte-déformation de la matrice et des composites contenant 0,5, 1 et 4 % en masse de nanotubes sont présentées sur la figure 3.12. L'introduction de nanotubes augmente le module d'Young, diminue la déformation à rupture et fragilise donc la matrice. L'ordre d'efficacité en terme de renforcement suivant le type de traitement est le suivant : $B \leq C \leq A$ (figure 3.13). Il n'est pas utile d'utiliser d'importantes fractions puisque le renforcement augmente peu après 0,5 % en masse. Le transfert de charge joue un rôle important dans l'efficacité du renforcement. Il y a trois mécanismes principaux à l'origine du transfert des contraintes : le couplage micromécanique, la liaison chimique et la faible interaction de Van der Waals. Si le renforcement provient du transfert de charge par les nanotubes alors l'orientation et la longueur des tubes jouent un rôle primordial. Dans ce travail, l'orientation est aléatoire et la longueur des tubes a été considérablement réduite. Le rapport d'aspect est de 420, 80 et 8 respectivement pour les nanotubes de type A, B et C. On peut noter que le renforcement est meilleur avec les nanotubes de type B et C. La réduction de la taille des agrégats a permis une meilleure dispersion. La dispersion uniforme est un paramètre important pour l'amélioration des propriétés mécaniques. Elle est souvent atteinte en deux étapes : la réduction de la taille des agrégats puis l'homogénéisation des nanotubes et de leurs agrégats dans la matrice. Dans notre cas, l'observation au MEB des surfaces de rupture a révélé la présence de porosités et d'agrégats (petits pour les composites à 1 % et gros pour ceux à 4 % en masse). Des zones à fortes concentrations locales en nanotubes étaient présentes (figure 3.14). La distribution des nanotubes étaient beaucoup plus homogène pour les composites à 1 % en masse (figure 3.15). Les composites à 4 % sont toujours très visqueux et leur homogénéisation est difficile à réaliser. Une bonne dispersion des nanotubes avec un rapport d'aspect suffisamment important semblent être la clé pour un renforcement maximum, ce qui suggère l'utilisation de nanotubes de type B.

3.4. RÉSULTATS DES ÉTUDES CONCERNANT L'AMÉLIORATION COMBINÉE DES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES ET ÉLECTRIQUES

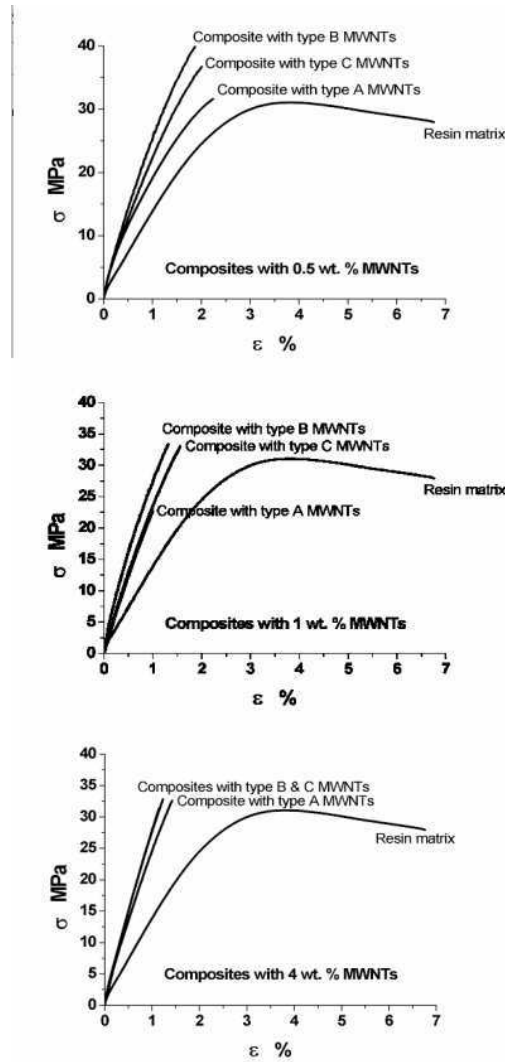


FIG. 3.12 – Courbes contrainte-déformation des composites (matrice rigide) à 0,5, 1 et 4% en masse de nanotubes pour les trois types de traitement.

CHAPITRE 3. NANOTUBES ENCHEVÊTRÉS DANS UNE MATRICE ÉPOXYDE

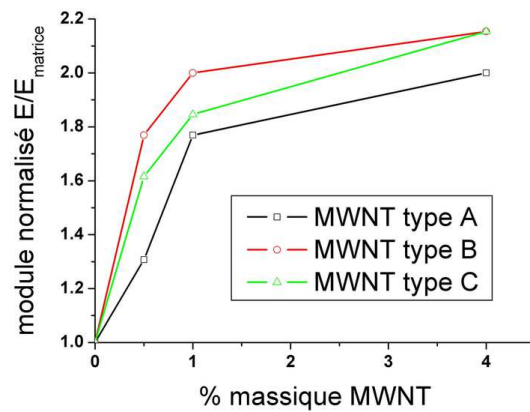


FIG. 3.13 – Module d'Young normalisé par celui de la matrice en fonction de la fraction massique de nanotubes pour les trois types de traitement (matrice rigide).

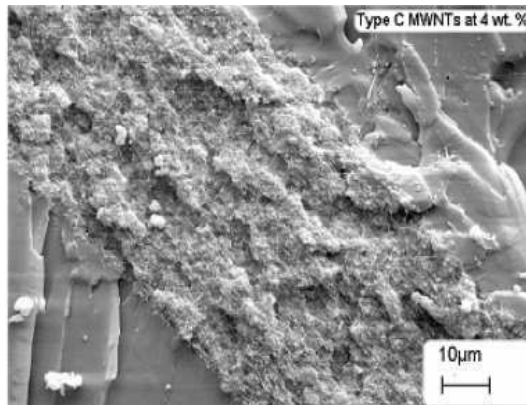


FIG. 3.14 – Surface de rupture du composite (matrice rigide) à 4 % en masse de nanotubes de type C

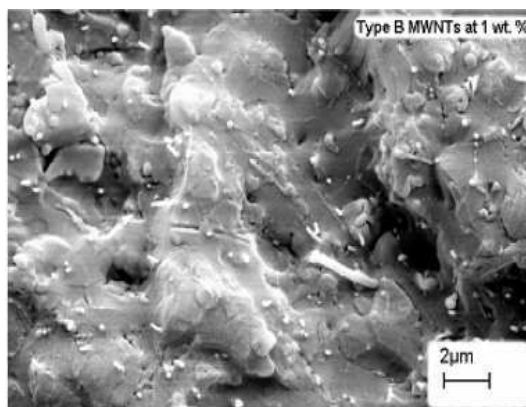


FIG. 3.15 – Surface de rupture du composite (matrice rigide) à 1 % en masse de nanotubes de type B

3.4. RÉSULTATS DES ÉTUDES CONCERNANT L'AMÉLIORATION COMBINÉE DES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES ET ÉLECTRIQUES

Comparaison du renforcement

On peut comparer l'efficacité du renforcement en fonction de la matrice (molle ou rigide) et de la fraction massique de nanotubes à l'aide du facteur α défini comme il suit $\alpha = \frac{E}{E_0} \frac{100 - \%massique}{100}$, E_0 est le module d'Young de la matrice. L'évolution de α en fonction du % massique de nanotubes est présentée pour les deux types de matrices renforcées par les nanotubes de type A sur la figure 3.16. On peut noter la rupture de pente synonyme d'une perte de l'efficacité du renforcement. Cet effet intervient pour une même valeur de la fraction massique entre 0,5 et 1% en masse pour les deux types de matrice. L'origine de cette perte de renforcement est la présence d'agrégats. Ces zones de forte concentration locale en nanotubes peuvent être à l'origine de concentration de contraintes qui vont réduire l'efficacité du renforcement. Les micrographies de faciès de rupture des composites ne permettent pas d'établir le mécanisme de renforcement. On a pu observer aussi bien le déchaussement ou le décollement que la rupture des nanotubes. Les mécanismes de renforcement probable sont le transfert de charge lorsque l'interface nanotubes/époxyde est bonne ou le blocage des chaînes polymères au voisinage des nanotubes par l'effet d'enchevêtrement.

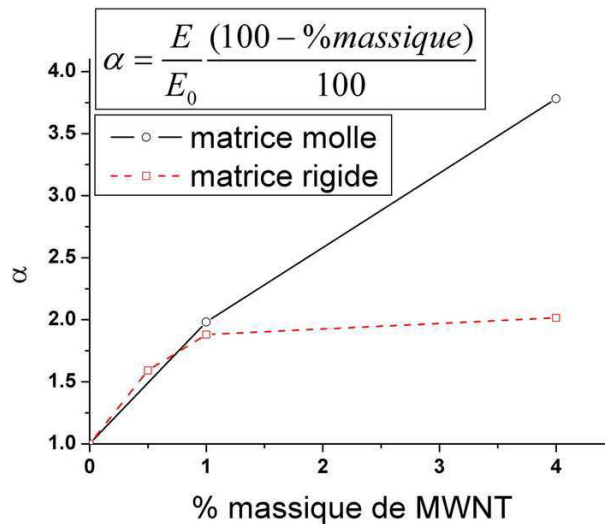


FIG. 3.16 – Facteur d'efficacité α en fonction du % massique de nanotubes pour les deux types de matrices renforcées par les nanotubes de type A

3.4.2 Propriétés électriques

Nanocomposites à matrice époxyde caoutchoutique

Pour cette étude, seuls les nanotubes de type A sont utilisés. La conductivité a d'abord été étudiée à l'aide d'un circuit simple. Une tension continue $U = RI$ a été appliquée directement à l'échantillon. L'intensité I du courant traversant l'échantillon d'épaisseur e et de surface en contact S a été mesurée à l'aide d'un picoampèremètre. La conductivité en courant continu a été calculée avec la formule suivante : $\sigma = \frac{I}{U} \frac{e}{S}$. La spectroscopie d'impédance complexe en courant alternatif donne des résultats plus fiables et permet l'étude du comportement électrique à différentes fréquences d'excitation. La conductivité en courant alternatif est donnée par la relation suivante : $\sigma = Y' \frac{e}{S}$, Y' est la partie réelle de l'admittance ($Y = 1/Z$). Le circuit équivalent utilisé est une résistance en parallèle à une capacité.

Les nanotubes multiparois ont été utilisés afin d'améliorer les propriétés électriques car ces empilements en poupée russe sont toujours conducteurs. Ce n'est pas le cas des monoparois qui peuvent être conducteurs ou semi-conducteurs en fonction de leur hélicité. La conductivité des multiparois est le résultat d'une moyenne sur les différentes parois le constituant. Les conductivités électriques en courant continu et alternatif des composites ont été tracées en fonction de la fraction massique de nanotubes (Figure 3.17). On peut observer que les deux résultats (courant continu, alternatif) sont en bon accord. Sur le domaine de fraction massique étudié (jusqu'à 4%), la conductivité a augmenté de 9 ordres de grandeur, ce qui correspond bien à un phénomène de percolation. Les mesures en courant continu et alternatif révèlent la présence d'un seuil de conduction entre 0,5 et 1% en masse, un seuil de percolation dû à la formation d'un chemin conducteur de nanotubes interconnectés. Le rapport d'aspect élevé des nanotubes permet d'atteindre ce seuil pour une faible fraction massique. La conductivité a été calculée à différentes fréquences (de 10^{-1} à 10^7 Hz). Un tracé de la conductivité en courant alternatif en fonction de la fréquence est présenté sur la figure 3.18. Deux comportements apparaissent : les isolants avec une conductivité inversement proportionnelle à la fréquence et les conducteurs avec une conductivité indépendante de la fréquence. Le composite à 0,5% a un comportement proche de celui de la matrice, excepté que sa conductivité est un ordre de grandeur plus grande. Avec cette fraction massique, l'échantillon est toujours isolant. Les composites à 1% et 4% sont conducteurs avec une conductivité de respectivement 10^{-3} et 6×10^{-2} S/cm. L'ajout de 1% en masse de nanotubes dans la matrice est suffisant pour obtenir un composite adapté à des applications nécessitant la décharge électrostatique. Le seuil de conduction du réseau de nanotubes interconnectés est atteint à 1%. L'ajout de 4% a amélioré la conductivité de seulement un ordre de grandeur par rapport aux composites à 1%. Le même phénomène est observé pour les propriétés mécaniques. Le fait d'ajouter plus de tubes, i.e. des fractions supérieures à 1%, ne semble donc pas améliorer de manière sensible les propriétés des composites.

3.4. RÉSULTATS DES ÉTUDES CONCERNANT L'AMÉLIORATION COMBINÉE DES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES ET ÉLECTRIQUES

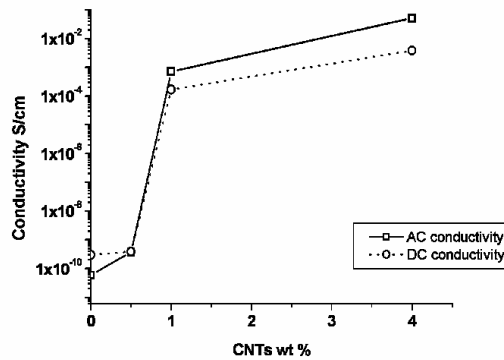


FIG. 3.17 – Conductivité en courant continu et en courant alternatif à 100 Hz en fonction de la fraction massique de nanotubes (matrice molle)

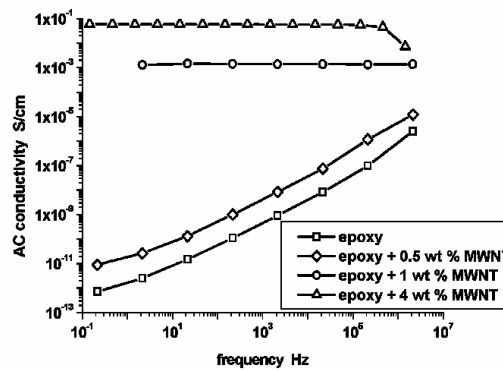


FIG. 3.18 – Conductivité en courant alternatif en fonction de la fréquence (matrice molle)

Nanocomposites à matrice époxy rigide

Un tracé de la conductivité en courant alternatif à 100 Hz en fonction de la fraction massique de nanotubes ajoutés à la matrice, pour les deux types d'échantillons A et B, est présenté sur la figure 3.19. Sur la gamme de % massique étudiée, la conductivité augmente de 5 ordres de grandeur. La transition isolant-conducteur a été atteinte avec un faible % massique (à faible % massique, la fraction volumique est linéaire avec la fraction massique, avec une pente égale à 0,54. Pour la conversion, on utilise les données suivantes : $\rho_{résine} = 0,95g/cm^3$ et $\rho_{nanotubes} = 1,8g/cm^3$) de nanotubes et pourrait s'expliquer par la théorie de la percolation. Un chemin conducteur de nanotubes interconnectés se met en place grâce au rapport d'aspect élevé des nanotubes. En utilisant l'interpolation des points expérimentaux, une valeur de 10^{-6} S/cm est prédite pour la conductivité de l'échantillon A chargé à 1,3 % en masse, ce qui est suffisant pour des applications de décharge électrostatique.

La transition isolant-conducteur était très marquée dans le cas de l'échantillon A et très progressive pour l'échantillon B. Sur la figure 3.20, on peut voir la conductivité pour les trois types de nanotubes. L'amélioration de la conductivité avec les nanotubes de type C est négligeable même pour une fraction massique de 4% (2 ordres de grandeur au mieux). Le seuil augmente quand la longueur diminue. La transition est de plus en plus progressive à mesure que la longueur diminue. Ainsi, pour les nanotubes de type C, la transition n'est pas atteinte dans la gamme de fraction étudiée. Une interpolation des résultats expérimentaux avec la relation 3.1 est présentée sur la figure 3.19. La fraction massique critique est de 0,79% pour les nanotubes bruts et de 0,69% pour les nanotubes traités. La conductivité a été décrite par la relation 3.1 avec un exposant critique $t \sim 1,0$ pour l'échantillon A et $t \sim 4,9$ pour l'échantillon B. Cependant, aucune de nos données ne sont en accord avec l'exposant universel des systèmes tridimensionnels prédit par la théorie classique de la percolation, $t = 1,94$. L'exposant critique de l'échantillon A est très proche de celui des systèmes bidimensionnels, $t = 1,3$. La valeur très élevée (supérieure à celle prédite par la théorie de la percolation) de l'exposant critique de l'échantillon B pourrait s'expliquer par la présence de conduction par effet tunnel, favorisée par la longueur réduite des nanotubes.

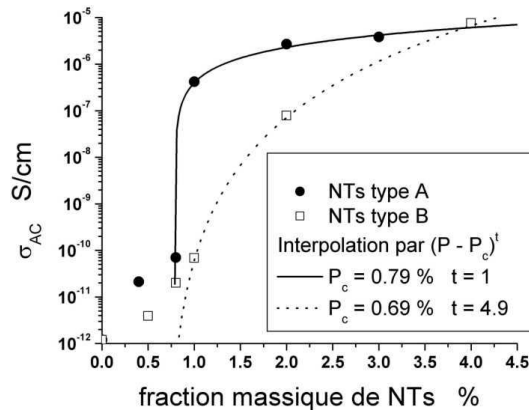


FIG. 3.19 – Conductivité en courant alternatif en fonction de la fraction massique de nanotubes (matrice rigide). Les traits plein et en pointillés sont les courbes d'interpolation.

La théorie du volume exclu prédit pour des bâtonnets orientés aléatoirement [211] que la fraction volumique critique P_c varie comme l'inverse du rapport d'aspect L/R (L longueur et R rayon des bâtonnets). Des simulations 3D de bâtonnets refermés par des demi-sphères à leurs extrémités [212] ont mis en évidence une dépendance en $1/(L^2R)$ de P_c dans la limite des rapports d'aspect élevés.

Nos résultats sont en désaccord avec les lois précédentes pour l'échantillon A ($L/R = 2000$ et $P_c = 0,79\%$ en masse ou $0,42\%$ en volume) et pour l'échantillon B ($L/R = 200$ et $P_c = 0,69\%$ en masse ou $0,37\%$ en volume). Dans le cas de l'échantillon B, le rapport d'aspect a été divisé par 10 par rapport à l'échantillon A, ce qui doit correspondre, d'après

3.4. RÉSULTATS DES ÉTUDES CONCERNANT L'AMÉLIORATION COMBINÉE DES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES ET ÉLECTRIQUES

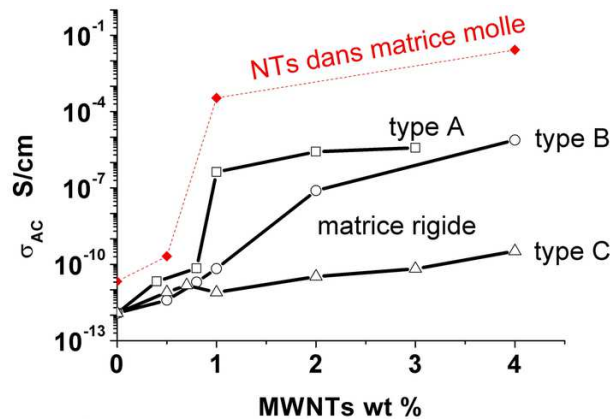


FIG. 3.20 – Conductivité en courant alternatif à 100 Hz en fonction de la fraction massique de nanotubes pour les trois types de traitements (matrice rigide) et pour les nanotubes dans la matrice molle.

la théorie du volume exclu, à une fraction P_c dix fois plus grande (8 % en masse). D'après les simulations 3D, la fraction doit être 100 fois plus grande soit 80 % en masse.

En utilisant la procédure décrite par Celzard et al. [213], on peut déterminer des bornes limite pour la fraction critique. Comme pour les fibres de carbone, la fraction critique pour les nanotubes (qui sont des bâtonnets au rapport d'aspect élevé refermés à leurs extrémités) est dans le domaine délimité par celle de la sphère et celle du cylindre fin de longueur infini :

$$1 - \exp\left(-\frac{1,4V}{V_e}\right) \leq P_c \leq 1 - \exp\left(-\frac{2,8V}{V_e}\right)$$

V est le volume d'un cylindre de diamètre W et de longueur L

V_e est son volume exclu .

Pour les cylindres fermés orientés aléatoirement, il a été démontré [214] que :

$$V_e = \frac{4\pi}{3}W^3 + 2\pi W^2L + \frac{\pi}{2}WL^2$$

Pour l'échantillon A, on a $W = 100nm$ et $L = 10^5nm$, ainsi

$$0,07\% \leq P_c \leq 0,14\%$$

Pour l'échantillon B, le diamètre reste le même et $L = 10^4nm$,

$$0,67\% \leq P_c \leq 1,34\%$$

Le seuil expérimental est hors de ces bornes pour les deux échantillons. Cela est dû au fait

CHAPITRE 3. NANOTUBES ENCHEVÊTRÉS DANS UNE MATRICE ÉPOXYDE

que les nanotubes ne sont pas parfaitement dispersés aléatoirement dans la matrice, puisqu'ils forment des agrégats. L'orientation des nanotubes dans la matrice n'est pas purement statistique mais la conséquence du jeu des interactions intermoléculaires attractives. C'est pourquoi la théorie classique de la percolation qui est basée sur un effet purement statistique n'est pas valide dans le cas des nanotubes puisque l'arrangement des tubes et leur agrégation sont gouvernés par les forces d'interaction à longue portée que sont les forces de van der Waals.

La modification du rapport d'aspect a un impact direct sur la forme de la courbe conductivité-fraction massique de nanotubes. La transition isolant-conducteur change de nature lorsque le rapport d'aspect est divisé par 10 (transition abrupte \rightarrow progressive). Le rapport d'aspect semble contrôler le type de conduction. Dans l'échantillon B, la conduction agrégats-agrégats est favorisée par rapport à la conduction nanotubes - nanotubes .

Les nanotubes courts ont tendance à former des agrégats plus facilement et la conductivité de l'échantillon augmente progressivement avec leur formation. La conduction à travers un agrégat est moins bonne que celle d'un nanotube. Dans l'échantillon A, les nanotubes sont très longs et peuvent former un chemin conducteur pour de faibles concentrations.

Il est intéressant de noter que la conductivité des composites à matrice molle est jusqu'à trois ordres de grandeur supérieure à celle des composites à matrice rigide. Comme on a pu le voir précédemment, le niveau d'agrégation dans les composites à matrice molle est très élevé. De plus, les nanotubes utilisés dans ces composites sont de type A donc très longs. C'est le niveau d'agrégation ainsi que l'interconnexion de ces agrégats qui permet d'atteindre des niveaux de conductivité supérieure.

Un tracé de la conductivité en courant alternatif en fonction de la fréquence est donné sur la figure 3.22 pour les deux types d'échantillons.

Les échantillons à 0,4% en masse ont le même comportement que la matrice dans les deux cas. L'introduction de 1 % de nanotubes dans la matrice a un effet bénéfique sur la conductivité. Cet effet est plus marqué quand les nanotubes bruts sont utilisés. Le saut de conductivité, dans la gamme 0,5-1% en fraction massique, est de 5 ordres de grandeur pour l'échantillon A et tombe à moins de 3 ordres de grandeur pour l'échantillon B.

Les interpolations de la conductivité près du seuil de percolation par la relation 3.3 ont donné un exposant $x = 0,79$ pour l'échantillon A et $x = 0,90$ pour l'échantillon B (figure).

3.4. RÉSULTATS DES ÉTUDES CONCERNANT L'AMÉLIORATION COMBINÉE DES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES ET ÉLECTRIQUES

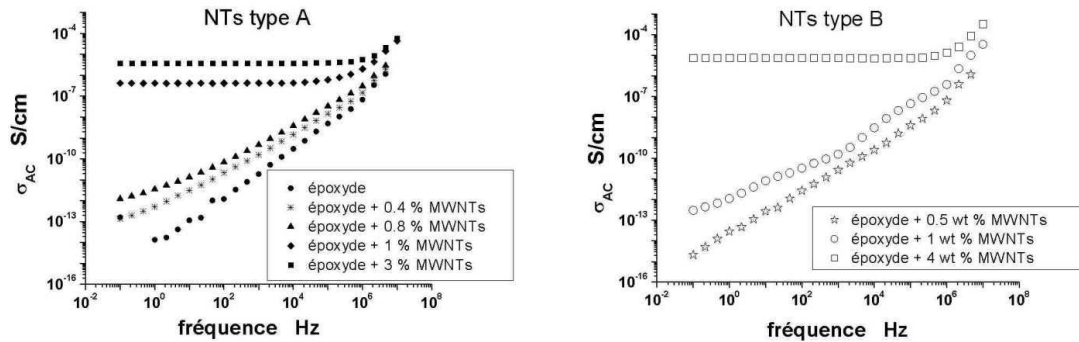


FIG. 3.21 – Conductivité en courant alternatif en fonction de la fréquence pour les deux types d'échantillons A et B

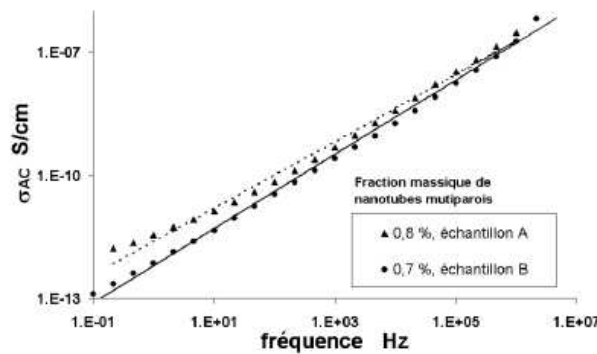


FIG. 3.22 – Conductivité en courant alternatif près du seuil de percolation en fonction de la fréquence pour les deux types d'échantillons.

3.4.3 Propriétés diélectriques

Dans cette étude, la matrice est rigide et les nanotubes de type A et B sont utilisés. La permittivité des échantillons, composée d'une partie réelle ϵ' et d'une partie imaginaire ϵ'' , est tracée pour la gamme de fréquence $10^2 - 10^7$ Hz sur la figure. Deux types de comportement apparaissent : les isolants avec une faible permittivité indépendante de la fréquence et les conducteurs avec une permittivité élevée décroissant avec la fréquence. Le comportement des composites à faible fraction massique (0,4 et 0,5 %) est très similaire à celui de la matrice, mis à part que leur permittivité réelle ϵ' est un ordre de grandeur plus élevée. Les échantillons chargés à 3% ont des valeurs de permittivité pouvant atteindre 10^{-8} F/cm. La même valeur est atteinte par l'échantillon B avec une fraction massique plus grande (4%).

La permittivité a été très peu affectée par le traitement des nanotubes. Le rapport entre les

valeurs maximales de permittivité pour les composites à 1 % est de 10.

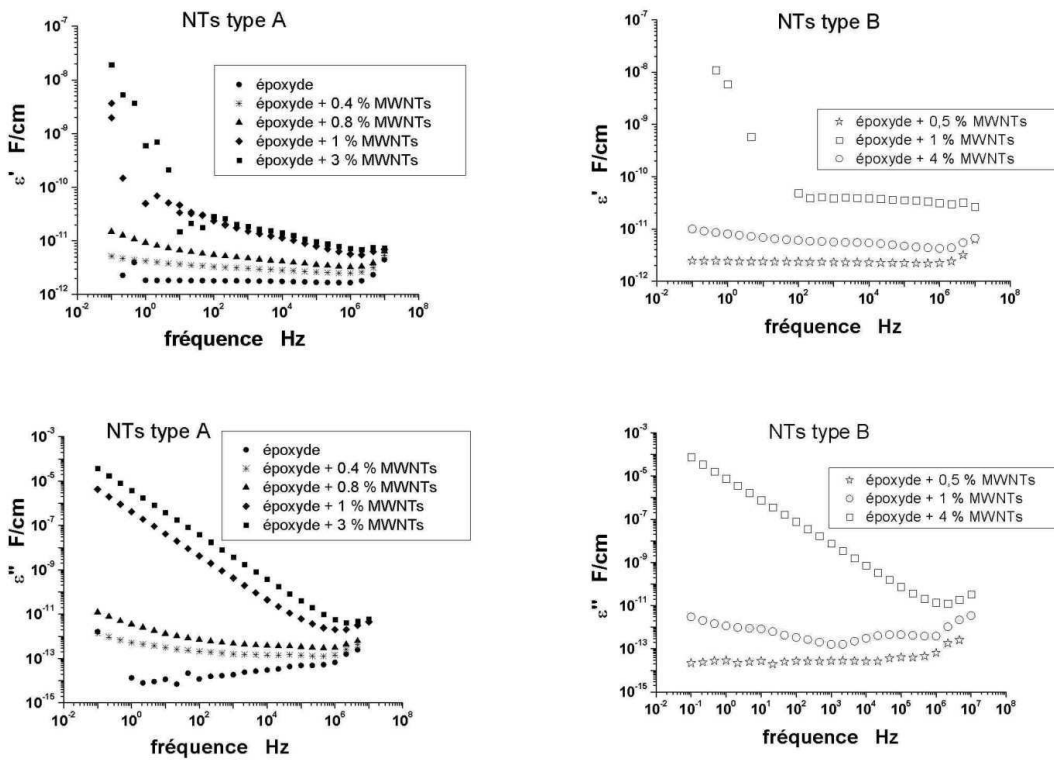


FIG. 3.23 – Permittivité réelle et imaginaire en fonction de la fréquence pour les deux types d'échantillons

Une interpolation par la relation 3.2 a conduit à $s = 0,88$ pour l'échantillon A et $s = 0,31$ pour l'échantillon B. Dans le cas de l'échantillon A, la valeur calculée est en accord avec l'exposant universel $s = 0,7$. Le faible nombre de points utilisés pour l'interpolation peut expliquer la sous-estimation de la valeur estimée pour l'échantillon B. La permittivité près du seuil de percolation est interpolée par la relation (3.4) pour les deux échantillons sur la figure 3.25. Les valeurs trouvées sont $y = 0,06$ pour l'échantillon A et $y = 0,04$ pour l'échantillon B. Toutes les valeurs issues des interpolations sont présentées dans le tableau 3.4. La loi d'échelle générale 3.5 est relativement bien retrouvée. Les exposants

	s	t	x	y	t/(t+s)	s/(t+s)	x+y
échantillon A	0,88	1	0,79	0,06	0,53	0,47	0,85
échantillon B	0,31	4,9	0,9	0,04	0,94	0,06	0,94

TAB. 3.4 – Exposants obtenus par interpolation des données par les relations 3.1, 3.2, 3.3 et 3.4.

3.4. RÉSULTATS DES ÉTUDES CONCERNANT L'AMÉLIORATION COMBINÉE DES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES ET ÉLECTRIQUES

critiques x et y sont proches de ceux correspondant à la polarisation entre agrégats, ce qui indique qu'il pourrait s'agir du phénomène gouvernant le comportement en fréquence des constantes diélectriques.

Pour $P > P_c$, on observe la réponse prévue pour la tangente de perte, $\tan \delta$ varie en $1/\omega$ à basse fréquence. La tangente de perte pour les faibles fractions massique est indépendante de la fréquence (figure). Dans la gamme de fréquence balayée, ni maximum de relaxation par saut de charges, ni le comportement en $1/\omega$ à basse fréquence près du seuil de percolation n'ont été observés.

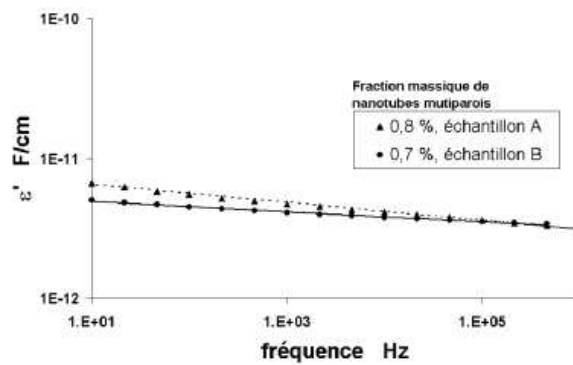


FIG. 3.24 – Permittivité réelle près du seuil en fonction de la fréquence pour les deux types d'échantillons

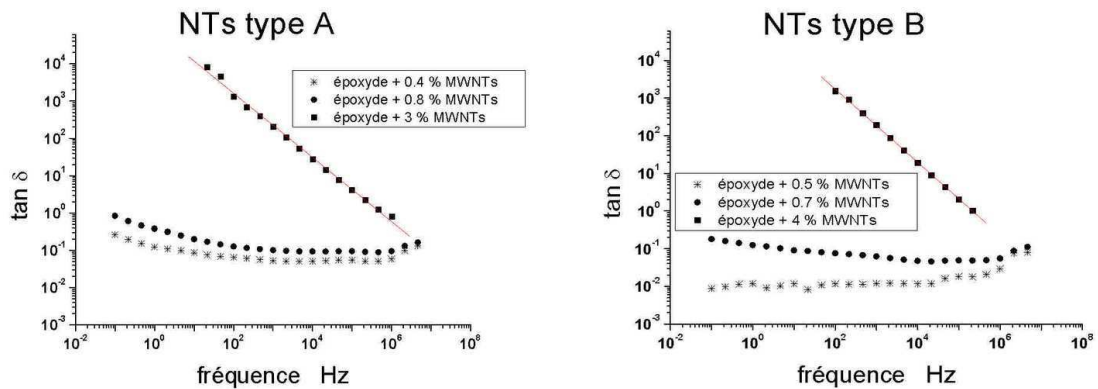


FIG. 3.25 – $\tan \delta$ en fonction de la fréquence pour les deux types d'échantillons

3.5 Calcul du module d'Young des nanotubes par la méthode inverse

A partir des résultats de l'étude avec une matrice molle, on peut calculer un module pour les nanotubes par la loi des mélanges. Pour des raisons de commodité, la fraction massique f_{NT} est utilisée dans les expériences. La fraction volumique est calculée, connaissant la densité des nanotubes ρ_{NT} et celle de la matrice ρ_m ,

$$\chi_{NT} = \frac{1}{1 + \frac{\rho_{NT} f_m}{\rho_m f_{NT}}}$$

% massique de nanotubes	fraction volumique de nanotubes	Module d'Young du composite MPa	Module d'Young moyen des nanotubes MPa déduit par LDM <small>(coefficient correcteur pour la prise en compte de l'orientation aléatoire des tubes $\kappa = 1/5$)</small>
0	0	$E_0 = 118$	-
1	0,56	$236(2 \times E_0)$	105 950
4	2,26	$465(3,9 \times E_0)$	77 360

TAB. 3.5 – Module d'Young des nanotubes déduits de la loi des mélanges.

Néanmoins, de nombreuses sources d'incertitudes existent :

- la masse volumique de l'échantillon de nanotubes n'est pas connue, il faudrait prendre en compte le taux de pureté et donc la contribution du carbone amorphe, des particules catalytiques de Fe .
- il y a une distribution assez large en diamètre et la densité des nanotubes est une fonction du diamètre, un calcul plus précis devrait inclure une pondération pour la contribution de chaque famille de diamètre.

Toutes ces incertitudes ne permettent pas de rendre compte de la faiblesse du module déduit ($\simeq 100GPa$) qui est inférieur d'un ordre de grandeur à la valeur espérée (1 TPa). La méthode de dispersion utilisée est sûrement la cause principale. La présence d'agrégats (qui implique des concentrations de contrainte) et la faiblesse de l'interface nanotubes/époxyde (transfert de charge médiocre) sont des origines possibles de ce renforcement partiel.

Les études menées par la suite avec une matrice rigide étaient essentiellement qualitatives et ont permis d'étudier l'influence de la taille des agrégats. Elles ne permettaient pas de conclure sur la possibilité d'un renforcement effectif et l'origine de ce renforcement. C'est ce qui a motivé la conduite d'une étude statistique du module d'Young de composites à 0.5% en masse de nanotubes, présentée dans le paragraphe suivant.

3.6 Etude statistique du module d'Young de composites

3.6.1 Fabrication

On fabrique 6 éprouvettes en résine époxyde et 7 éprouvettes en composites à 0,5 % en masse de nanotubes. Les nanotubes utilisés ont été dispersés dans l'éthanol par agitation magnétique pendant trois jours puis filtrés avec une pompe à vide et ensuite chauffés jusqu'à évaporation totale du solvant. Les masses sont pesées avec une balance de précision (0.1 mg). On mélange la résine et les nanotubes à l'aide d'un mixeur pendant une demi-heure. Ensuite, le durcisseur est ajouté et le mélange est de nouveau homogénéisé avec le mixeur pendant 5 minutes. Le mélange est coulé dans des moules en silicone qui sont placés sous cloche pompée à vide pendant 1 heure. Les éprouvettes ont été durcies à température ambiante pendant 24h puis ont subi un traitement thermique à 80°C pendant 24h.

3.6.2 Protocole expérimental

On réalise des essais cycliques d'amplitude constante ($\Delta\epsilon = 0.001$) à différents niveaux de déformation ($\epsilon_{max} = 0.002, 0.003, 0.004, 0.005$). On utilise une machine électromécanique de type Instron munie d'une cellule de force de 1kN et d'un extensomètre de longueur utile $12,5 \pm 2.5mm$. Les éprouvettes sont testées trois jours après fabrication puis après un mois afin d'évaluer l'effet du vieillissement physique.

3.6.3 Résultats

Les courbes contrainte-déformation ont été interpolées par une droite pour chaque cycle afin d'en extraire le module d'Young. Les essais réalisés à 3 jours montrent une dispersion des modules un peu plus grande pour les composites que pour l'époxyde (respectivement 46 et 33 MPa pour l'écart-type). Les essais réalisés à 1 mois montrent une diminution de la différence en module entre époxyde et composites (car le module augmente en moyenne de 10% pour la résine époxyde et de 5% pour les composites, figure 3.26) et une augmentation considérable de la dispersion en module pour l'époxyde (plus de 100% d'augmentation de l'écart-type) alors qu'elle diminue pour les composites (l'écart-type diminue de plus de 20%, figure 3.27). Les composites sont à priori plus proches de l'équilibre.

L'effet du vieillissement physique est donc plus important pour la résine. Les nanotubes semblent donc jouer à la fois le rôle de renfort mais aussi de stabilisateur dans le temps en entravant la mobilité des chaînes moléculaires. Les valeurs prédites par la loi des mélanges (LDM) ainsi que la probabilité que le module de la résine soit supérieure à celui des compo-

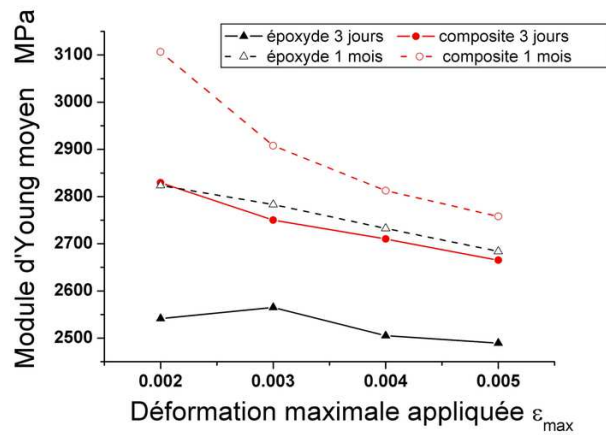


FIG. 3.26 – Module moyen des composites et de la résine, avant et après vieillissement, en fonction de la déformation maximale appliquée lors des essais cycliques.

sites (i.e. la réalité du renforcement) calculée en supposant une loi normale sont reportées sur les tableaux 3.6 et 3.7. On observe un renforcement effectif de la matrice époxyde par les nanotubes lors des essais à 3 jours. Après vieillissement, le renforcement n'est plus visible puisque de l'ordre des incertitudes sur les valeurs mesurées.

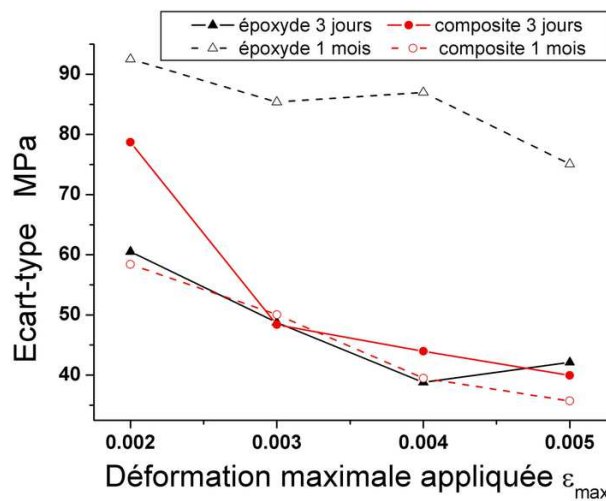


FIG. 3.27 – Ecart-type du module moyen des composites et de la résine en fonction de la déformation maximale appliquée lors des essais cycliques.

3.6. ETUDE STATISTIQUE DU MODULE D'YOUNG DE COMPOSITES

	ϵ_{max} déformation maximale appliquée				global
	$\epsilon_{max} = 0.002$	$\epsilon_{max} = 0.003$	$\epsilon_{max} = 0.004$	$\epsilon_{max} = 0.005$	
Module moyen époxyde $\overline{E_m}$ (MPa)	2541	2565	2505	2490	2525
Module moyen composites $\overline{E_c}$ (MPa)	2829	2750	2710	2665	2739
Module prédit par LDM (MPa) ($\kappa = 1/5$)	588 123	383 161	422 516	363 106	439227
Différence de module $\delta = \overline{E_c} - \overline{E_m}$	288	185	205	175	213
Ecart-type époxyde $\sigma_m = \frac{s}{\sqrt{n}}$	61	49	39	42	33
Ecart-type composites $\sigma_c = \frac{s}{\sqrt{n}}$	79	48	44	40	46
Ecart-type différence $\sigma_D = \sqrt{\sigma_m^2 + \sigma_c^2}$	99	69	59	58	56
$z_0 = \frac{\delta}{\sigma_D}$	2.8980	2.6962	3.4964	3.0209	3.7805
Probabilité (table loi normale) $E_m > E_c$	0.002	0.004	0	0	0
Somme écart-type $\sigma_c + \sigma_m$	139	97	83	82	79

TAB. 3.6: Tableau des modules mesurés, analyse statistique et valeurs prédites par la loi des mélanges (LDM). Essais à 3 jours.

CHAPITRE 3. NANOTUBES ENCHEVÊTRÉS DANS UNE MATRICE ÉPOXYDE

	ϵ_{max} déformation maximale appliquée				global
	$\epsilon_{max} = 0.002$	$\epsilon_{max} = 0.003$	$\epsilon_{max} = 0.004$	$\epsilon_{max} = 0.005$	
Module moyen époxyde $\overline{E_m}$ (MPa)	2824	2783	2732	2684	2756
Module moyen composites $\overline{E_c}$ (MPa)	3107	2908	2813	2758	2896
Module prédit par LDM (MPa)	580 495	263 696	173 913	161 480	294 896
Différence de module $\delta = \overline{E_c} - \overline{E_m}$	283	125	80	74	141
Ecart-type époxyde $\sigma_m = \frac{s}{\sqrt{n}}$	93	85	87	75	77
Ecart-type composites $\sigma_c = \frac{s}{\sqrt{n}}$	58	50	39	36	35
Ecart-type différence $\sigma_D = \sqrt{\sigma_m^2 + \sigma_c^2}$	109	99	96	83	85
$z_0 = \frac{\delta}{\sigma_D}$	2.5882	1.2619	0.8388	0.8906	1.6502
Probabilité (table loi normale) $E_m > E_c$	0.005	0.104	0.203	0.187	0.049
Somme écart-type $\sigma_c + \sigma_m$	151	135	126	111	113

TAB. 3.7: Tableau des modules mesurés, analyse statistique et valeurs prédites par la loi des mélanges (LDM). Essais à 1 mois.

3.7 Discussions

3.7.1 Nanotubes dans une matrice souple

En régime caoutchoutique, le module est gouverné par la masse molaire entre points de réticulation. L'ajout de nanotubes augmente cette masse molaire moyenne et nous a permis d'observer des effets de renforcement intéressants. L'utilisation de la méthode la plus simple de dispersion des nanotubes est un compromis permettant de s'affranchir des problèmes d'altération de la surface et donc des propriétés des nanotubes [158] et d'interaction avec le solvant [167]. Néanmoins, la valeur du module d'Young moyen des nanotubes prévue par

la loi des mélanges est faible, $\simeq 100GPa$, et bien inférieure à la valeur attendue, soit plus ou moins 1 TPa. Les causes probables de la faiblesse des valeurs déduites sont la présence d'agrégats ainsi que la mauvaise interface MWNT/époxyde.

3.7.2 Influence du rapport d'aspect des nanotubes sur la dispersion et le renforcement

La diminution de la longueur, et donc du rapport d'aspect, par une méthode de tamisage ou de broyage permet d'améliorer la dispersion des nanotubes dans la matrice et d'augmenter le taux de renforcement tant que le rapport d'aspect est suffisamment élevé. Lorsque le rapport d'aspect est diminué de façon excessive, les propriétés mécaniques sont altérées car les nanotubes ne sont plus suffisamment longs pour permettre un transfert de charge de la matrice vers les tubes. Les propriétés électriques sont diminuées car les nanotubes sont alors trop courts pour former des ponts entre agrégats.

Les propriétés électriques ont été étudiées à l'aide d'un modèle basé sur une dispersion parfaite des tubes (type I sur la figure 3.28). Néanmoins, étant donné l'existence d'agrégats, le type III serait plus proche de la réalité car il y a tout de même une certaine proportion de nanotubes individuels. Les méthodes de dispersion utilisées ont permis de réduire la taille des agrégats, l'inconvénient étant une réduction simultanée de la longueur des nanotubes. Pour les nanotubes de type A, les agrégats sont gros et les tubes sont suffisamment longs pour les relier. Pour les nanotubes de type B et C, les agrégats sont plus petits et les tubes étant aussi plus courts, la connexion des agrégats devient plus difficile (type B) voire impossible (type C) dans le domaine de fractions massiques étudié. Le fait que la théorie de percolation ne soit pas valide dans les cas B et C renseigne sur le phénomène gouvernant la percolation, la connexion des agrégats par les nanotubes. Les modèles utilisés pour déduire le seuil de percolation en fonction du rapport d'aspect des tubes donnent des résultats en désaccord avec nos expériences. La raison essentielle est que la théorie classique de la percolation n'est pas applicable notamment dans le cas des tubes de type B et C. La forme de la transition isolant-conducteur est bien affectée par la réduction de longueur. Alors que pour des tubes suffisamment longs (type A), la transition est bien marquée, on observe clairement que ce n'est plus le cas pour les nanotubes de type B et C. La réduction de longueur des tubes fait apparaître une transition isolant-conducteur progressive. Il s'agit donc d'un comportement totalement différent de celui d'un système percolant pour lequel une transition brutale se produit sur un domaine de fraction volumique très réduit ($\Delta P/P_c < 20\%$) et correspondant à une discontinuité. Ici, les courbes des nanotubes de type B et C pourrait être représentée par une fonction continue. Il est aussi important de rappeler que la théorie classique de la percolation est basée sur une orientation purement statistique des charges dans la matrice, ce qui n'est pas le cas des nanotubes dont l'arrangement et l'agrégation sont gouvernés par

les forces intermoléculaires d'interaction à longue portée (les forces de van der Waals).

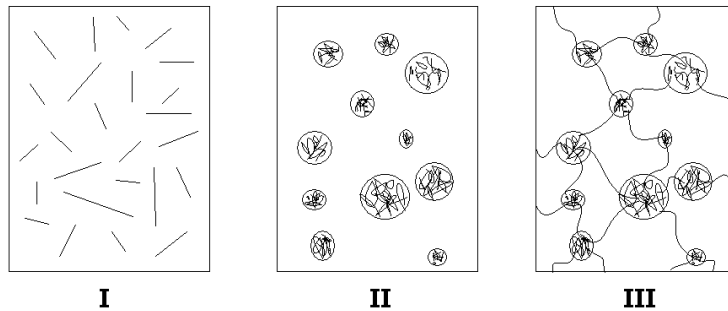


FIG. 3.28 – Trois types de dispersion possibles.

3.7.3 Renforcement d'une matrice époxyde par les nanotubes

Bien avant la question de l'origine du renforcement, il est nécessaire de s'interroger sur l'existence d'un renforcement effectif. Si cet effet de renforcement ne provient que d'une modification de la réaction de polymérisation, peut-on vraiment parler de renforcement ? La seule référence [168], à notre connaissance, faisant état d'une accélération de la réaction de polymérisation concernait des nanotubes monofeuillets. En réalité, selon nous, les nanotubes affectent essentiellement la mobilité des chaînes et pourraient donc entraver le pontage des chaînes. Certains auteurs tentent de déterminer la contrainte de cisaillement [215] (comme dans le cas de fibres micrométriques), d'autres essaient d'évaluer la réduction de mobilité des chaînes [166] (les nanotubes ont les mêmes dimensions que les chaînes polymères mais sont plus rigides). Nos résultats semblent confirmer ce dernier schéma. L'utilisation du vieillissement physique nous a permis d'observer que le module évolue moins pour les composites. Le vieillissement physique est lié à l'évolution de la configuration, il est souvent décrit par des théories de volume libre. Le vieillissement physique reflète donc la capacité de reconfiguration du réseau. Les nanotubes limitent cette évolution en entravant le mouvement (et donc la mobilité) des chaînes polymères. Le temps t_e nécessaire à l'atteinte de l'équilibre structural augmente aussi avec la T_g ainsi qu'avec la différence $T_g - T_v$ entre température de transition vitreuse et température de vieillissement. Si la T_g des composites est supérieure à celle de l'époxyde, et, étant donné que la même température de recuit a été appliquée aux deux types d'échantillons, cela peut expliquer que l'augmentation de module soit plus faible dans le cas des composites. La température de vieillissement est la même pour les deux types d'échantillons, donc la différence de température $T_g - T_v$ est plus grande pour les composites, ce qui devrait conduire à une évolution plus lente. Une autre cause possible de la perte apparente de renforcement est la réduction de mobilité au voisinage des nanotubes, dans la zone généralement appelée interphase. Après vieillissement,

le renforcement disparaît en raison de la réduction de mobilité au voisinage des nanotubes. Les chaînes polymères se trouvant hors de cette zone de mobilité réduite peuvent évoluer et modifier leur configuration de façon à atteindre un équilibre. Entre ces deux zones (zone de mobilité réduite au voisinage d'un nanotube et zone d'évolution loin des nanotubes i.e tout le reste du volume), se créent alors des cavités, c'est le phénomène de cavitation. (L'effet de réduction de mobilité ne peut se propager au travers des cavités et est donc annihilé, le composite devient alors un mélange de résine et de cavités de module nul).

De nouvelles expériences avec un contrôle des conditions de vieillissement (notamment par la mesure de la T_g des matériaux et l'application d'une température de vieillissement $T_v = T_g \pm \delta T$ avec la même variation δT pour les deux matériaux (résine et composites)) permettraient de déterminer si la perte de renforcement est réellement liée au vieillissement et dans ce cas, de rechercher des causes en relation avec la mobilité.

Outre le problème de perte de renforcement, on observe une modification importante de la dispersion des valeurs de module pour la résine et les composites, après vieillissement. Alors que dans le cas de la résine, la dispersion est doublée, on peut voir que le module des composites semble converger vers une valeur limite puisque la dispersion diminue. C'est pourquoi on propose la conjecture suivante : en supposant que la dispersion du module est une indication de la distance à l'équilibre, nos résultats semblent indiquer que l'équilibre structural est atteint plus rapidement (et donc que t_e diminue alors que T_g augmente) puisque la dispersion des valeurs de module diminue de façon considérable pour les composites. Ce qui confirmerait l'effet de réduction de mobilité causé par les nanotubes. Il serait intéressant de vérifier ce point en effectuant des essais cycliques à faible déformation (pour la détermination du module) à différents temps de vieillissement (après quelques jours, après plusieurs mois).

3.8 Conclusion

En conclusion de cette étude de composites à base de nanotubes, on peut noter qu'il s'agit d'un préalable idéal à l'étude des enchevêtrements de nanotubes seuls. Les divers problèmes propres aux enchevêtrements de nanotubes ont pu ainsi être abordés, notamment la caractérisation (dimensions des tubes, homogénéité, pureté), la dispersion et l'influence de celle-ci sur les propriétés mesurées. L'introduction de nanotubes dans une matrice polymère permet d'apporter une amélioration combinée de plusieurs propriétés. Nous nous sommes limités aux propriétés mécaniques, électriques et diélectriques bien que d'autres propriétés telles que la conductivité thermique, l'amortissement ou la transmittance ont sûrement aussi été améliorées par ce mélange.

CHAPITRE 3. NANOTUBES ENCHEVÊTRÉS DANS UNE MATRICE ÉPOXYDE

Dans un premier temps, l'utilisation d'une matrice souple nous a conduit à observer un effet de renforcement important. Néanmoins, le module de Young déterminé par la méthode inverse est extrêmement faible (environ 110 GPa comparés au 1 TPa attendu). Les causes probables de la faiblesse du module déduit sont essentiellement la mauvaise dispersion et la faible interface MWNT/époxyde. L'effet de la dispersion et de la taille des agrégats a été abordé avec l'étude de composites à matrice époxyde rigide renforcée par des nanotubes ayant subi des traitements mécaniques. On observe que la réduction de la taille des agrégats par tamisage ou broyage des amas conduit à une réduction de la longueur des tubes. Ainsi, le renforcement est amélioré par le tamisage qui permet d'améliorer la dispersion par réduction de la taille des agrégats tout en conservant une longueur moyenne des tubes suffisante pour le transfert de charge de la matrice vers les tubes (on utilise ici la notion de transfert de charge indépendamment de son origine, qui peut être la réduction de mobilité des chaînes polymères au voisinage des tubes, essentiellement par l'enchevêtrement, ou une bonne adhésion nanotubes/matrice impliquant une déformation identique). La longueur des tubes traités par broyage est inférieure à la valeur optimale pour le transfert de charge, résultat de la compétition entre qualité de la dispersion et longueur de tubes permettant le transfert de charge. Pour déterminer une valeur de module d'Young moyen des tubes, une étude statistique du module de composites époxyde/0.5% MWNT a été conduite. Les résultats de cette étude sont l'estimation d'un module d'Young moyen des nanotubes de 439GPa (entre 363 et 588GPa) et la mise en évidence de la perte de renforcement par vieillissement physique. Selon nous, cette perte de renforcement trouve son origine à l'échelle nanométrique. Au voisinage des tubes, la mobilité des chaînes est réduite par l'effet d'enchevêtrement (l'importance de la qualité de l'interface serait donc secondaire) tandis que loin des tubes, la configuration des chaînes évoluent et des cavités se forment alors à la frontière expliquant ainsi la perte de renforcement.

Les propriétés électriques et diélectriques des composites ont été étudiées. La transition isolant-conducteur intervient entre 0.5 et 1% en masse de nanotubes. L'effet de la réduction de longueur des tubes par un traitement mécanique est essentiellement une modification du type de conduction principal. On peut ainsi observer que dans le cas de tubes longs (type A), la transition est très marquée (5 ordres de grandeur entre 0.5 et 1%) tandis que les tubes de longueur réduite (type B et C) présentent une transition progressive (moins de 3 ordres de grandeur pour le même domaine). Dans ce dernier cas, la proportion de tubes reliant deux agrégats a fortement chuté, on peut supposer que la conduction par effet tunnel intervient lorsque deux agrégats sont suffisamment proches. Alors que dans le cas des nanotubes de type A, la transition était suffisamment marquée pour être décrite dans le cadre d'une théorie de "percolation", ce n'est plus le cas pour les nanotubes de type B et C. Pour ces nanotubes, la transition isolant-conducteur est progressive et se fait sur un domaine de fraction volumique assez large. Il ne s'agit plus d'une discontinuité, les courbes pourraient être interpolées par une fonction continue, la théorie de la percolation n'est donc pas

applicable pour les nanotubes de type B et C. Les valeurs de permittivité mesurées notamment pour les composites à matrice souple montrent que ces derniers pourraient être utilisés comme condensateurs à capacité élevée et de faibles dimensions. A notre connaissance, notre étude [142] des propriétés diélectriques de composites chargés par des nanotubes est la première publication sur le sujet.

Chapitre 4

Compression et relaxation de réseaux de nanotubes enchevêtrés

On s'intéresse ici au comportement mécanique et électrique d'un enchevêtrement de nanotubes en compression uniaxiale. On exploitera les résultats des chapitres précédents pour l'analyse des résultats. On utilisera les modèles existants pour les enchevêtrements de fibres microscopiques ainsi que les relations entre énergie d'interaction de van der Waals et dimensions des tubes développées dans le chapitre 2. Dans la littérature, l'ensemble des études concernant la compression des amas de nanotubes se concentrent sur un domaine de contraintes élevées (donc de fraction volumique ϕ maximale) dans lequel sont recherchées les éventuelles transitions de phase. Ces expériences consistent à appliquer une pression hydrostatique à l'aide d'une cellule diamant (ou rubis) et un liquide (paraffine) comme milieu transmetteur de pression, les changements de structure sont suivis par spectroscopie Raman (voire par exemple [216]). A notre connaissance, il n'existe pas d'étude de la compression des amas de nanotubes aux faibles fractions volumiques comme celle que nous présentons ici.

4.1 Introduction

Les propriétés de nanotubes individuels ont pu être mesurées à l'aide d'expériences de haute technicité requérant une préparation spécifique de l'échantillon. Tel est le cas des expériences :

- de traction uniaxiale à l'aide de deux pointes AFM dans un MEB.
- de flexion de nanotubes posés au travers des pores d'une alumine microporeuse.
- de déformation multiple par AFM avec le nanomanipulateur

Toutes ces expériences permettent de confirmer les prédictions théoriques de propriétés remarquables associées au nanotubes. Néanmoins, la plupart des applications potentielles

CHAPITRE 4. COMPRESSION ET RELAXATION DE RÉSEAUX DE NANOTUBES ENCHEVÊTRÉS

des nanotubes requièrent l'utilisation de quantité importante de nanotubes. Ainsi, pour exemple, bien que l'addition de quelques dixièmes de % en masse de nanotubes suffisent pour améliorer de manière considérable les propriétés d'une résine époxyde [141], il s'agit tout de même de plusieurs millions de nanotubes qui sont mis en jeu. De même, pour les applications ne mettant en jeu qu'un seul nanotube, telles que les pointes AFM, une connaissance des propriétés moyennes des nanotubes de l'échantillon dont il a été prélevé serait une bonne indication pour le choix de leur utilisation (sondage d'un matériau mou ou rigide). Enfin, la connaissance du comportement en compression d'un amas de nanotubes pourrait se révéler cruciale si le stockage de l'hydrogène dans les tubes était mis en évidence de manière reproductible.

L'importance des interactions au sein des ensembles de nanotubes est indéniable. La question est de savoir jusqu'à quelle échelle ces effets peuvent être ressentis. Comme on a pu le voir en § 1.3, on peut considérer que le comportement mécanique d'un nanotube individuel est bien établi (on peut le considérer comme une poutre avec un module d'Young entre 0.2 et 1 TPa). Le contexte est donc le suivant : quel est le comportement mécanique d'un ensemble de nanotubes ?, quel est l'effet des interactions de van der Waals sur ce comportement ?

Le choix du type d'ensemble de nanotubes (amas aléatoire 3D ou 2D, fibre, ruban, ...) ainsi que du type d'essai (traction, compression, flexion, ...) est crucial pour l'obtention de résultats fiables. On présente rapidement une méthode possible : la traction uniaxiale sur une fibre.

Traction uniaxiale de fibres de nanotubes

Lors de la synthèse de nanotubes par CVD, on peut trouver sur la paroi du four un dépôt qui lorsqu'il est décollé apparaît comme une nappe (film ou feuille mince) avec une cohésion des tubes dans celle-ci suffisante pour la manipulation. De cette nappe, on peut extraire à l'aide d'une pince une fibre (le terme est utilisée uniquement en relation avec l'aspect, i.e un fil fin et long, une mise en forme partielle est obtenue par la manipulation avec des pinces). La caractérisation de cet objet par MEB, MET et HRTEM, met en évidence sa nature multi-échelle. Il contient essentiellement des SWNT (diamètre 1-2 nm) et quelques MWNT (diamètre 15-100 nm). Les SWNT sont assemblés en faisceau de plusieurs dizaines de tubes parallèles. Les tubes et les faisceaux sont orientés aléatoirement, néanmoins une direction privilégiée apparaît à l'échelle du micron. L'enchevêtrement des tubes et des faisceaux de tubes forment donc une sous-structure à cette échelle. A l'échelle macroscopique (celle de la fibre), on retrouve cette direction privilégiée (obtenue par mise en forme manuelle (pinces)). Les différentes échelles de cette fibre sont présentées sur la figure 4.1.

Deux essais de traction uniaxiale in-situ MEB ont été réalisés (sans mesures de force et

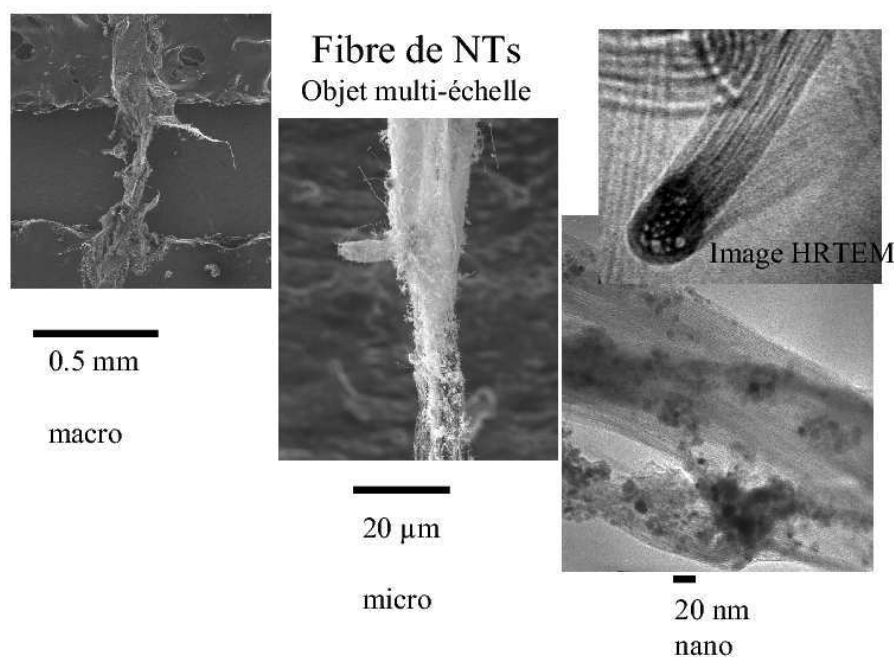


FIG. 4.1 – Fibre de nanotubes obtenue par mise en forme d'une nappe.

déplacement, ce dernier peut être mesuré sur les micrographies). Le premier avec une fibre tel qu'extraite de la nappe, le deuxième sur une fibre torsadée manuellement. Vues les dimensions des fibres (qqz dizaines de microns de diamètre, 500 microns de long) et leur fragilité, les fibres ne sont pas sollicitées directement. On utilise une éprouvette en aluminium sur laquelle on place deux rubans adhésifs qui servent d'attaches pour la fibre qui est déposée sur ce système. L'ensemble est placé dans une mini-machine de traction et l'éprouvette est attachée aux mors. La déformation de l'éprouvette est transmise à la fibre par l'adhésif (on a bien observé que la fibre ne glisse pas sur l'adhésif). Lors de l'essai sur la fibre non torsadée, la rupture de l'éprouvette précède et entraîne celle de la fibre (des déformations beaucoup plus importantes que celles observées (100%) étaient donc possibles). Dans le cas de la fibre torsadée, l'éprouvette en aluminium a été préalablement coupée en deux, la fibre est donc testée jusqu'à sa rupture réelle. La cohésion des tubes dans la fibre non torsadée est faible car la fraction volumique est faible (une simple observation des micrographies permet de l'évaluer à qqes %) et donc la distance entre fibres est importante. La cohésion est assurée par l'enchevêtrement ainsi que les forces de van der Waals. Le torsadage permet d'augmenter la cohésion en rapprochant les tubes entre eux. Néanmoins, on observe lors des essais que la contribution principale provient du glissement entre tubes, qui conduit à un affinement de la section et à l'alignement des tubes avec l'axe de sollicitation. Les différentes étapes des essais sont présentées sur la figure 4.2.

CHAPITRE 4. COMPRESSION ET RELAXATION DE RÉSEAUX DE NANOTUBES ENCHEVÊTRÉS

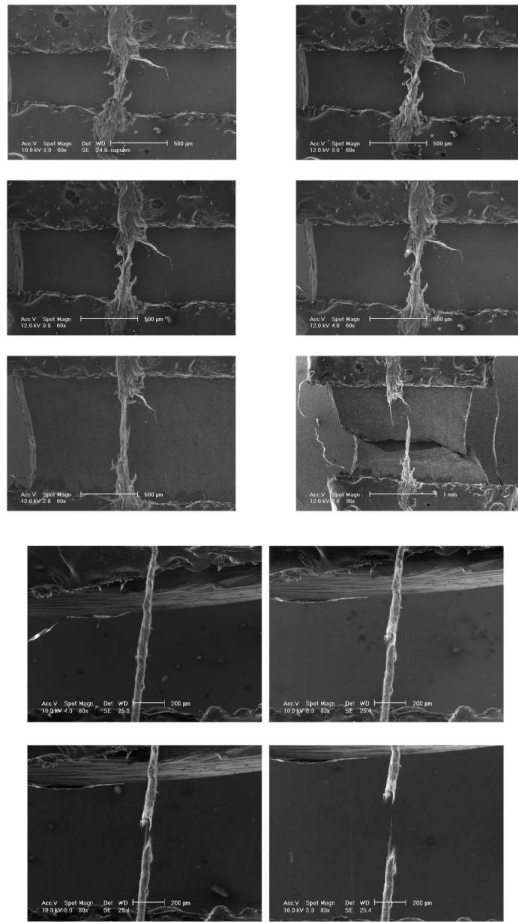


FIG. 4.2 – Essais de traction in-situ MEB sur une fibre tel qu’extraite de la nappe et sur une fibre torsadée.

Des essais mécaniques ”macroscopiques” sur ces fibres ont été menés avec une machine électromécanique, une cellule de force de 2 kg et un transducteur LVDT (Linear voltage-displacement transducer, relation linéaire entre tension mesurée et déplacement) pour la mesure de déplacement. La difficulté des essais réside dans la manipulation de la fibre lors de la mise en place sur la machine (la fibre peut se rompre avant que l’essai ait commencé). Les dimensions de la fibre sont mesurées par microscopie optique avant et après l’essai. Les courbes contrainte vraie-déformation vraie sont tracées (car la section s’affine au cours de l’essai, la section à rupture est toujours plus faible que la section initiale). (On rappelle que la déformation vraie $\epsilon_{vraie} = \ln(L/L_0)$ et que la contrainte vraie $\sigma_{vraie} = F \exp(\epsilon_{vraie})/S$, avec L , L_0 , F et S respectivement la longueur courante, la longueur initiale, la force et la section initiale de la fibre). Les courbes présentent un domaine non-linéaire à faible déformation puis sont linéaires jusqu’à la contrainte maximale. A partir de ce point, la contrainte décroît constamment jusqu’à la rupture (aucune force significative n’est mesurée, i.e inférieure à la résolution de la cellule de force soit 5 mN). La décroissance de la contrainte correspond au glissement des tubes après rupture de l’enchèvement. La me-

sure de la pente dans la zone linéaire, que l'on pourrait assimiler au module d'Young de la fibre (valeurs calculées 10-50 MPa, correspondant au module d'un polymère au dessus de la T_g , provenant des forces de van der Waals), diminue quand le diamètre de la fibre testée diminue. Les résultats sont néanmoins très dispersés et les mesures très bruitées car les forces mesurées sont de l'ordre de la dizaine de mN et les déplacements de moins de 1 mm. Le rapport $G = \sigma_{vraie}/\epsilon_{vraie}$, appelé module instantané, est représenté en fonction de la déformation vraie ϵ_{vraie} pour des fibres de différents diamètres sur la figure 4.3.

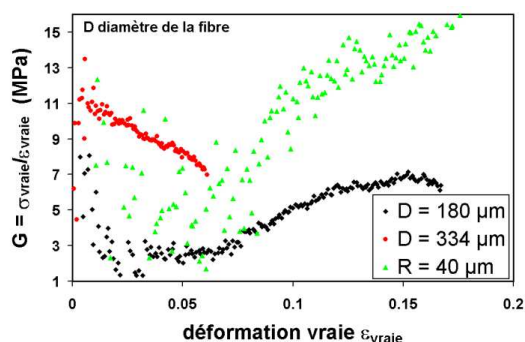


FIG. 4.3 – Module instantané en fonction de la déformation vraie pour des fibres de différents diamètres en traction uniaxiale

Une analyse détaillée nécessiterait la mesure de la fraction volumique de nanotubes dans la fibre. Outre le fait que cela nécessiterait la mesure de masse de moins de $1 \mu g$ (on a évalué la fraction volumique (plutôt surfacique) en observant les micrographies électroniques, les dimensions des fibres testées (diamètre D et longueur L) sont mesurées par microscopie optique et le volume est approximé par celui d'un cylindre soit $\pi D^2/4L$, la densité des nanotubes ρ est d'environ $1.8 g/cm^3$, on trouve alors la masse de la fibre $m = \phi \rho \pi D^2/4L$ entre 0.1 et $2 \mu g$ pour les fibres testées en prenant $\phi = 5\%$), la détermination précise du volume de la fibre présente une difficulté conséquente. L'accumulation d'incertitudes et d'approximations ne permet pas d'obtenir des résultats fiables. Dans ces conditions, on peut difficilement envisager de tester un modèle basé sur le glissement entre tubes. (Notons f la force de glissement par unité de longueur (force nécessaire pour faire glisser un tube sur un autre d'une unité de longueur), N le nombre de tube en contact à la déformation globale ϵ , la contrainte globale est donnée par $\sigma = NfL_0/S\epsilon$, avec L_0 et S la longueur utile et la section de la fibre respectivement.)

La difficulté que pose la manipulation et la mise en forme conduit ainsi naturellement à l'essai de compression. La fraction volumique de l'échantillon peut être mesurée sans difficulté en utilisant des masses mesurables (qqes dizaines de mg) et le confinement pour la mesure du volume occupé par l'échantillon. L'échantillon peut être testé sans traitement particulier (hormis la dispersion) et les grandeurs globales mesurées sans le recours à des capteurs in-situ. La simplicité apparente de cet essai mécanique implique un ef-

fort de modélisation et d'analyse afin de remonter aux propriétés locales. L'exploitation des résultats expérimentaux se fera à l'aide de modèles macroscopiques et permettra de déterminer si les interactions entre tubes jouent un rôle prépondérant, dans ce cas, un traitement particulier sera nécessaire.

Ce chapitre commence par des rappels concernant la mécanique d'un empilement aléatoire de fibres. Les deux principaux modèles de réseaux de fibres seront présentés ainsi que les résultats expérimentaux et numériques concernant le comportement en compression d'un enchevêtrement de fibres. Dans la deuxième partie, les expériences de compression uniaxiale confinée d'enchevêtrements de nanotubes seront exposées. La validité des modèles de réseaux de fibres sera examinée et un modèle incluant les forces de van der Waals sera proposé. La troisième partie du chapitre concerne la relaxation d'un amas de nanotubes et l'analyse dans le cadre de l'activation thermique. Enfin, la dernière partie traitera du comportement électrique des enchevêtrements de nanotubes en compression.

4.2 Mécanique d'un empilement aléatoire de fibres

4.2.1 Les matériaux fibreux

Les matériaux fibreux (assemblage de fibres) forment une classe de matériau intervenant dans de nombreuses applications : textiles et habillement (laine de mouton, coton, fibres polymère), isolation thermique (laine de verre), renforcement mécanique (composites), filtration, ...

Les fibres dont ils sont constitués peuvent être d'origine :

- animale comme la laine de mouton dont les fibres ont des écailles, une section à peu près circulaire et présentent une distribution des diamètres assez importante,
- végétale comme le coton dont les fibres présentent une section aplatie et distribuée pour le coton naturel ou à peu près circulaire et constante pour le coton mercerisé,
- ou artificielle comme les fibres polymère qui sont lisses et de diamètre contrôlé.

Le comportement mécanique des matériaux fibreux est difficile à décrire notamment en raison de l'inhomogénéité des contacts par lesquels la contrainte est transmise et de la non-linéarité qui en découle. Une bonne revue du comportement mécanique des matériaux fibreux tissés et non-tissés est donnée par un recueil d'articles d'une conférence de 1979 intitulée "mécanique des assemblées de fibres flexibles" édité par Hearle et al. [217].

Le comportement mécanique d'un enchevêtrement de fibres présente quelques particularités : l'inhomogénéité provenant de l'orientation des fibres, la réorganisation des fibres lors d'une sollicitation et donc la modification de la structure interne de l'enchevêtrement, le

transfert de charge s'opère par formation de contacts. Les principales caractéristiques de ce comportement notamment la non-linéarité de la courbe provenant de la disparition et de la formation de nouveaux contacts ont pu être capturées par un modèle simple, le modèle de Van Wyk.

Pour une bonne revue du modèle de Van Wyk et des modèles développés à partir de celui-ci (le plus abouti étant assurément celui de Toll), on recommande la thèse d'Alkhagen [218]. On introduit ici le modèle de Van Wyk en s'inspirant largement de la présentation qui en est faite dans la thèse précédemment citée.

4.2.2 Le modèle de Van Wyk

La méthode traditionnelle pour tester les assemblées de fibres (une boîte remplie de fibres refermée par un piston) est connue depuis longtemps. En 1938, Schofield [219] testait la laine par cette méthode (dans le cadre de l'étude du feutrage de la laine de mouton) et trouva expérimentalement que la contrainte variait comme le cube de la fraction volumique. En 1946, Van Wyk [220] est le premier à concevoir un modèle pour la compression d'une assemblée de fibres. Les principales hypothèses de son modèle sont :

- le mécanisme gouvernant le comportement est la flexion des fibres,
- une fibre est représentée par plusieurs poutres droites de longueur 2λ chargées à mi-longueur et fixées aux extrémités (i.e pas de glissement aux contacts),
- la déflexion est proportionnelle à la distance entre contacts.

Nombre de contacts

La fraction volumique d'une assemblée de fibres est

$$\phi = \frac{N_f V_f}{V_{total}} = n_f V_f$$

avec

(4.1)

N_f le nombre de fibres

V_f le volume d'une fibre

n_f le nombre de fibres par unité de volume

Les fibres sont des cylindres de rayon R et de longueur L , on peut donc écrire

$$(4.2) \quad \begin{aligned} \phi &= n_f \pi R^2 L \\ \text{et} \\ n_f &= \frac{\phi}{\pi R^2 L} \end{aligned}$$

On souhaite connaître le nombre de contacts par unité de volume dans un empilement aléatoire de fibres. On détermine d'abord le nombre de contacts par fibre n_c en introduisant une fibre à l'intérieur de l'enchevêtrement et en calculant la probabilité qu'elle intersecte les autres fibres. $\frac{\phi}{V_f}$ = probabilité de trouver une fibre dans une unité de volume.

$\phi = \frac{\text{volume des fibres}}{\text{volume total}}$ = probabilité d'intersecter une zone contenant des fibres.

$\phi \pi R^2 L$ = volume d'intersection, i.e le volume total de la fibre insérée en contact avec les autres fibres.

Le volume impliqué dans un contact est supposé égal à $\pi R^2 2R$ si les fibres sont perpendiculaires (on fait ici des approximations importantes qui modifient les valeurs absolues mais pas les relations de proportionnalité).

$$(4.3) \quad n_c = \frac{1}{2} \frac{\text{volume d'intersection}}{\text{volume d'un contact}} = \frac{1}{2} \frac{\phi \pi R^2 L}{\pi R^2 2R} = \frac{\phi L}{4R}$$

Le nombre de contacts par unité de volume est simplement

$$(4.4) \quad N = n_f \times n_c = n \frac{\phi L}{4R} = \frac{\phi}{\pi R^2 L} \frac{\phi L}{4R} = \frac{\phi^2}{4\pi R^3}$$

La distance moyenne entre contacts est par définition

$$(4.5) \quad \lambda = \frac{L}{n_c} = \frac{4R}{\phi}$$

La distance moyenne entre contacts est donc inversement proportionnelle à la fraction volumique. Dans [218], des relations exactes de la distance moyenne entre contacts et du nombre de contacts par unité de volume dans un empilement 3D aléatoire de fibres sont données : $\lambda = \frac{\pi d}{8\phi}$ et $N = \frac{4\phi^2}{\pi d^3}$ avec d le diamètre de la fibre. Par la suite, on utilisera ces relations.

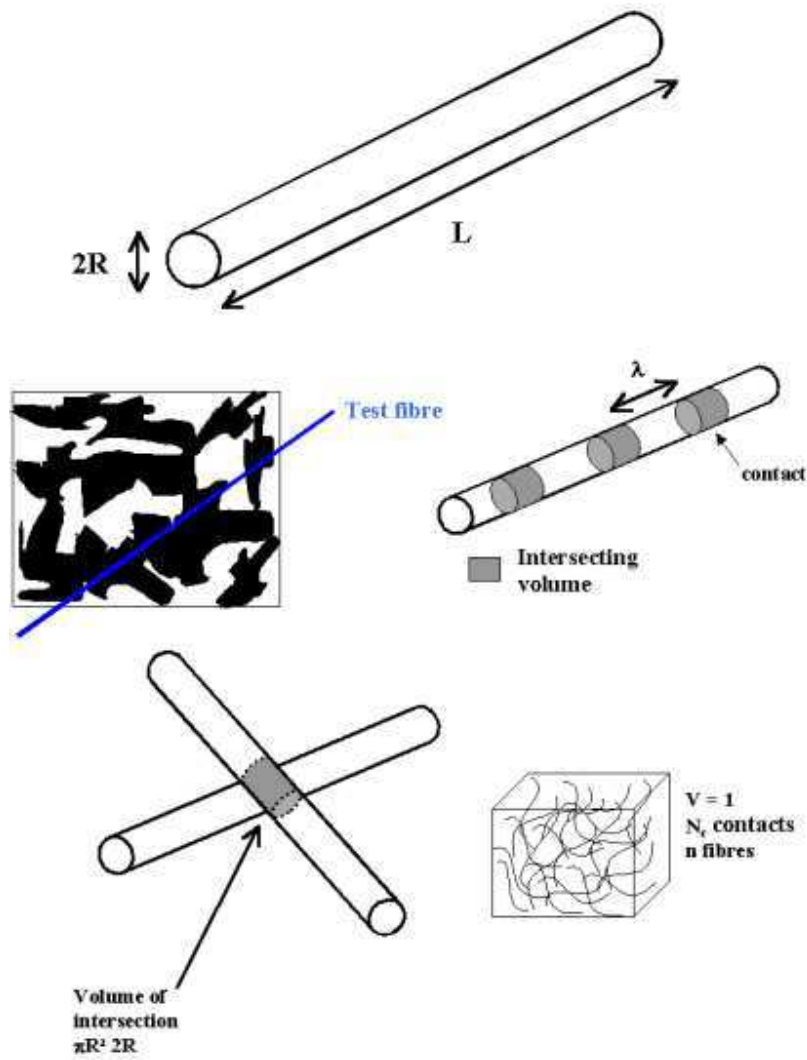


FIG. 4.4 – Croquis du modèle

de la force au contact à la contrainte globale

Le comportement de l'empilement de fibres sous compression est supposé être gouverné par la flexion de l'unité élémentaire que constitue une poutre de longueur 2λ (deux fois la distance moyenne entre contacts) chargée à mi-longueur et fixée à ses extrémités. Van Wyk supposa aussi que le déplacement disponible était proportionnel à la distance entre contacts.

$$(4.6) \quad h \propto \lambda \propto \frac{d}{\phi}$$

La déflexion d'une poutre de longueur 2λ soumise à une force ponctuelle f appliquée à mi-longueur est

$$h = \frac{f\lambda^3}{6EI}$$

CHAPITRE 4. COMPRESSION ET RELAXATION DE RÉSEAUX DE NANOTUBES ENCHEVÊTRÉS

I est le moment quadratique et pour une poutre de section circulaire de diamètre d , $I = \frac{\pi d^4}{64}$

$$\Rightarrow \frac{f}{h} = \frac{3\pi E d^4}{32\lambda^3}$$

avec $\lambda = \frac{\pi d}{8\phi}$

$$\frac{f}{h} = \frac{48E}{\pi^2} d\phi^3$$

En notation incrémentale,

$$(4.7) \quad \frac{\partial f}{\partial h} = \frac{48E}{\pi^2} d\phi^3$$

La contrainte globale (contrainte de Cauchy) σ est reliée aux forces de contact f_i comme il suit

$$\sigma = \frac{1}{V} \sum_i f_i r_i$$

V est le volume total

r_i est la distance entre le contact i et le barycentre du segment de fibre sollicité

Dans ce cas, la force de contact f est supposée être la même en chaque contact ainsi que la distance λ , ce qui donne

$$\sigma = \frac{1}{V} n f \lambda$$

n est le nombre de contacts

$$\Leftrightarrow \sigma = N f \lambda$$

avec N le nombre de contacts par unité de volume

L'hypothèse $h \propto \lambda$ avec h est la hauteur de l'unité de déformation permet d'écrire

$$\partial\sigma \propto -Nh\partial f \propto -\left(\frac{4\phi^2}{\pi d^3}\right) \left(\frac{d}{\phi}\right) \left(\frac{48E}{\pi^2} d\phi^3\right) \partial h$$

$$\text{avec } \partial(h\phi) = 0 \text{ qui donne } \partial h = -h \frac{\partial\phi}{\phi}$$

$$\partial\sigma \propto E\phi^2 \partial\phi$$

En intégrant,

$$(4.8) \quad \begin{aligned} \sigma &\propto \int_{\phi_0}^{\phi} E\phi^2 \partial\phi \\ &\propto E(\phi^3 - \phi_0^3) \end{aligned}$$

Le modèle de Van Wyk prédit donc une relation entre contrainte et fraction volumique suivant une loi de puissance avec un exposant égal à 3, $\sigma = kE(\phi^3 - \phi_0^3)$, et un paramètre de structure k caractéristique de la géométrie de l'amas. Ce paramètre englobe plusieurs inconnues notamment le coefficient caractérisant les conditions aux limites des segments de fibres sollicités en flexion ainsi que le point d'application de la force et le coefficient reliant la distance entre contacts à la déflexion d'un segment.

4.2.3 Les modèles basés sur le modèle de Van Wyk

Les hypothèses simplificatrices utilisées par Van Wyk lui ont permis de dériver une relation simple permettant de décrire ses résultats expérimentaux de compression de la laine de manière satisfaisante. Néanmoins, le modèle est limité aux fibres au rapport d'aspect élevé, orientées aléatoirement et ignore la friction entre fibres. C'est pourquoi de nombreux auteurs se sont attachés à dériver des expressions incluant les éléments négligés par Van Wyk. On trouve une excellente présentation des développements réalisés sur ce sujet dans [218]. Il s'agit tout d'abord de l'expression du nombre de contacts par unité de volume. Komori et al. établissent une relation prenant en compte l'orientation des fibres en introduisant la fonction d'orientation notée f qui décrit la probabilité d'intersection (en 3D aléatoire, $f_{3D} = \pi/4$ et en 2D aléatoire, $f_{2D} = 2/\pi$). L'expression la plus aboutie est celle établie par Toll [221] qui inclut l'effet de longueur finie des fibres, en introduisant la longueur moyenne des fibres notée l et une fonction d'orientation notée g (en 3D aléatoire, $g_{3D} = 1/2$ et en 2D aléatoire, $g_{2D} = 2/\pi$) :

$$N = \frac{16}{\pi^2 d^3} f \phi^2 + \frac{8}{\pi d^2 l} (1 + g) \phi^2$$

L'effet d'une distribution en diamètre des fibres a aussi été prise en compte par Alkhagen et Toll [218]. Plusieurs tentatives visant à intégrer les effets stériques apparaissant aux fractions volumiques élevées n'ont pas permis d'établir une expression fiable du nombre de contacts.

Lors d'essais cycliques de compression, les courbes présentent une forte hystérésis qui trouve son origine dans l'existence de contacts glissants dans l'amas de fibres. Ces glissements d'une fibre sur l'autre sont irréversibles et conduisent à une réorganisation de l'amas et à sa densification. Pan et al. [222] présentent un modèle micromécanique et une méthode itérative avec une mise à jour des paramètres géométriques de l'amas à chaque pas de calcul permettant de reproduire l'hystérésis.

Toll [223] met en évidence le fait que tous les enchevêtrements de fibres quelque soit leur arrangement suivent une loi de puissance avec un exposant n en compression uniaxiale, ainsi la relation suivante est valide pour tous les empilements de fibres :

$$\sigma = kE(\phi^n - \phi_0^n)$$

Dans le cas d'un arrangement aléatoire bidimensionnel, Toll montre que l'exposant $n = 5$. Il démontre que la présence de ligne de contact (et non plus seulement de contact ponctuel comme c'est le cas en 3D aléatoire) donne lieu à des exposants bien supérieurs à 3. Les exposants qu'il relève expérimentalement pour des faisceaux de fibres alignées sont compris entre 7 et 15.5.

Dans le modèle de Van Wyk, seule la flexion est prise en compte. Alkhagen et Toll ont développé un modèle prenant en compte l'ensemble des déformations possibles des fibres (torsion, flexion) ainsi que l'effet de réorganisation des fibres en cours de compression (l'arrangement 3D aléatoire, par exemple, devient 2D aléatoire par compression). On note que dans le cas de la compression d'un arrangement 3D aléatoire de fibres aux faibles fractions volumiques ($\phi < 10\%$), le modèle de Toll prédit le même comportement que le modèle de Van Wyk, soit $\sigma \propto \phi^3$. L'ensemble de ces développements est bien décrit dans la thèse d'Alkhagen [218].

Enfin, dernièrement [224], un modèle dérivé du modèle de Van Wyk et prenant explicitement en compte la courbure et le diamètre des fibres prédit un comportement identique au modèle de Van Wyk, donc de nouveau $\sigma \propto \phi^3$.

Le modèle de Van Wyk est donc robuste si l'on considère le cas d'un empilement 3D aléatoire de fibres à faible fraction volumique ($\phi < 10\%$).

4.2.4 Le modèle B2R (Baudequin-Ryschenkow-Roux)

Baudequin et al. [225] se sont intéressés au comportement mécanique de la laine de verre. Un modèle pour décrire la compression d'un réseau de fibres interconnectées aux contacts a été développé en considérant que ce problème présentait deux échelles : le diamètre des fibres qui reste constant, et contrôle l'élasticité, et la distance entre contacts, qui varie au fur et à mesure de la compression. L'empilement des fibres étant lâche, les fibres sont remplacées par des arcs et leur comportement décrit par l'élasticité curviligne, en prenant en compte uniquement la flexion. Les différentes configurations de l'empilement à différentes contraintes peuvent être reliées par une loi d'échelle, ce qui implique un comportement en loi de puissance de la contrainte en fonction de la distance entre contacts λ .

Les hypothèses sont les suivantes : la distance entre contacts est constante pour une contrainte donnée, les fibres obéissent à l'élasticité linéaire sur tout le domaine de déformation, la compression et l'élongation des fibres sont ignorées.

La laine est un empilement de couches désordonnées. Dans une couche, le nombre de

contacts par unité de surface est $1/\lambda^2$. L'incrément de contrainte infinitésimal autour d'un état d'équilibre $d\sigma$ donne lieu à une augmentation de force transmise dF

$$\frac{1}{\lambda^2}dF = d\sigma$$

L'élasticité curviligne donne la rigidité en flexion k en fonction de la longueur (une distribution en diamètre étroite est considérée, la dépendance en diamètre est ignorée)

$$k \propto \lambda^{-3}$$

Le coefficient apparent de Poisson est nul ainsi le déplacement relatif moyen est en moyenne parallèle à la direction de compression. Le déplacement relatif U de contacts voisins augmente comme

$$dU \propto k^{-1}dF \propto \lambda^5 d\sigma$$

La variation d'épaisseur de l'échantillon dh résultant de l'incrément de contrainte $d\sigma$ est donnée par $dU \times$ le nombre de contacts le long d'un chemin continu à travers l'échantillon. Ce nombre dépend de la structure, il résulte de l'orientation des fibres et de l'arrangement de la laine. Dans le cas de fibres arrangées en couches perpendiculaires à l'axe de compression, le nombre de contacts est considéré ici fixe. Ainsi,

$$dh \propto \lambda^5 d\sigma$$

La déformation est définie par $\epsilon = \delta h/h_0$ (avec h_0 l'épaisseur initiale de l'échantillon), donc

$$d\epsilon \propto \lambda^5 d\sigma$$

Jusqu'à présent, la statistique de la distance entre contacts était ignorée. Elle est introduite par la détermination de la probabilité de formation d'un contact $p(\lambda, \sigma)d\sigma$ au cours d'un incrément de contrainte $d\sigma$. Le volume balayé par une fibre est $dv \propto \lambda dU \propto \lambda^6 d\sigma$. La probabilité de formation d'un contact est considérée comme simplement proportionnelle au volume balayé. Ainsi,

$$p(\lambda, \sigma)\frac{d\sigma}{\sigma} \propto dv$$

$$\text{et } p(\lambda, \sigma) \propto \lambda^6 \sigma$$

Il y a trois contributions à l'évolution du nombre de segments au cours d'un incrément de contrainte $d\sigma$:

- une fraction va former un nouveau contact avec une probabilité $p(\lambda, \sigma)d\sigma$ et disparaît donc de la population initiale
- de la même façon, un segment de longueur λ' va créer un nouveau contact, ce qui va

CHAPITRE 4. COMPRESSION ET RELAXATION DE RÉSEAUX DE NANOTUBES ENCHEVÊTRÉS

donner naissance à un segment de longueur λ et un segment de longueur $\lambda' - \lambda$.

En supposant qu'un contact peut se former n'importe où sur le segment d'origine, le nombre de segments susceptibles de former ces contacts est $n(\lambda', \sigma)$. La probabilité de ces événements est $q(\lambda \rightarrow \lambda')$ et $q(\lambda \rightarrow \lambda' - \lambda)$

Le bilan est

$$\frac{dn(\lambda, \sigma)}{d\sigma} = -n(\lambda, \sigma)p(\lambda, \sigma) + \int_{\lambda}^{inf} n(\lambda', \sigma)q(\lambda \rightarrow \lambda')d\lambda' + \int_{\lambda}^{inf} n(\lambda', \sigma)q(\lambda \rightarrow \lambda' - \lambda)d\lambda'$$

L'équation est résolue par l'analyse des moments et donne la relation entre la distance moyenne entre contacts et la contrainte courante

$$\langle \lambda \rangle \propto \sigma^{-1/3}$$

Avec les relations précédentes, il vient

$$\frac{d\sigma}{d\epsilon} \propto \lambda^{-5} \propto \sigma^{5/3}$$

en intégrant,

$$\sigma \propto (\epsilon^* - \epsilon)^{-3/2}$$

En terme de fraction volumique ϕ ($\epsilon = 1 - \frac{\phi_0}{\phi}$), on obtient la relation

$$\sigma \propto \left(\frac{\phi_0}{\phi} - \frac{\phi_0}{\phi^*} \right)^{-3/2} \propto \left(\frac{\phi^*}{\phi} - 1 \right)^{-3/2}$$

ou

$$\sigma \propto \left(\frac{\phi\phi^*}{\phi^* - \phi} \right)^{3/2}$$

En résumé, une relation entre la distance entre contacts et l'incrément de contrainte est établie. La relation entre le déplacement local et l'incrément de contrainte est alors directe. En supposant une configuration en couche empilées perpendiculaires à l'axe de sollicitation, le lien entre déplacement global (et donc l'incrément de déformation) et incrément de contrainte est fait. A ce niveau, il s'agit encore d'une relation locale car elle fait intervenir la distance entre contacts.

L'introduction de la statistique des contacts (l'évolution du nombre de segments) permet d'obtenir une équation de flux de la population de segments. En résolvant cette équation par l'analyse des moments, Baudequin et al. dérivent alors une relation entre la distance moyenne entre contacts et la contrainte globale (ils proposent aussi un raisonnement d'échelle

pour retrouver la même relation).

Une intégration suffit alors pour établir la relation entre la contrainte globale et la déformation globale.

Ce modèle est par la suite utilisé pour l'analyse de résultats expérimentaux de compression uniaxiale d'échantillons parallélépipédiques de laine de verre de section 200×200 mm et d'épaisseur initiale autour de 130 mm (fraction volumique initiale 0.4%). Les fibres de verre (diamètre moyen $4 \mu\text{m}$) formant les échantillons sont disposées aléatoirement dans des couches empilées. Les fibres sont collées à leurs points de contacts par de la résine phénolique. Les essais sont conduits à vitesse constante dans le domaine $4 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$ à $4 \times 10^{-2} \text{s}^{-1}$. Une large déformation est appliquée à l'échantillon qui est ensuite déchargé. Cette déformation va donner lieu à la rupture d'un certain nombre de fibres et d'autres phénomènes irréversibles, elle n'est donc pas prise en compte. C'est la seconde compression qui est analysée.

D'après Baudequin et al., les résultats expérimentaux suivent parfaitement leur modèle pour les déformations supérieures à 60%. En deçà de 30%, le comportement est linéaire élastique en raison de la présence de résine phénolique utilisée comme colle, dans ce domaine de faible déformation, c'est la distance entre contacts, et non la formation des contacts, qui gouverne la compression.

Nous avons scanné puis extrait les points expérimentaux à partir des courbes présentées dans l'article de Baudequin et al. afin d'analyser ces résultats et les comparer notamment aux prédictions de Van Wyk.

Pour cela, on utilise la relation entre déformation et fraction volumique

$$\phi = \frac{m}{\rho S(h_0 - \delta h)} = \frac{m}{\rho S h_0} \frac{1}{1 - \epsilon} = \frac{\phi_0}{1 - \epsilon}$$

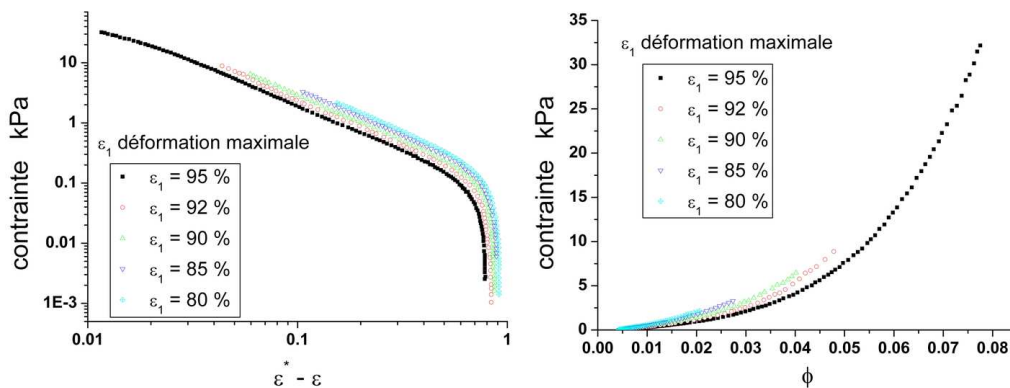


FIG. 4.5 – Courbe présentée dans l'article de Baudequin et al., et courbe contrainte-fraction volumique retracée à partir des données de l'article.

CHAPITRE 4. COMPRESSION ET RELAXATION DE RÉSEAUX DE NANOTUBES ENCHEVÊTRÉS

En traçant la courbe $\log(\text{contrainte})$ - $\log(\text{fraction volumique})$ (figure 4.6), on voit apparaître trois régimes

- un régime linéaire au début de la compression ($\phi < 0,8\%$ soit $\epsilon < 50\%$) comme indiqué dans l'article (par le jeu des développements limités ($\phi \propto \frac{1}{1-\epsilon} \simeq 1 + \epsilon$ quand $\epsilon \ll 1$), on comprend bien que $\sigma \propto \epsilon$ (i.e l'élasticité linéaire) est équivalent à $\sigma \propto \phi$ aux faibles déformations).
- un premier régime non-linéaire avec un exposant $1,8 \pm 0,05$ pour $0,7\% < \phi < 3\%$ ($50\% < \epsilon < 86,7\%$).
- un deuxième régime non-linéaire ($\phi > 3\%$ soit $\epsilon > 86,7\%$) avec un exposant qui tend vers celui de Van Wyk (i.e exposant 3) quand la déformation maximale appliquée à l'échantillon augmente.

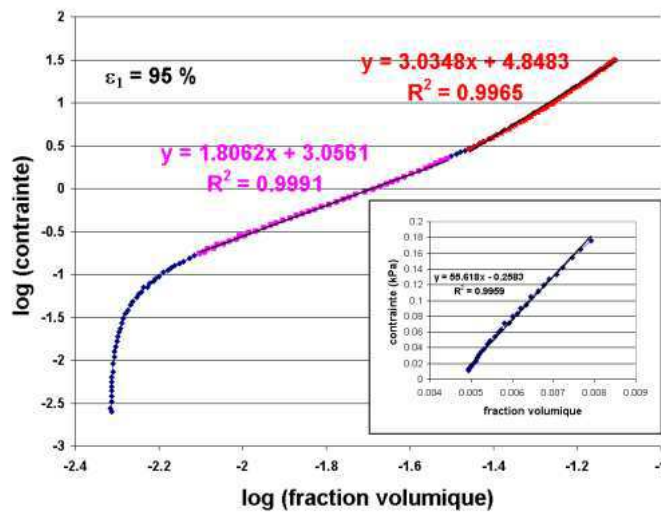


FIG. 4.6 – Courbe $\log(\text{contrainte})$ - $\log(\text{fraction volumique})$ pour $\epsilon_1 = 95\%$ (retracée à partir de l'article de Baudequin et al.) et droites d'interpolation. En encart, la courbe contrainte-fraction volumique linéaire du régime 1 interpolée par une droite.

4.2.5 Comparaison du modèle de Van Wyk et du modèle B2R

Les deux principaux (et à notre connaissance, uniques) modèles d'enchevêtrements aléatoires de fibres que sont le modèle de Van Wyk et le modèle B2R conduisent tout deux à une relation non-linéaire entre contrainte et fraction volumique. La principale différence est la valeur de l'exposant de cette loi (3 pour Van Wyk contre 1.5 pour B2R). A première vue, les deux modèles traitent de la compression d'un enchevêtrement aléatoire de fibres en considérant que la formation de contacts, entre lesquels des segments de fibres travaillent essentiellement en flexion, est le phénomène gouvernant le comportement non-linéaire. La différence pourrait donc provenir de la manière de calculer les grandeurs caractéristiques

4.2. MÉCANIQUE D'UN EMPILEMENT ALÉATOIRE DE FIBRES

locales, telles que le nombre de contacts ou la distance entre contacts, et de les relier aux grandeurs macroscopiques mesurables, i.e contrainte globale et fraction volumique. Nous avons rassemblé l'ensemble des relations établies dans chaque modèle dans le tableau 4.1.

grandeur	modèle de Van Wyk	modèle B2R
force locale f_c	$df_c \propto \lambda d\sigma$	$df_c \propto \lambda^2 d\sigma$
	$f_c \propto \sigma^{2/3} \propto \phi^2$	$f_c \propto \sigma^{1/3} \propto \phi^{1/2}$
distance entre contacts λ	$\lambda \propto \sigma^{-1/3}$	$\lambda \propto \sigma^{-1/3}$
	$\lambda \propto 1/\phi$	$\lambda \propto 1/\sqrt{\phi}$
Nombre de contacts par unité de volume N	$N \propto 1/\lambda^2$	$N \propto 1/\lambda^2$
	$N \propto \phi^2$	$N \propto \phi$
déformation globale ϵ	$d\epsilon \propto \lambda^4 d\sigma$	$d\epsilon \propto \lambda^5 d\sigma$
fraction volumique ϕ $\phi = \frac{\phi_0}{1-\epsilon}$; $d\phi = -\frac{d\epsilon}{(1-\epsilon)^2}$	$d\phi \propto \lambda^2 d\sigma$	$d\phi \propto \lambda^4 d\sigma$
contrainte globale σ	$\sigma \propto \phi^3$	$\sigma \propto \phi^{3/2}$

TAB. 4.1: Tableau comparatif des relations issues des modèles de Van Wyk et B2R

On peut noter que lorsque le nombre de contacts par unité de volume est exprimé en fonction de la distance entre contacts, la relation de proportionnalité est la même mais lorsque l'on considère la variation par rapport à la fraction volumique, elle diffère. La fraction volumique est plus représentative de l'état de l'amas, on va donc raisonner avec cette grandeur. Le nombre de contacts par unité de volume augmente plus vite dans le modèle B2R ($\propto \phi$, $\phi < 1$) par rapport au modèle de Van Wyk ($\propto \phi^2$) de même que la force de contact de B2R ($\propto \phi^{1/2}$) comparée au modèle de Van Wyk ($\propto \phi^2$). Le modèle B2R prédit un comportement plus rigide que le modèle de Van Wyk puisque l'exposant de la loi de puissance est plus faible (1.5 contre 3 ; et $\phi < 1$). L'évolution plus rapide de la force de contact et du nombre de contacts est à l'origine de cette rigidité accrue (figure 4.7).

On propose en annexe une interprétation du modèle B2R (annexe A).

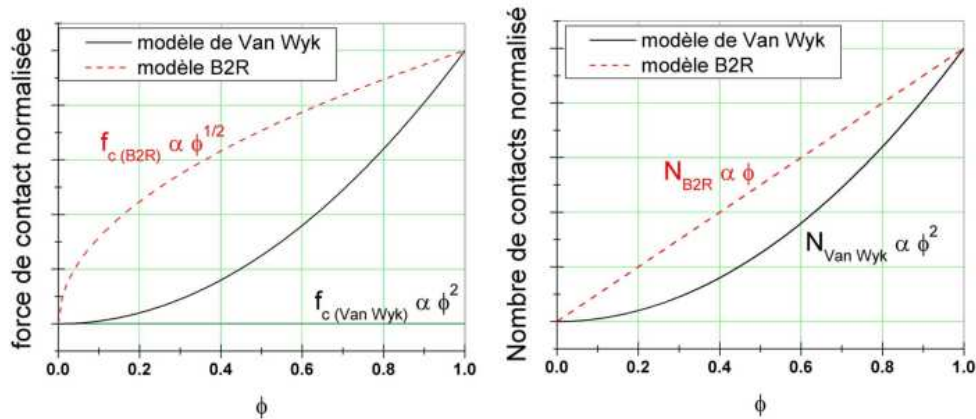


FIG. 4.7 – Force de contact et nombre de contacts par unité de volume en fonction de la fraction volumique dans les deux modèles (Van Wyk et B2R).

4.2.6 Autres modèles

Les modèles pour réseaux de biopolymères flexibles

Il s'agit de modèles développés [226, 227] notamment pour les réseaux réticulés de filaments d'actine (une protéine en double hélice jouant un rôle important dans les cellules notamment pour la stabilité mécanique, la division, ...). Ces filaments ont un diamètre de l'ordre de $7nm$ et une longueur moyenne de l'ordre $20\mu m$. Ils forment un réseau de filaments interconnectés aux points de réticulation. Différentes longueurs caractéristiques se distinguent : la longueur de persistance (longueur sur laquelle les chaînes polymères sont droites et ne peuvent former de boucles, dépend de la température), la longueur entre contacts (qu'il s'agisse de points de réticulation ou simplement d'enchevêtrement), la taille de maille du réseau (distance moyenne entre chaînes ou taille des pores). La relation entre le module d'élasticité G et la concentration en actine c_A a été établie pour différents réseaux en considérant à la fois l'élongation et la flexion des filaments ainsi que le nombre de contacts (tout comme dans les modèles de VanWyk et de B2R).

Pour les réseaux fortement réticulés de chaînes flexibles, $G \propto c_A^{5/2}$.

$G = d\sigma/d\epsilon$ et $c_A \propto \phi$. $\epsilon = 1 - \phi_0/\phi$ ainsi $d\epsilon = \phi_0/\phi^2 d\phi$. On peut alors déduire la relation entre contrainte et fraction volumique. $d\sigma \propto \phi_0 \phi^{1/2} d\phi$ soit $\sigma \propto \phi^{3/2}$.

Pour les réseaux de chaînes semi-flexibles,

- aux concentrations élevées, $G \propto c_A^{11/5}$ soit $\sigma \propto \phi^{6/5} (\propto \phi^{1.2})$ (un régime où l'élongation des filaments est prépondérante [227]).
- aux faibles concentrations, $G \propto c_A^2$ soit $\sigma \propto \phi$ (régime où la flexion des filaments est

prépondérante [227]).

Les matériaux cellulaires

Les matériaux cellulaires présentent quelques points communs avec les matériaux fibreux, notamment une forte porosité et un comportement non-linéaire, néanmoins l'aspect figé de la structure rend toute analogie possible difficile. Le module d'Young des matériaux cellulaires suit globalement la relation suivante [228] : $E \propto \phi^2$ soit $d\sigma/d\epsilon \propto \phi^2$, or $\phi = \phi_0/(1 - \epsilon)$ (en notant ϕ_0 la fraction volumique initiale) donc $d\epsilon = \phi_0/\phi^2 d\phi$, on en déduit que $d\sigma \propto \phi_0 d\phi$ soit $\sigma \propto \phi$.

4.2.7 Les résultats expérimentaux de la littérature

En 1938, Schofield présente un article [219] avec une série d'essais de compression de la laine en accord avec le modèle de Van Wyk (figure 4.8).

Un récipient parallélépipédique de dimensions $38 \times 20 \times 38 \text{pouces}^3$ soit $96.52 \times 50.8 \times 96.52 \text{cm}^3$ est rempli avec 2,38 kg de laine de mouton (masse volumique $\rho = 1.3 \text{g.cm}^{-3}$). La laine est comprimée à l'aide d'un piston s'adaptant parfaitement à la boîte donc de section 4903cm^2 . La masse utilisée pour comprimer et l'épaisseur de l'échantillon sont mesurées.

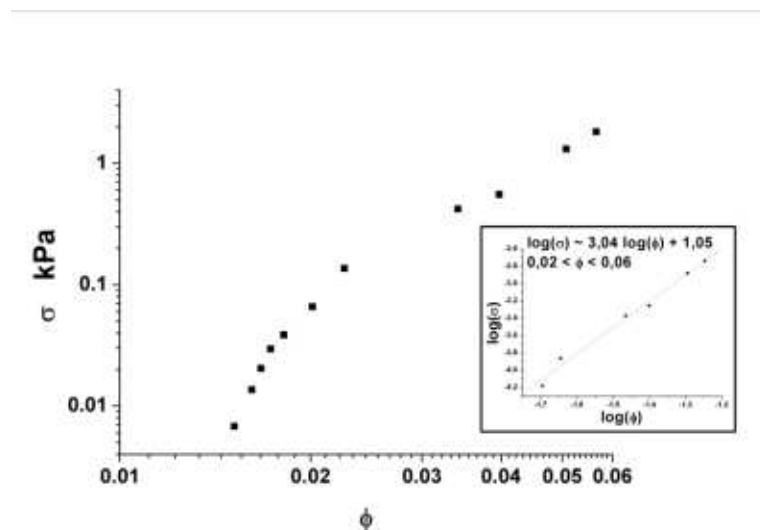


FIG. 4.8 – Courbe contrainte-fraction volumique retracée à partir des données de l'article de Schofield.

Il est à noter que le modèle de Van Wyk reproduit bien les résultats expérimentaux de

CHAPITRE 4. COMPRESSION ET RELAXATION DE RÉSEAUX DE NANOTUBES ENCHEVÊTRÉS

compression de la laine. Les travaux suivants le modèle de Van Wyk se résument à améliorer ce dernier en y incorporant les effets négligés par Van Wyk.

L'un des problèmes fondamentaux dans le modèle de Van Wyk est la détermination de la constante sans dimension k . Plusieurs auteurs ont essayé d'attribuer une valeur correcte à ce paramètre par le calcul ou par l'expérience, quelques valeurs sont donnés dans le tableau 4.2.

auteur	méthode	k	référence
Van Wyk	calcul	2/3 0.67	[220]
Lee et al.	calcul	3/32 0.094	[229]
Dunlop	expérience	laine (0.0028 – 0.025)	[230, 231]
	piston-cylindre	laine(0.024 ± 0.007)	
	méthode acoustique	polyester(0.032 ± 0.01)	
		acrylic(0.06 ± 0.019)	
		viscose(0.055 ± 0.025)	

TAB. 4.2 – Tableau des valeurs de la constante sans dimension k issues de la littérature

4.2.8 Les résultats numériques de la littérature

Roberts et al. [232] ont développé un modèle pour la simulation de la compression d'un réseau de fibres enchevêtrées et disposées aléatoirement. Un modèle pour une fibre est d'abord établi, il relie l'abscisse curviligne et la force. Cette relation est introduite dans l'équation de Newton qui est résolue pour tous les segments de fibres. Les contacts sont gérés à l'aide d'une force d'attraction-répulsion entre fibres. Ces simulations sont en accord avec le modèle de Van Wyk aussi bien concernant la relation contrainte-fraction volumique (qui est une loi de puissance d'exposant 3) que pour la relation linéaire entre nombre de contacts et fraction volumique.

Durville [233] développe un programme basée sur les éléments finis en accord avec le modèle de Roux. Une analyse statistique des résultats de ces simulations a permis d'établir que la densité de probabilité des forces de contact suit une exponentielle décroissante, ce qui correspond bien à ce que décrivent Roberts et al. : une grande proportion de forces faibles et une faible proportion de grandes forces. Sur la figure 4.9, on peut voir des courbes contrainte-fraction volumique ainsi que le rapport force moyenne locale/force globale en fonction de la fraction volumique.

4.3. PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES EN COMPRESSION D'UN AMAS DE NANOTUBES

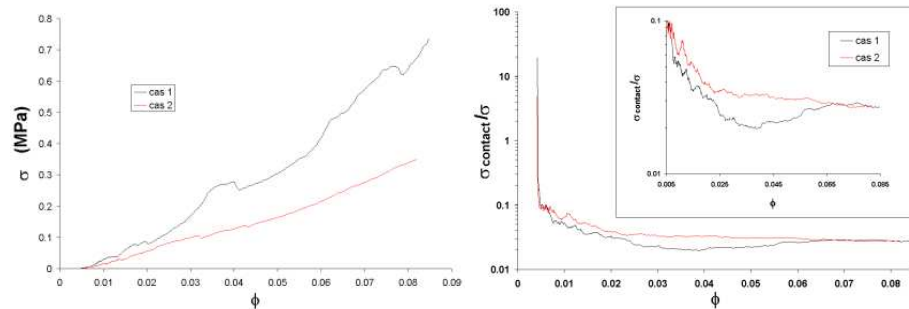


FIG. 4.9 – Courbe contrainte-fraction volumique et rapport force moyenne locale/force globale en fonction de la fraction volumique (simulations de Durville).

clearpage

4.3 Propriétés mécaniques en compression d'un amas de nanotubes

Nous avons réalisé des essais de compression cyclique sur des amas de nanotubes confinés dans un tube cylindrique isolant fermé à une extrémité par un couvercle en aluminium. Les nanotubes sont comprimés à l'aide d'un piston s'insérant parfaitement dans le tube. Un schéma du montage est présenté sur la figure 4.10. Ce montage permet de réaliser des essais de compression confinée sur des poudres et de mesurer simultanément la résistance ohmique à l'aide d'une mesure quatre fils (connectés sur le couvercle et le piston).

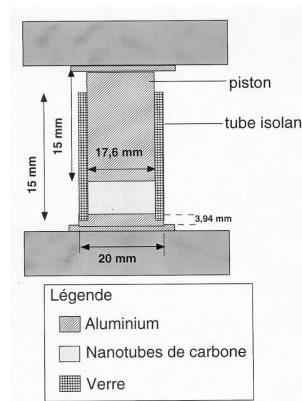


FIG. 4.10 – Montage pour la compression

Tout comme dans le cas des composites, on souhaite disposer d'un amas le plus lâche possible afin de sonder le comportement effectif des nanotubes et non pas celui des agrégats de nanotubes. On use de la même méthode de dispersion, la plus simple, l'agitation magnétique du mélange nanotubes / méthanol. Après évaporation du solvant et un chauffage modéré pour éliminer les dernières traces de solvant, l'amas est pesé à l'aide d'une balance de

CHAPITRE 4. COMPRESSION ET RELAXATION DE RÉSEAUX DE NANOTUBES ENCHEVÊTRÉS

précision et prêt à être testé.

Les nanotubes sont placés dans le tube isolant refermé, d'un côté, par un couvercle en aluminium et, de l'autre, par un piston en aluminium. L'ensemble est placé dans une machine électromécanique de type Instron. Une cellule de force de 50 kg est utilisée et le déplacement est mesuré à l'aide d'un LVDT (linear voltage-displacement transducer).

Connaissant la masse de l'amas m , la surface sollicitée S , le déplacement Δh (la hauteur initiale de l'échantillon h_0 est déterminée en établissant une hauteur de référence à l'aide d'un plot étalon en aluminium de hauteur connue soumis à une contrainte suffisante pour établir un contact franc typiquement 10 N (la déformation appliquée est négligeable)) et la densité ρ étant évaluée à l'aide des mesures de diamètres réalisées lors des observations au MET (on impose $\rho = 1.8g/cm^3$), on peut calculer la fraction volumique de l'amas par

$$(4.9) \quad \phi = \frac{m}{\rho S(h_0 - \Delta h)}$$

Trois types d'amas ont été testés correspondant aux trois traitements décrits dans le chapitre 3. Les nanotubes de ces amas sont de trois longueurs moyennes (50, 10 et 1 μm). Dans ces amas, le niveau d'agrégation est différent. Les nanotubes de type C, les plus courts, présentent un enchevêtrement moindre et sont donc plus sensibles à l'agrégation (que les plus longs type A et B) bien que l'attraction de van der Waals soit plus faible puisqu'ils sont plus courts. Les courbes contrainte-fraction volumique pour les nanotubes de type A, B et C (4.11) ont été interpolées par la fonction $\sigma = kE(\phi^n - \phi_0^n)$ afin de déterminer si la théorie de Van Wyk est valide dans le cas d'un enchevêtrement de fibres nanoscopiques, les nanotubes.

Selon Van Wyk, le modèle est valide jusqu'à 10% (observations expérimentales sur la laine, définition géométrique du nombre de contacts (effet stérique non pris en compte)), les données sont donc analysées tout d'abord dans ce domaine ($\phi < 10\%$). Les valeurs des exposants pour chaque courbe sont indiquées sur la figure 4.11 et l'ensemble des paramètres résumés dans le tableau 4.3. Les valeurs de l'exposant pour la première charge du premier essai sont comprises entre 3.04 et 3.23 correspondant de manière sensible au modèle de Van Wyk. Le modèle de Van Wyk semblent donc bien adapter pour l'étude du comportement en compression des nanotubes. Une interpolation des courbes avec la fonction $\sigma = k(\frac{1}{\phi} - \frac{1}{\phi^*})^{-n}$ donne des exposants supérieurs à 2.6, le modèle de Baudequin et al. (exposant 3/2) n'est donc pas valide. Lors du deuxième essai, qui est réalisé sur le même échantillon sans redispersion (il s'agit simplement d'un déchargement complet), l'exposant augmente de 8 à 38% suivant le type de nanotubes. Les nanotubes de type A et C voient

4.3. PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES EN COMPRESSION D'UN AMAS DE NANOTUBES

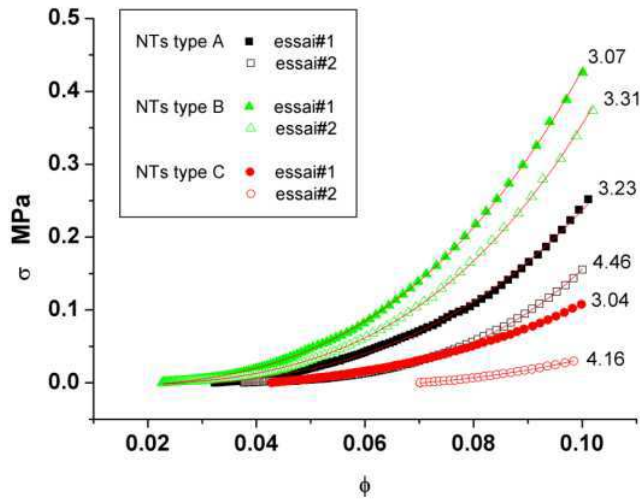


FIG. 4.11 – Courbes contrainte-fraction volumique des nanotubes (type A, B et C) interpolées par $\sigma = kE(\phi^n - \phi_0^n)$.

leur exposant augmenter de plus de 30% tandis que pour les nanotubes de type B, l'augmentation est de moins de 10%. L'augmentation de l'exposant correspond à la densification de l'échantillon qui tend vers un arrangement bidimensionnelle (l'exposant du cas 2D aléatoire est 5). Les nanotubes (type A) les plus longs (donc où l'attraction de van der Waals est la plus importante) sont les plus enchevêtrés et donc plus sensibles à l'agglomération et à la densification irréversible. Les nanotubes (type C) les plus courts sont moins sujet à l'enchevêtrement car leur longueur ne le permet pas (ce sont des petits bâtonnets). Bien que l'attraction de van der Waals soit plus faible, les effets de densification seront les plus importants car les arrangements sont plus facilement opérables et les contacts peuvent s'établir sur toute la longueur des tubes. L'arrangement bidimensionnelle sera atteint plus facilement

		kE (MPa)	ϕ_0	n
nanotubes type A	essai #1	4127	0.032	3.23
	essai #2	45 292	0.038	4.46
nanotubes type B	essai #1	5098	0.024	3.07
	essai #2	7291	0.026	3.31
nanotubes type C	essai #1	127	0.042	3.04
	essai #2	622	0.070	4.16

TAB. 4.3 – Tableau des paramètres obtenus par interpolation des courbes $\sigma - \phi$ par $\sigma = kE(\phi^n - \phi_0^n)$.

(i.e. avec une contrainte moindre).

4.3.1 Un modèle de Van Wyk incluant les interactions de van der Waals

En collaboration avec le Professeur Toll de l'Université de technologie "Chalmers" de Göteborg, nous nous proposons de modifier le modèle de Van Wyk afin d'y incorporer les forces de van der Waals. On va considérer l'énergie totale d'interaction de van der Waals dans l'entrelacement de nanotubes, que l'on note W . Partant de cette énergie, nous allons calculer la composante parallèle à l'axe de sollicitation de la contrainte résultant de cette énergie, cette contrainte est notée σ_{vdW} . On suppose donc que l'énergie mécanique et l'énergie d'interaction sont indépendantes, la contrainte résultant de l'énergie d'interaction va donc simplement s'ajouter à la contrainte globale dans la relation de Van Wyk.

$\sigma_{vdW} = \frac{\partial W}{\partial \phi} \frac{\partial \phi}{\partial J}$ avec $J = \frac{\Delta V}{V}$ la variation de volume relative.

$\phi V = V_f$ (V_f est le volume occupé par les fibres, c'est une constante) Il vient alors $\dot{\phi}V + \dot{V}\phi = 0$ qui donne $\frac{\dot{\phi}}{\phi} = -\frac{\dot{V}}{V} \Rightarrow \Delta\phi = -\frac{\Delta V}{V}\phi$ d'où l'on tire $\frac{\partial \phi}{\partial J} = -\phi$.

On peut alors écrire

$\sigma_{vdW} = -\phi \frac{\partial W}{\partial \phi} = -\phi \frac{\partial W}{\partial N} \frac{\partial N}{\partial \phi}$ avec N le nombre de contacts par unité de volume. Comme on l'a vu un peu plus haut (paragraphe 4.2.2), dans le cas d'un arrangement 3D aléatoire, le nombre de contacts par unité de volume s'écrit $N = \frac{4\phi^2}{\pi d^3}$ (d est le diamètre des fibres) ainsi $\frac{\partial N}{\partial \phi} = \frac{8\phi}{\pi d^3}$.

Finalement, on arrive au résultat suivant

$$\sigma_{vdW} = -\frac{8}{\pi d^3} \phi^2 \frac{\partial W}{\partial N}.$$

Dans cette expression, le facteur $\frac{\partial W}{\partial N}$ est simplement l'énergie d'interaction par contact que l'on va noter E_c . Le modèle de Van Wyk modifié pour prendre en compte les interactions de van der Waals s'exprime comme il suit

$$\sigma + \sigma_{vdW} = kE(\phi^3 - \phi_0^3)$$

soit

$$\sigma = kE(\phi^3 - \phi_0^3) + k_2 E_c \phi^2$$

avec $k_2 = \frac{8}{\pi d^3}$.

L'énergie par contact est négative si l'on considère qu'à l'intersection de deux tubes, ceux-ci sont à l'équilibre. Le deuxième terme est donc négatif et la contrainte ainsi calculée est

4.3. PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES EN COMPRESSION D'UN AMAS DE NANOTUBES

plus faible que celle prédite par Van Wyk pour un même niveau de fraction volumique. Le modèle modifié est donc moins rigide en raison des interactions de van der Waals qui contribuent à "tasser" l'amas, ce qui correspond bien à un exposant supérieur à 3 sans cette correction.

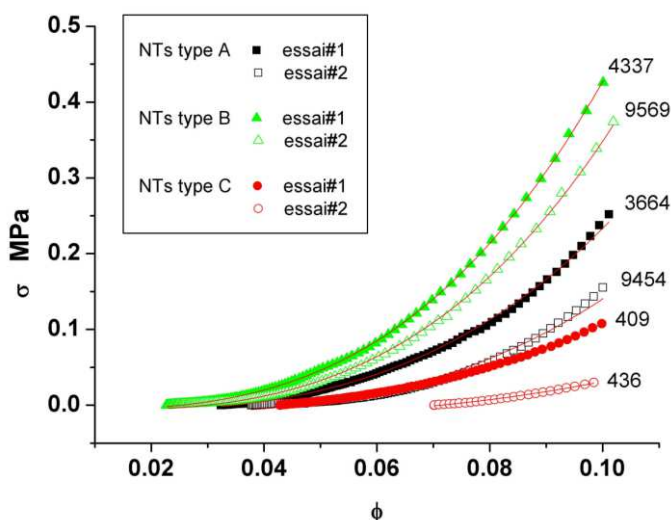


FIG. 4.12 – Courbes contrainte-fraction volumique des nanotubes (type A, B et C) interpolées par $\sigma = kE(\phi^3 - \phi_0^3) + \frac{8}{\pi d^3}\phi^2 E_c$. Face à chaque courbe, est indiquée l'énergie de contact en eV.

De nouveau, nous avons interpolé les résultats expérimentaux en utilisant cette fois la relation du modèle de Van Wyk modifié avec kE et E_c comme paramètres ajustables. Les valeurs de ϕ_0 déterminées précédemment sont utilisées et un diamètre moyen $d = 100nm$ est imposé. La valeur de E_c (en eV) est indiquée pour chaque courbe sur la figure 4.12. Les valeurs déduites par interpolation sont réunies dans le tableau 4.4.

		kE (MPa)	Energie par contact E_c (eV)
nanotubes type A	essai #1	259	-4337
	essai #2	190	-9569
nanotubes type B	essai #1	448	-3664
	essai #2	394	-9454
nanotubes type C	essai #1	118	-409
	essai #2	50	-436

TAB. 4.4 – Tableau des valeurs de kE et E_c obtenues par interpolation des courbes $\sigma - \phi$ par $\sigma = kE(\phi^3 - \phi_0^3) + \frac{8}{\pi d^3}\phi^2 E_c$

Dans le chapitre 2, des calculs simplifiés des interactions de van der Waals ont été conduits. Nous pouvons ainsi comparer ces calculs aux résultats déduits de l'expérience. L'énergie

d'interaction au contact de l'intersection de deux MWNT perpendiculaires de rayon $50nm$ a été évaluée à $-127eV$ précédemment (paragraphe 2.3). On voit que l'on sous-estime largement cette interaction, au mieux, on peut comparer notre estimation à la valeur obtenue pour les nanotubes de type C ($\simeq -430eV$). Dans tous nos calculs numériques d'interaction, les tubes sont supposés rigides et indéformables, de plus, on s'est intéressé au cas le plus défavorable, l'angle droit. Dans un enchevêtrement réel, la section peut se déformer et ainsi améliorer la surface de contact et augmenter l'énergie de l'intersection. Les intersections se font selon des angles quelconques autour de l'angle droit. Enfin, nous n'avons pas pris en compte l'effet des nanotubes voisins qui pourrait être non négligeables. Il est intéressant de noter que la valeur expérimentale la plus proche de notre estimation est celle de l'échantillon présentant le moins d'effet d'enchevêtrement (NTs type C) en raison de la réduction de longueur. C'est bien la situation dans laquelle l'effet des voisins sera moindre.

4.3.2 Compression à $\phi > 10\%$

Les essais ont été menés pour des fractions volumiques supérieures à 10% et on remarque en réalisant des cycles entre 10 et 20%, que la contrainte en charge est linéaire avec la fraction volumique (figure B.1 en annexe B). Les courbes ont été interpolées par une droite dans ce régime et la pente $\frac{\Delta\sigma}{\Delta\phi}$ est représentée en fonction du nombre de charges sur la figure B.2 en annexe B. La pente $\frac{\Delta\sigma}{\Delta\phi}$ donne une information sur la résistance à la compression. On observe aux cours des cycles que cette quantité diminue et converge vers une valeur limite dans le cas des tubes de type A et C. $\frac{\Delta\sigma}{\Delta\phi}$ diminue aussi lors du deuxième essai. On note aussi que $\frac{\Delta\sigma}{\Delta\phi}$ diminue avec la longueur des tubes puisque les valeurs relevées pour les tubes de type A sont supérieures à celles des tubes de type B, elles-même supérieures à celles des tubes de type C. Cette quantité renseigne donc sur la capacité de réorganisation de l'amas. Plus la longueur des tubes est faible, plus il est aisé d'atteindre un arrangement bidimensionnel.

4.3.3 Essais mécaniques

Des essais de compression sur les nanotubes ont été répétés de manière intensive de manière à identifier l'exposant caractéristique de la relation non-linéaire entre contrainte et fraction volumique et mettre en évidence les conditions menant à un exposant différent de celui prédit par Van Wyk.

Comme dans le cas des fibres micrométriques (traité en annexe C), on a pu observer qu'une dispersion médiocre des nanotubes ou la répétition des essais sur un même échantillon conduit à un arrangement bidimensionnel aléatoire pour lequel l'exposant est 5, comme

on peut le voir sur la figure B.3 en annexe B.

L'effet de la forme des particules formant l'amas a été traité en annexe C.

4.4 Relaxation d'un amas de nanotubes

On utilise des nanotubes multifeuilletés alignés produits par CVD par injection. Des micrographies électroniques sont présentées sur la figure 4.13.

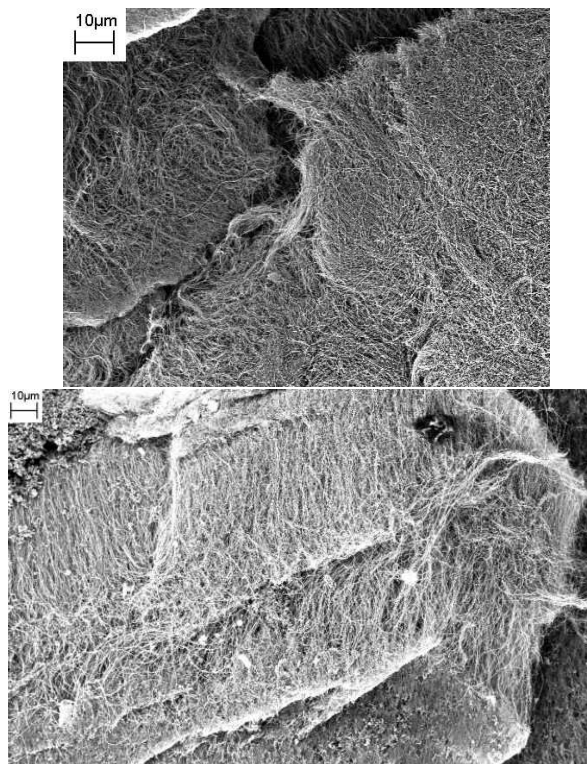


FIG. 4.13 – Micrographies électroniques des nanotubes alignés produits par CVD.

Les nanotubes sont tout d'abord dispersés par agitation magnétique dans l'éthanol jusqu'à son évaporation. Ils forment alors un film assez uniforme de quelques dixièmes de mm d'épaisseur où les nanotubes s'arrangent en un enchevêtrement aléatoire bidimensionnel (étant donné leur longueur de plusieurs dizaines de microns, les tubes s'orientent dans des plans parallèles). On découpe dans ce film une forme en disque dont on détermine la surface et l'épaisseur par microscopie optique (figure 4.14 et 4.15) afin d'évaluer la fraction volumique initiale ($\phi_0 = \frac{m}{\rho S h_0} \simeq 24.4\%$).

L'amas a été testé à l'aide d'une machine électromécanique de type Instron avec une cellule de force de 1000 N. L'amas a été soumis à des cycles de charge-décharge en compression

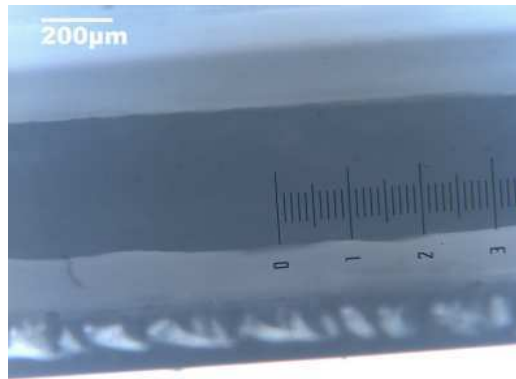


FIG. 4.14 – Film de nanotubes entre deux plaques de verre pour la mesure de l'épaisseur ($\simeq 380\mu m$) par microscopie optique.

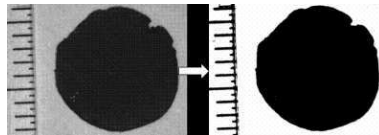


FIG. 4.15 – Section du film de nanotubes et image binarisée pour la mesure de surface ($\simeq 66mm^2$).

uniaxiale jusqu'à l'équilibre (les courbes se superposent, il n'y a plus de densification) puis l'échantillon est chargé jusqu'à une force donnée, la déformation est alors fixée et on suit l'évolution de la contrainte avec le temps. Des relaxations à différentes forces initiales ont été menées (figure 4.16).

Les courbes suivent toutes une même tendance néanmoins la détermination d'une courbe maîtresse s'avère difficile. La relation la plus proche, comme on peut le voir sur la figure 4.17, est $\left(1 - 2\frac{\sigma}{\sigma_0}\right) \sigma_0^{0.35} - 0.45\sigma_0^{0.58} = K \log t$.

L'arrangement des nanotubes est similaire à celui d'un plat de spaghetti. On pourrait donc penser qu'un simple modèle rhéologique du type Kelvin-Voigt (un ressort en parallèle à un amortisseur système auquel s'ajoute un ressort en série) ou Maxwell (ressort en série avec un amortisseur) pourrait permettre de décrire la relaxation de ce matériau apparemment viscoélastique. Ces deux modèles donnent la relaxation de la contrainte une décroissance exponentielle $\sigma \propto e^{-t/\tau}$ avec un temps caractéristique, que l'on note τ . En fait, les courbes expérimentales présentent une dépendance logarithmique de la contrainte vis-à-vis du temps. Ce type de comportement peut être reproduit par un modèle du type Maxwell généralisé qui consiste à mettre en parallèle plusieurs systèmes (ressort+amortisseur en série). Ce type de modèle permet de représenter le comportement des polymères thermoplastiques [234] et conduit, pour la relaxation de la contrainte, à une relation du type $\sigma \propto \sum_i \omega_i e^{-t/\tau_i}$. Cette

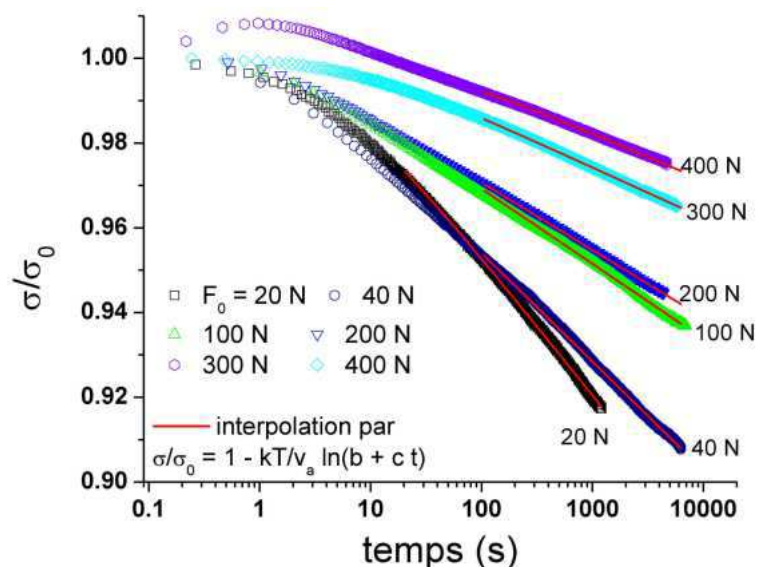


FIG. 4.16 – Courbes normalisées de relaxation de la contrainte à différentes forces initiales.

somme pondérée d'exponentielles décroissantes avec différents temps caractéristiques est équivalente à la décroissance logarithmique observée, une illustration est présentée sur la figure 4.18.

Néanmoins, ce type de modèle sous-entend que l'origine de la relaxation est la réalisation en parallèle de phénomènes présentant des temps caractéristiques différents. Dans la littérature, la notion de phénomènes hiérarchiquement corrélés (ou de dynamique des phénomènes hiérarchiquement contraints) [235] est souvent utilisée afin de donner un sens physique au modèle. Les phénomènes ne sont plus indépendants mais s'induisent les uns les autres. La réalisation des phénomènes présentant les temps caractéristiques les plus faibles relaxent certains degrés de liberté et permet ainsi que des phénomènes avec des temps caractéristiques plus élevés se produisent. La répétition de cette séquence produit une relaxation lente. La relation de Kohlrausch [236] est utilisée pour décrire de façon générale la relaxation dans les systèmes complexes interagissant fortement. Il s'agit d'une exponentielle étendue avec un coefficient β ($\beta = 2.7$ pour les expériences de cinétique de consolidation, des valeurs plus élevées sont obtenus pour les polymères). Pour décrire cette décroissance sur plusieurs décades, d'autres auteurs utilisent simplement la décroissance logarithmique [237] (c'est le comportement universel, valide pour différents matériaux (polymères, métaux, bois, ...) et différents phénomènes comme la compaction des poudres granulaires [238], la densification des sols sous sollicitations cycliques [239], la compaction et le vieillissement physique d'empilements denses de particules [240], pour la relaxation des verres en considérant l'effet d'événements de densification locale [241]). Une loi de puissance a été utilisée pour décrire la relaxation lente dans le cas de polymères réticulés (caoutchouc naturel) [242].

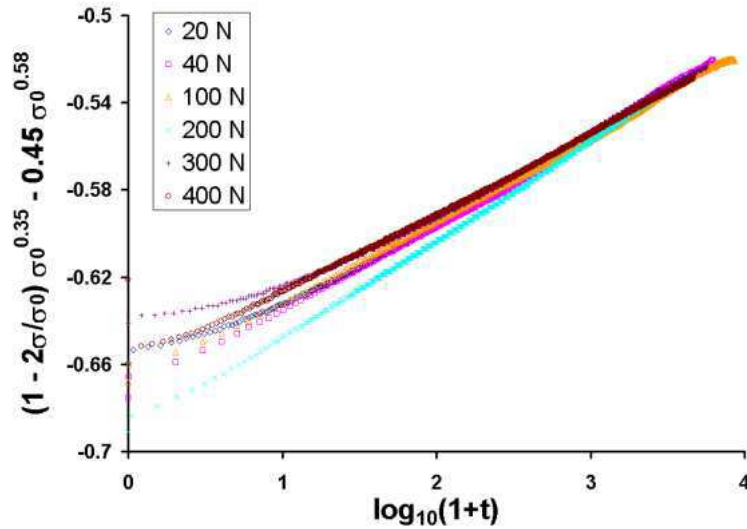


FIG. 4.17 – Courbe ”maîtresse asymptotique”.

En collaboration avec le Professeur Bernard Jouffrey, on propose de décrire la relaxation des amas de nanotubes dans le cadre de l’activation thermique. La barrière locale d’activation thermique est notée E_a , si l’énergie apportée au système par les vibrations thermiques est suffisante alors la barrière peut être franchie et conduit au glissement d’un tube sur un autre. Le glissement d’un tube au niveau du contact est le phénomène que l’on suppose à l’origine de la relaxation. Le volume impliqué dans ce glissement est le volume d’activation noté v_a . La vitesse de déformation peut s’écrire $\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_0 e^{-(E_a - \sigma v_a)/(k_B T)}$ avec $k_B = 1,38 \times 10^{-23} J.K^{-1}$ la constante de Boltzmann. En régime élastique, on peut écrire $\dot{\epsilon} = K\dot{\sigma}$. Il vient alors $\ln(K'\dot{\sigma}) = -\frac{E_a - \sigma v_a}{k_B T}$. On aboutit à l’équation différentielle suivante $\frac{\partial \ln(K'\dot{\sigma})}{\partial \sigma} = \frac{v_a}{k_B T}$ qui a pour solution (en injectant l’équation différentielle dans un programme de calcul symbolique) $\sigma = \sigma_0 - \frac{k_B T}{v_a} \ln(C_1 + C_2 t)$ avec C_1 et C_2 des constantes.

Les courbes ont été interpolées par cette fonction logarithmique du temps. En prenant $T = 298K$, on calcule à partir des valeurs obtenues pour chaque courbe le volume d’activation. On peut alors tracer ce volume en fonction de la force initiale appliquée à l’amas (figure 4.19). Il varie comme l’inverse de la contrainte initiale, un comportement déjà observé dans le cadre de l’interprétation par l’activation thermique [243] et ce indépendamment du type de matériau. Le traitement par le formalisme de l’activation thermique implique que la déformation est une exponentielle de l’énergie d’activation, cette dernière variant comme la contrainte. Etant donné que la contrainte varie comme le log du temps, il n’y a pas d’autre possibilité que $v_a \propto 1/\sigma_0$.

Ce volume d’activation correspond au volume impliqué lors du glissement d’un tube sur un autre.

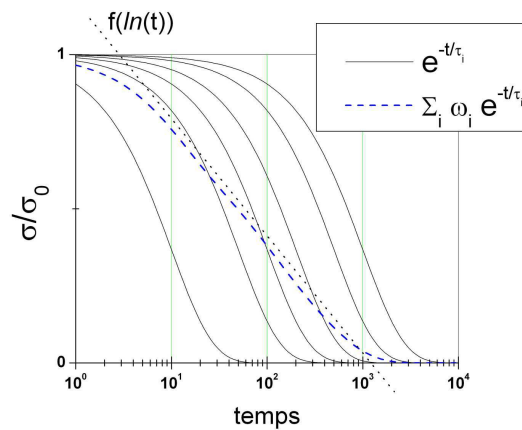


FIG. 4.18 – Une somme d'exponentielles avec différents temps caractéristiques est équivalente à une décroissance logarithmique

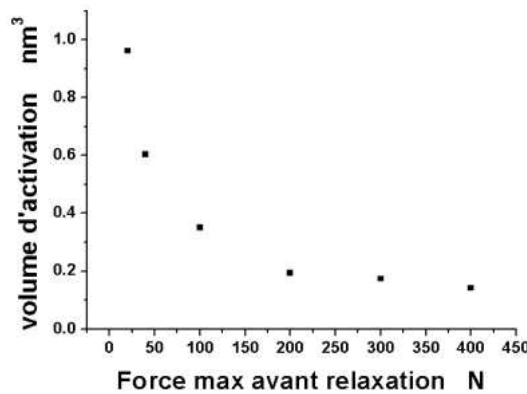


FIG. 4.19 – Volume d'activation déterminé par interpolation des courbes de relaxation.

On peut déterminer la surface de glissement S_c en divisant ce volume d'activation par la distance entre tubes au niveau du contact d_c . On prendra la distance d'équilibre entre tubes non contraints soit 3.2\AA . En divisant cette surface de glissement par le diamètre de la surface de contact supposée circulaire, on obtient le déplacement de glissement.

Dans la suite de la discussion, on va évaluer la surface de contact ainsi que le nombre d'atomes de manière à déterminer la barrière d'énergie au glissement et ainsi vérifier que les aspects microscopiques du modèle sont valides.

Lorsque la force au contact (on appelle force au contact, la somme des forces appliquées sur un contact, et la force de contact, la force locale conséquence de l'application d'une contrainte globale) est suffisamment importante, les tubes se déforment localement. Cette force au contact peut être uniquement du type van der Waals comme il est indiqué dans [109] où une force de $5.5nN$ conduit à 20% de déformation locale. Il s'agissait d'un tube

CHAPITRE 4. COMPRESSION ET RELAXATION DE RÉSEAUX DE NANOTUBES ENCHEVÊTRÉS

posé sur un autre tube déposé sur un substrat. La force d'attraction exercée par le substrat conduit à cette déformation locale.

La surface en contact entre deux objets a fait l'objet de nombreux travaux depuis la contribution fondatrice de Hertz en 1881 [244]. Le rayon a de l'aire de contact est une fonction de la force appliquée P suivant la relation établie par Hertz pour deux sphères de rayon R_1 et R_2 , de module d'Young E_1 et E_2 , de coefficient de Poisson ν_1 et ν_2

$$a^3 = \frac{PR^*}{K^*} \text{ avec } R^* \text{ le rayon réduit, } R^* = \frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2},$$

$$\text{et } E^* \text{ le module réduit, } \frac{1}{E^*} = \frac{3}{4} \left(\frac{1-\nu_1^2}{E_1} + \frac{1-\nu_2^2}{E_2} \right)$$

Cette relation décrit de façon satisfaisante la surface de contact entre objets en l'absence d'adhésion (si aucune force n'est appliquée, le rayon de la zone de contact est nul). Les forces de surface peuvent jouer un rôle prépondérant dans le contact notamment pour les objets nanométriques ; lorsque la force appliquée est nulle, la surface de contact ne l'est pas. Deux modèles ont été développés afin de tenir compte de ces forces de surface.

En 1971, Johnson, Kendall et Roberts (JKR) [245] détermine la surface de contact adhésif entre une sphère rigide et un demi-espace élastique, en introduisant le travail thermodynamique d'adhésion w (dans le cas où il s'agit du même matériau pour les deux objets $w = 2\gamma$, γ étant la tension de surface) dans le modèle de Hertz, suivant la relation (connue sous le nom de modèle JKR)

$$a_{JKR}^3 = \frac{R^*}{K^*} \left(P + 3\pi w R + \sqrt{6\pi w R P + (3\pi w R)^2} \right)$$

En 1975, Derjaguin, Muller et Toporov (DMT) [246] introduisent la force d'adhésion entre deux sphères dans le modèle de Hertz, ce qui conduit à la relation suivante (connue sous le nom de modèle DMT)

$$a_{DMT}^3 = \frac{R^*}{K^*} (P + 2\pi w R)$$

Ces deux modèles ont été comparés [247, 248] et il apparaît que chacun correspond à un extrême lorsque l'on considère le paramètre μ correspondant au rapport de la déformation élastique due à l'adhésion et du champ d'action des forces de surface. Le modèle JKR est adapté au cas d'une forte adhésion de gros objets de faible module. Inversement, le modèle DMT représente le cas d'une faible adhésion de petits objets de module élevé. Dans notre cas, on s'intéresse dans un premier temps au cas le plus simple à traiter : le contact entre deux nanotubes, de même rayon R , perpendiculaires sans application d'une force (cas équivalent à une sphère de rayon R en contact avec un plan (rayon infini) donc $R^* = R$). Les formules obtenues pour chaque modèle sont les suivantes

$$a_{JKR} = 6 \frac{1-\nu^2}{E} \pi \gamma R^2$$

$$a_{DMT} = 18 \frac{1-\nu^2}{E} \pi \gamma R^2$$

R le rayon du tube, E le module de Young, ν le coefficient de Poisson, γ la tension de surface.

Sur la figure 4.20, sont représentés le rayon de contact a , la surface de contact $s = \pi a^2$ et le nombre d'atomes impliqués (en divisant la surface de contact par la surface par atome (2.62\AA^2)) en fonction du rayon des tubes (dans notre cas $R \in [10; 20\text{nm}]$) pour les deux modèles DMT et JKR en prenant des valeurs typiques soit $E = 1 \text{ TPa}$, $\nu = 0.28$ et la tension de surface du graphite $\gamma = 0.2\text{J/m}^2$.

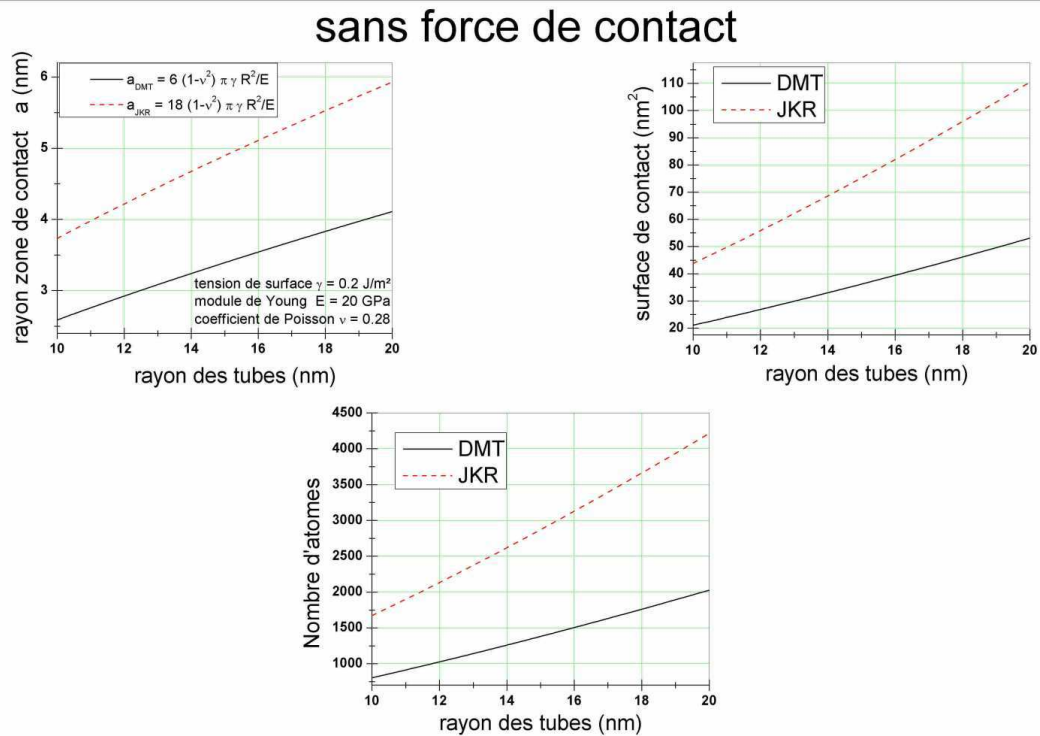


FIG. 4.20 – Rayon, surface et nombre d'atomes impliqués dans le contact en fonction du rayon des tubes.

On va maintenant évaluer la force de contact f_c (on suppose que la contrainte est répartie uniformément sur tous les points de contact qui transmettent les forces dans l'amas). La force de contact s'exprime en fonction de la contrainte globale σ , du nombre de contacts par unité de volume N et de la distance entre contacts λ suivant la relation $f_c = \frac{\sigma}{N\lambda}$. On ne prend pas en compte la distribution des rayons et des longueurs des tubes, on prend une valeur moyenne pour ces deux caractéristiques. La formule générale du nombre de contacts par unité de volume en fonction du rayon R , de la longueur L et de l'orientation des tubes

CHAPITRE 4. COMPRESSION ET RELAXATION DE RÉSEAUX DE NANOTUBES ENCHEVÊTRÉS

(définie par les deux fonctions d'orientation f et g) est

$$N = \frac{2}{\pi^2 R^3} f \phi^2 + \frac{2}{\pi R^2 L} (1 + g) \phi^2$$

$$f = \frac{\pi}{4}, g = \frac{1}{2} \text{ en 3D aléatoire}$$

$$f = g = \frac{2}{\pi} \text{ en 2D aléatoire}$$

La distance entre contacts est fonction de la fraction volumique ϕ suivant $\lambda = \frac{\pi R}{4\phi}$. On considère que notre amas est du type 2D aléatoire, on a donc $N = \frac{1}{\pi R^2} \left(\frac{1}{R} + \frac{\pi+2}{L} \right) \phi^2$. Pour un empilement 3D aléatoire, $N = \frac{1}{\pi R^2} \left(\frac{1}{2R} + \frac{3}{L} \right) \phi^2$. La force de contact en fonction de la contrainte globale diffère suivant le type d'arrangement :

- dans le cas d'un empilement bidimensionnel aléatoire, $f_c = \frac{4R\sigma}{\phi \left(\frac{1}{R} + \frac{\pi+2}{L} \right)}$.
- dans le cas d'un empilement tridimensionnel aléatoire, $f_c = \frac{4R\sigma}{\phi \left(\frac{1}{2R} + \frac{3}{L} \right)}$.

Nous avons comparé la force de contact à la force d'adhésion sur la figure 4.21. Le rayon de la zone de contact est donné pour chaque modèle par

- $a_{JKR}^3 = \frac{3}{2} \frac{1-\nu^2}{E} (f_c + 6\pi\gamma R + \sqrt{12\pi\gamma R f_c + (6\pi\gamma R)^2})$
- $a_{DMT}^3 = \frac{3}{2} \frac{1-\nu^2}{E} (f_c + 4\pi\gamma R^2)$

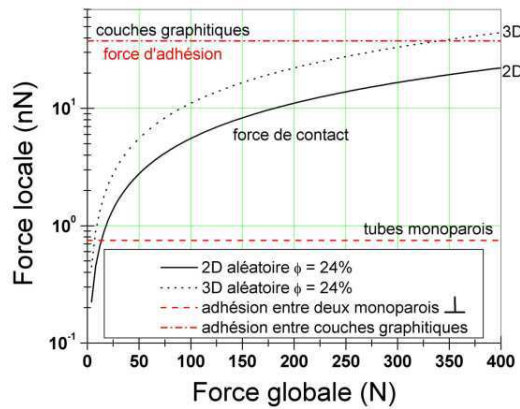


FIG. 4.21 – Force locale (force de contact et force d'adhésion) en fonction de la force globale.

L'estimation de la surface de contact permet en divisant par la surface par atome d'évaluer le nombre d'atomes impliqués dans le glissement. Pour obtenir, la barrière d'énergie on se tourne du côté de la littérature concernant les barrières d'énergie par atome.

Les barrières d'énergie dans les systèmes graphitiques ont fait l'objet de quelques études. Charlier et al. [118] calculent, par ab initio, la barrière d'énergie entre les deux types d'empilements AAA et ABA dans le graphite, elle est de $12meV$ par atome. Récemment, Kolmogorov et al. [249] ont étudié les barrières d'énergie en considérant un tube déposé sur du graphite et auquel est appliquée une rotation dans le plan parallèle au substrat. L'étude

est menée par simulation à l'aide d'un potentiel spécifiquement développé pour les nanotubes pour prendre en compte les effets d'incommensurabilité. Il apparaît que certaines orientations favorables ne correspondent pourtant à un contact graphitique (mais sont incommensurables). Un tube peut se déformer axialement de façon à adapter la longueur de ces liaisons à celle du graphite et ainsi occuper une position commensurable. De la même façon, un tube occupant une position favorable ne modifiera pas la longueur de ces liaisons. L'auteur indique que ces résultats pourraient permettre de sélectionner les tubes suivant leur hélicité. On note que la différence maximale d'énergie entre les différentes positions est de l'ordre de $1meV$ par atome. Des observations [250] par AFM de la structure du graphite et de ses propriétés de friction permettent d'observer les marches attendues (de largeur 2.46\AA correspondant à la largeur d'un hexagone suivant la direction "zigzag") lorsqu'un balayage est effectué suivant une ligne dense en atomes ou un tracé lisse pour un balayage sur une zone à faible densité d'atomes. Buldum et al. [251] étudient la glisse et la rotation d'un tube sur le graphite par mécanique et dynamique moléculaire. Ils indiquent que l'énergie d'interaction varie en \sqrt{R} (R le rayon du tube) et que la barrière d'énergie au glissement pour un tube $(20, 10)$ est de l'ordre de $3meV$ par angstrom. Enfin, dernièrement, une étude [252] combinant simulation et manipulation par AFM a mis en évidence les lois de la glisse et de la rotation de nanotubes sur différents substrats. La mécanique et la dynamique moléculaire sont utilisées pour la simulation, les expériences sont menées avec le nanomanipulateur (une interface permettant de déplacer des objets nanométriques avec un AFM). La glisse d'un tube sur le substrat n'est possible qu'en cas de contact non graphitique (incommensurable). Ce mouvement peut être stoppé lorsqu'une position favorable est atteinte, le tube est alors piégé dans cet état de faible énergie (une force dix fois plus grande est alors nécessaire pour l'extraire). Les positions favorables sont séparées d'un angle de $60 \pm 1^\circ$. Cette étude montre que suivant l'orientation des tubes, le glissement peut être aisée ou bloqué lorsqu'un état de faible énergie est rencontrée.

Pour en revenir à notre étude, nous avons calculé la surface de contact et déduit le nombre d'atomes par contact en imposant des conditions adaptées à notre problème à savoir : le rayon des tubes $R = 15nm$, leur longueur $L = 10\mu m$, le module élastique latéral $E_{NT} = 20GPa$ et la tension de surface $\gamma_{NT} = 0.2J/m^2$ (proche de celle du graphite). La surface de contact, le déplacement de glissement et le nombre d'atomes par contact sont reportés sur la figure 4.22.

On peut voir que notre évaluation conclut à quelques milliers d'atomes par contact. En prenant comme barrière d'énergie par atome celle établie par Charlier et al. [118] pour le graphite, soit $12meV$, il apparaît une barrière d'énergie au glissement de $1eV$ à $3eV$ par contact. La barrière d'énergie est donc très grande devant $k_B T$. La probabilité de glissement $P_g \simeq \exp(-E_a/(k_B T))$ avec E_a l'énergie d'activation. La probabilité de glissement $P_g \ll 1$ autrement dit le glissement est impossible. Le formalisme de l'activation ther-

CHAPITRE 4. COMPRESSION ET RELAXATION DE RÉSEAUX DE NANOTUBES ENCHEVÊTRÉS

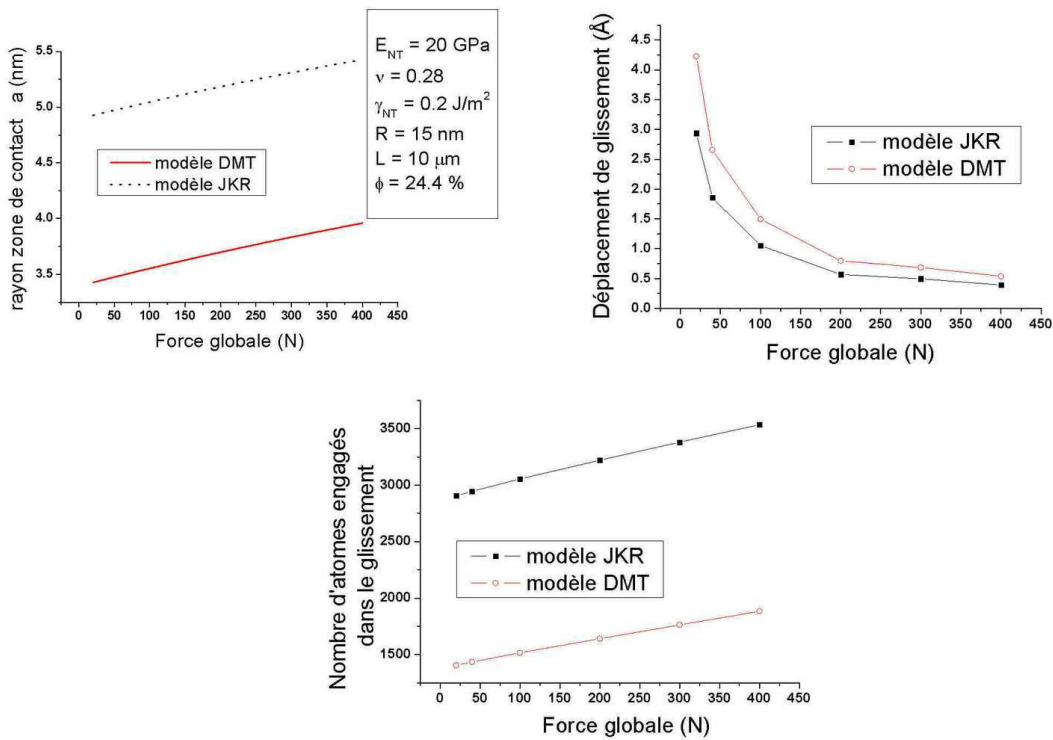


FIG. 4.22 – Rayon de la zone de contact, déplacement de glissement et nombre d’atomes par contact en fonction de la force globale appliquée initialement à l’amas de nanotubes.

mique permet de reproduire la décroissance logarithmique lente de la contrainte en donnant des valeurs de volume d’activation raisonnable. Les aspects microscopiques ne sont pour le moment pas reproduits. Il serait intéressant d’évaluer la surface de contact en adaptant les modèles de contact adhésif au cas particulier des nanotubes. Il est important de noter que ces modèles ont été développés pour des matériaux isotropes et ”pleins”. Les nanotubes sont creux et présentent une forte anisotropie mécanique, le rapport entre module axial et module radial est de l’ordre de 1000. La courbure des tubes au niveau du contact n’a pas été prise en compte pour le calcul de la contribution des forces de surface. Ainsi, l’hypothèse du glissement d’un tube sur un autre comme origine de la relaxation de la contrainte ne doit pas être abandonnée, c’est l’évaluation des grandeurs caractéristiques du contact qui doit être améliorée.

4.5 Propriétés électriques d’un amas de nanotubes

Durant les essais de compression cycliques des trois échantillons de nanotubes (A, B et C), la résistance ohmique a été simultanément mesurée. La mesure de la contrainte est une

4.5. PROPRIÉTÉS ÉLECTRIQUES D'UN AMAS DE NANOTUBES

moyenne sur l'échantillon tandis que la résistance ohmique est sensible aux détails de la structure notamment la connectivité (formation ou perte de contact).

La résistance ohmique diminue à chaque formation de nouveaux contacts. Etant donné l'arrangement aléatoire des tubes, on peut supposer qu'il est équivalent à un circuit de résistances (correspondant aux points de contact) en parallèle. On peut aussi prendre en compte la résistivité des tubes et donc la résistance entre points de contact, néanmoins étant donné que la conductivité des nanotubes est du même ordre que celle du cuivre, l'effet de la résistance au contact devrait être prépondérant. Pour les mesures, on utilise deux électrodes en aluminium (le couvercle et le piston) en contact avec les faces supérieure et inférieure de l'amas confiné dans un tube isolant. La contribution du contact métal-nanotube à la résistance totale mesurée est la résistance du contact métal-nanotubes notée R_{m-NT} . La résistance totale mesurée R est la somme de la résistance de l'amas R_c et des résistances aux bords (au contact avec les électrodes) $2R_{m-NT}$. On considère que la résistance au contact est la même pour chacune des électrodes et on écrit $R = R_c + 2 \times R_{m-NT}$. Un schéma résume le modèle (figure 4.23).

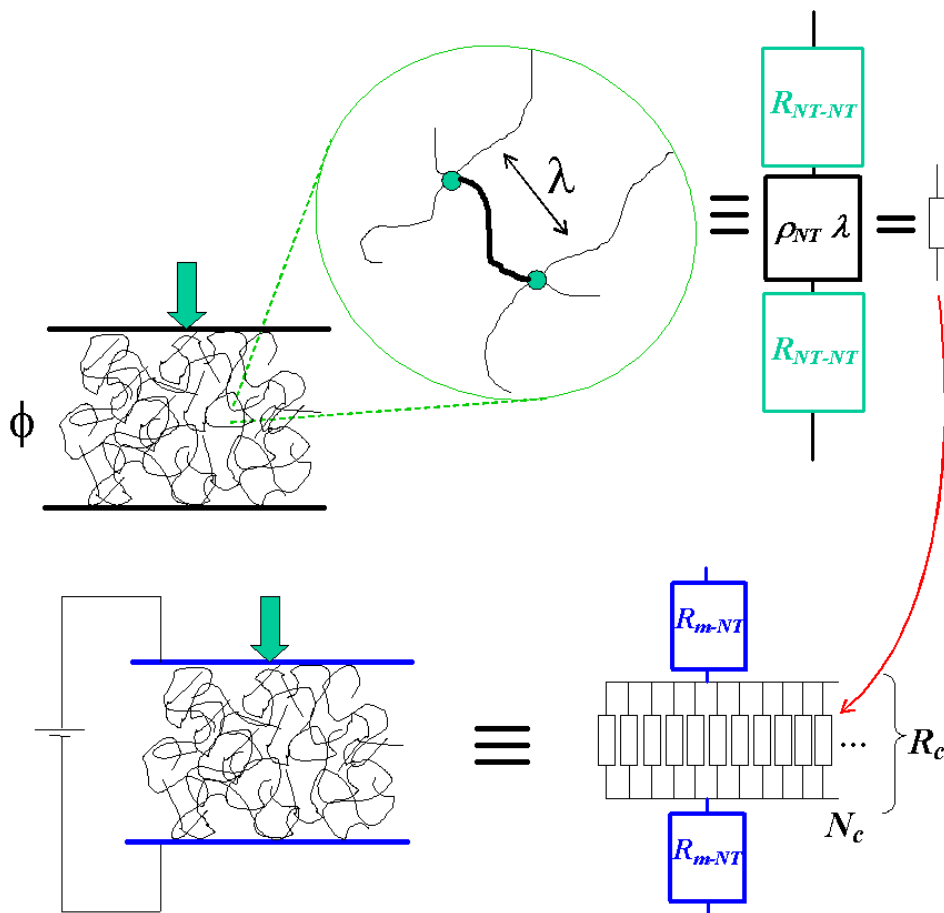


FIG. 4.23 – Schéma du modèle de réseau de résistances en parallèle.

CHAPITRE 4. COMPRESSION ET RELAXATION DE RÉSEAUX DE NANOTUBES ENCHEVÊTRÉS

La détermination de la résistance aux bords est trop complexe car le comportement des nanotubes dans cette zone (près de l'électrode) est très différent de celui qu'ils auraient dans l'amas. L'électrode va rapidement aplatir le dessus de l'amas et établir ainsi un contact sur pratiquement toute sa surface et ce pour une force relativement faible (moins de 15 N). Expérimentalement, on observe que la résistance chute brutalement de la valeur maximale mesurable par le multimètre ($10M\Omega$) à une valeur de l'ordre de quelques ohms et évolue ensuite de manière continue. La fraction surfacique de fibres aux bords ϕ_s tend très rapidement vers son maximum, bien plus vite que la fraction volumique (l'hypothèse $\phi_{surfacique} \approx \phi$ est fautive dès que l'amas est sollicité). Lorsque le contact est établi entre l'électrode et la surface de l'amas avec cette fraction surfacique maximale (de fibres en contact), on peut considérer que la résistance aux bords est une constante n'influençant pas l'évolution de la résistance globale.

On va maintenant évaluer la résistance de l'amas R_c . Cette résistance diminue par formation de contacts dont la résistance est la somme de la résistance au contact entre nanotubes R_{NT-NT} et de la résistance du segment de nanotube entre deux points de contact. On note ρ_{NT} la résistance par unité de longueur d'un nanotube. La distance entre contacts $\lambda = \frac{\pi d}{8\phi}$. Connaissant le nombre de contacts dans l'amas N_c , il vient $R_c = \frac{R_{NT-NT} + \rho_{NT} \times \lambda}{N_c}$.

L'échantillon possède toujours une fraction volumique minimale ϕ_0 correspondant à un équilibre mécanique et géométrique (les fibres doivent se toucher et former un empilement stable). On réécrit le nombre de contacts par unité de volume comme il suit $N = \frac{4(\phi^2 - \phi_0^2)}{\pi d^3}$.

En considérant que la résistance aux bords est constante dès l'établissement du contact (qui correspond à un maximum de la fraction surfacique), on peut écrire la résistance globale

$$\begin{aligned} R &= R_c + 2R_{m-NT} \\ &= \frac{R_{NT-NT} + \rho_{NT}\lambda}{NV} + 2R_{m-NT} \end{aligned}$$

N est le nombre de contacts par unité de volume
 V est le volume occupé par l'amas

$$(4.10) \quad R = \frac{1}{V} \times \frac{\pi d^3}{4(\phi^2 - \phi_0^2)} \left(R_{NT-NT} + \rho_{NT} \frac{\pi d}{8\phi} \right) + 2R_{m-NT}$$

En négligeant la résistance aux bords, la conductance par unité de volume est

$$(4.11) \quad \frac{S}{V} = \frac{4(\phi^2 - \phi_0^2)}{\pi d^3} \times \frac{1}{R_{NT-NT} + \rho_{NT} \frac{\pi d}{8\phi}}$$

4.5. PROPRIÉTÉS ÉLECTRIQUES D'UN AMAS DE NANOTUBES

Sur la figure 4.24, les résultats des mesures simultanées de deux essais sur des nanotubes type A sont présentés.

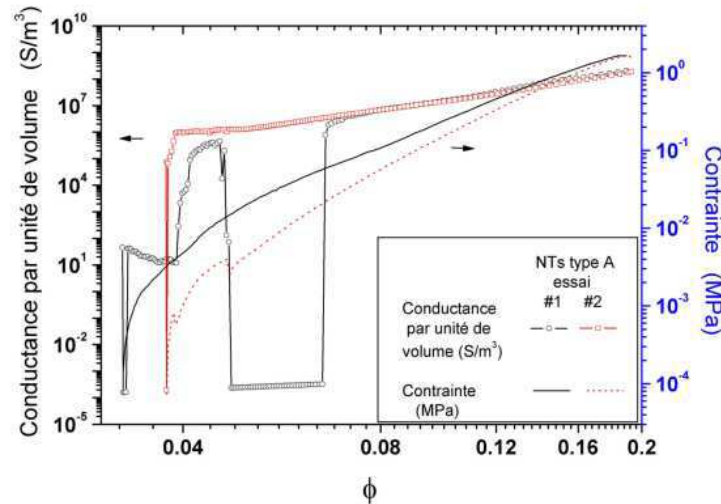


FIG. 4.24 – Conductance par unité de volume et contrainte en fonction de la fraction volumique (NTs type A).

La résistance mesurée a été interpolée (figure 4.25) par la relation (4.10) pour la première charge de deux essais cycliques consécutifs sur le même matériau avec ϕ_0 , R_{NT-NT} , ρ_{NT} et R_{m-NT} comme paramètres ajustables. Entre les deux essais, la résistance au contact entre tubes R_{NT-NT} diminue de deux ordres de grandeur (de $389G\Omega$ à $1.6G\Omega$) tandis que la résistance par unité de longueur ρ_{NT} augmente de trois ordres de grandeur, de $4G\Omega/\mu m$ à $2200G\Omega/\mu m$.

Voyons ici rapidement ce que la littérature peut nous apprendre concernant la résistance au contact entre tubes ainsi que la résistance au contact tube-substrat. De nombreux auteurs [253, 254, 255] se sont intéressés à la résistance au contact entre tubes ou entre un tube et un substrat. Buldum et al. [254] montrent, par le calcul, que la résistance au contact à l'intersection entre deux tubes peut être abaissée par application d'une force ou par relaxation et que cette diminution est la plus importante dans le cas d'un contact graphitique. Pour deux tubes perpendiculaires en contact graphitique, la résistance diminue de $2.05M\Omega$ à $682k\Omega$ par relaxation et jusqu'à $121k\Omega$ par application d'une force de quelques nN . Dans le cas d'un contact non graphitique, la résistance diminue au mieux de $3.36M\Omega$ à $1.66M\Omega$. Fuhrer et al. [255] mesurent des résistances au contact entre tubes métalliques comprises entre 90 et $360k\Omega$. Wakaya et al. [253] mesurent des résistances au contact par unité de longueur entre un MWNT et une électrode Au/Ti comprises entre $35k\Omega/\mu m$ et $1M\Omega/\mu m$. Paulson et al. [256] mesurent la résistance d'un MWNT en cours de déformation. Ils observent que la résistance d'un tube reconnecté à son extrémité par AFM après sa rupture

CHAPITRE 4. COMPRESSION ET RELAXATION DE RÉSEAUX DE NANOTUBES ENCHEVÊTRÉS

est supérieure de 10% à sa valeur avant rupture et comprise entre 148 et 500kΩ. Dans une autre étude, Paulson et al. [257] mesurent la résistance d'un MWNT déposé sur du graphite pyrolytique hautement orienté. La résistance à l'interface est comprise entre 4 et 48kΩ selon l'orientation du tube par rapport au réseau hexagonale du graphite. Lorsque le tube est mis en rotation, la résistance varie périodiquement avec un minimum pour le contact graphitique et une augmentation d'un facteur 20 hors contact graphitique. L'effet de la courbure sur la résistance a été mise en évidence par Bozovic et al. [258]. Des distortions (ou courbure locale très marquée) ont été appliqués à des SWNT par flexion par AFM et leur résistance mesurées par une technique de microscopie à champ proche. La résistance d'un repli est comprise entre 10 et 100kΩ. Pour en revenir à notre étude, les valeurs de résistances au

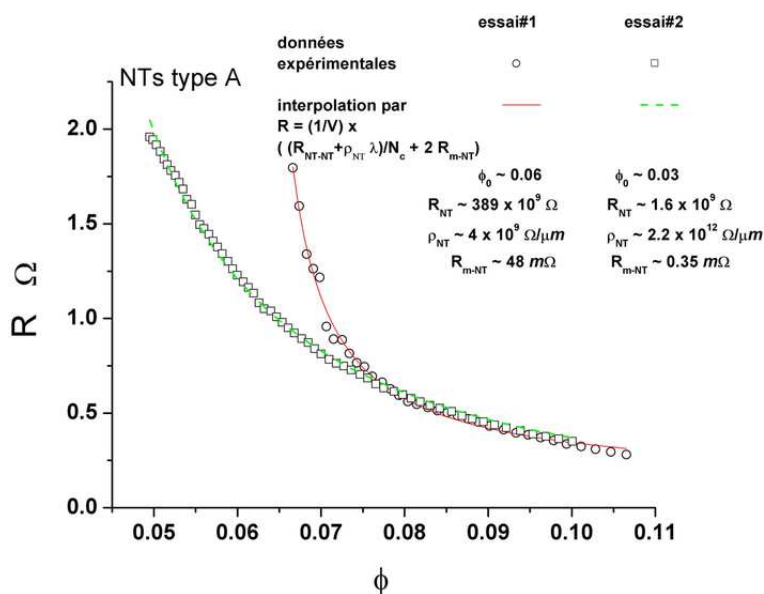


FIG. 4.25 – Résistance ohmique en fonction de la fraction volumique et interpolation par la relation (4.10) pour deux essais sur des nanotubes type A.

contact élevées que l'on déduit de l'expérience pourraient donc avoir plusieurs origines d'après la littérature. Les causes possibles de résistance au contact élevée sont : une force de contact insuffisante pour établir un contact franc entre tubes, les tubes sont hors registre au niveau du contact (i.e. ce n'est pas un contact graphitique), la présence de carbone amorphe à la surface des tubes. En considérant les nanotubes comme de simples fils de section circulaire (rayon 50 nm), la résistance par unité de longueur déduite correspond à une conductivité électrique de respectivement 3.2×10^{-4} et 5.8×10^{-7} S/cm, i.e. un transport diffusif. Ces valeurs extrêmement faibles de conductivité électrique peuvent s'expliquer par une proportion importante de défauts de surface pour ces MWNT produits par CVD, une pollution de la paroi des tubes, la présence de carbone amorphe à la surface des tubes ou de façon peu probable par une proportion importante de nanotubes semi-conducteurs. La fraction volumique dans ces essais est comprise entre 5 et 10% et correspond à une distance

4.5. PROPRIÉTÉS ÉLECTRIQUES D'UN AMAS DE NANOTUBES

entre contacts comprise entre 0.4 et 0.8 μm (en considérant un rayon moyen des tubes de 50 nm). La conductance ballistique a été mise en évidence pour des distances inférieures à ces valeurs pour des MWNT produits par CVD (le libre parcours moyen des électrons est d'environ 0.3 μm) comme on a pu le voir au paragraphe 1.4 du chapitre 1. Pour observer un tel comportement, le transport des électrons ne doit pas être affecté. La moindre impureté ou défaut sur la surface des tubes conduit à la diffusion des électrons et réduit de manière considérable la conduction dans ces segments de tubes et donc le libre parcours moyen des électrons. Dans les expériences mettant en évidence la conduction ballistique [89, 90, 91] que l'on a vu au chapitre 1 (paragraphe 1.4), le fait de plonger les tubes dans le mercure à plusieurs reprises permet d'éliminer une bonne partie des impuretés présentes à la surface des tubes. Le modèle proposé pourrait être amélioré par la prise en compte de l'évolution de la résistance au contact entre nanotubes avec la force appliquée. Il s'agit alors de proposer une relation entre résistance au contact et force au contact. Yoon et al. [259] ont réalisé des simulations numériques de la résistance au contact entre deux tubes (5,5) perpendiculaires en fonction de la force appliquée à cette intersection. Ils ont pu remarquer que la relation entre résistance au contact entre tubes et force de contact était non triviale (il ne s'agit pas d'une simple exponentielle).

La conductance par unité de volume a été interpolée par la relation (4.11) avec d , ϕ_0 et R comme paramètres ajustables (cette relation ne fait pas intervenir de résistance de contact électrode-nanotubes). Pour le premier essai (figure 4.26), la relation s'ajuste bien aux données expérimentales jusqu'à $\phi \simeq 11\%$ et donne une valeur pour la résistance au contact entre nanotubes de $R_c \simeq 518 \times 10^9 \Omega$.

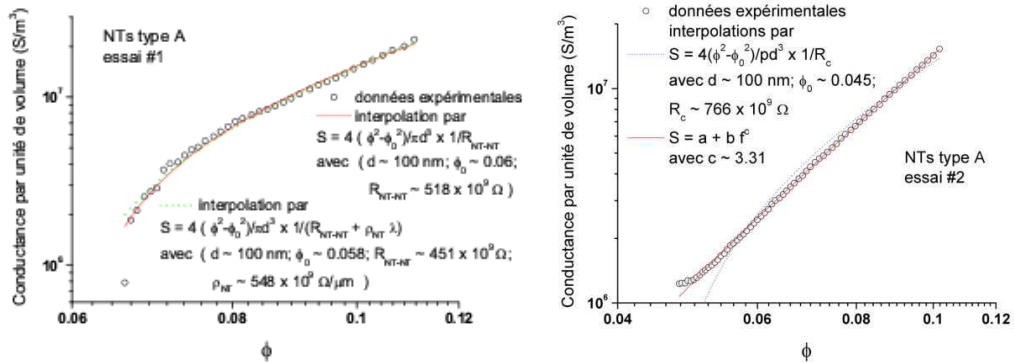


FIG. 4.26 – Courbe conductance par unité de volume-fraction volumique interpolée par la relation (4.11).

Le deuxième essai sur le même échantillon ne suit pas la relation proposée. La conductance par unité de volume est bien une fonction non-linéaire de ϕ mais avec un exposant 3.3.

La conductivité électrique des amas présente deux domaines : l'un est non-linéaire et inter-

CHAPITRE 4. COMPRESSION ET RELAXATION DE RÉSEAUX DE NANOTUBES ENCHEVÊTRÉS

vient aux faibles fractions volumiques, l'autre est linéaire et intervient aux fractions volumiques élevées. Pour chaque régime, les courbes ont été interpolées par la fonction adéquate (figure 4.27 et 4.28).

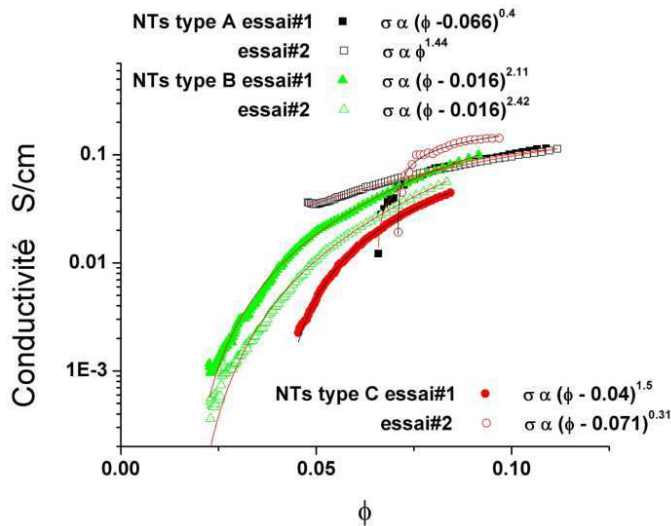


FIG. 4.27 – Courbe conductivité-fraction volumique interpolées par une loi de puissance.

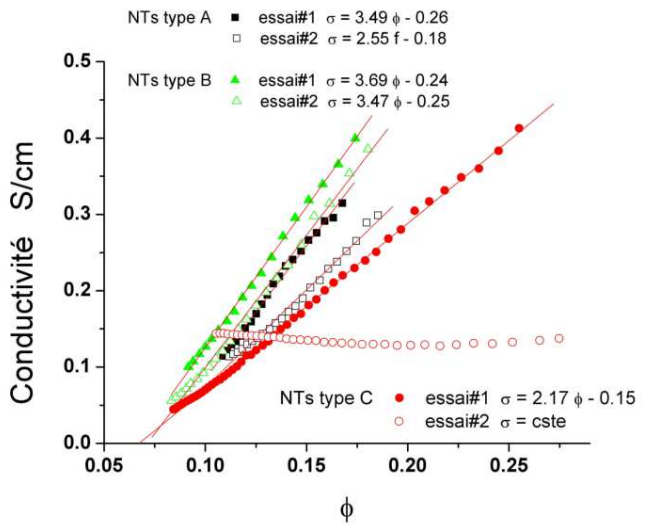


FIG. 4.28 – Courbes conductivité-fraction volumique interpolées par une droite.

Analysons tout d'abord le domaine linéaire de la conductivité. Aux fractions volumiques supérieures à 8%, la conductivité $\Sigma = \frac{1}{R} \frac{h}{S}$ (S et h respectivement la surface et l'épaisseur de l'échantillon) est linéaire avec la fraction volumique, ce qui correspond à un comportement du type milieu effectif généralement valable loin du seuil de percolation (qui correspond ici à la fraction volumique minimale pour laquelle une contrainte non nulle est

4.5. PROPRIÉTÉS ÉLECTRIQUES D'UN AMAS DE NANOTUBES

nécessaire à la compaction de l'amas). La conductivité d'un mélange de conducteurs de conductivité Σ_c de fraction volumique ϕ et d'isolants de conductivité Σ_i en proportion $1 - \phi$ est donnée par $\Sigma = \Sigma_c\phi + \Sigma_i(1 - \phi)$. En interpolant la conductivité par une droite dans le domaine $\phi > 8\%$, une estimation de la conductivité de l'amas (et non d'un tube) peut être faite.

A partir des mesures réalisées sur les composites ainsi que sur les amas de nanotubes, nous avons calculé la conductivité de l'amas sans porosités (soit $\phi = 1$), les résultats sont rassemblés dans le tableau 4.5.

Conductivité électrique de l'amas (S/cm) par extrapolation		
	Mesures sur composites à matrice époxyde	Mesures sur amas de nanotubes
NTs type A	0.169×10^{-3} 0.8 (matrice souple)	2.37 – 3.23
NTs type B	0.378×10^{-3}	3.22 – 3.45
NTs type C	0.262×10^{-3}	0.15 – 2.02

TAB. 4.5 – Tableau comparatif des conductivités d'amas extrapolées à partir des mesures directes sur amas et sur composites.

Les valeurs de conductivité d'amas de nanotubes extrapolées à partir des mesures sur composites sont largement plus faibles (jusqu'à quatre ordres de grandeur) que celles obtenues par des mesures directes. Outre le faible nombre de points expérimentaux disponibles pour les composites, cette différence pourrait aussi s'expliquer par la présence d'une fine couche (d'épaisseur nanométrique ou moins) de résine sur les tubes. Ainsi, même au niveau des intersections entre tubes, la conduction ne se ferait pas directement d'un tube à l'autre mais à travers cette fine couche isolante par effet tunnel. On note que la valeur extrapolée des mesures sur composites à matrice souple est bien plus élevée et seulement un ordre de grandeur inférieure aux valeurs extrapolées des mesures directes. Le contact entre tubes est donc meilleure dans ce cas. Une raison probable est un niveau d'agrégation plus importante dans ce type de matrice.

Intéressons nous maintenant au régime non-linéaire de la conductivité qui intervient aux faibles fractions volumiques. Voyons tout d'abord les résultats de la littérature à ce sujet.

On note que des expériences similaires de mesures de conductivité électrique sur des amas de fibres de carbone VGCF en compression ont été réalisées [260]. Il s'agit d'essais de compression uniaxiale à faible vitesse. Les auteurs interpolent leurs résultats expérimentaux de conductivité en fonction de la densité par la relation non-linéaire $\Sigma \propto (\rho - \rho_c)^\mu$. Il apparaît que les données sont interpolées, avec une bonne précision, dans le domaine de densité (en

CHAPITRE 4. COMPRESSION ET RELAXATION DE RÉSEAUX DE NANOTUBES ENCHEVÊTRÉS

g/cm^3)[0.38 ; 0.83] correspondant à $0.19 < \phi < 0.42$ (en prenant $2 g/cm^3$ comme valeur typique de densité des VGCF [261]). Pour les densités plus élevées, la conductivité varie linéairement avec la densité. Bien que le domaine étudié dans cette étude concerne des fractions volumiques assez élevées ($\phi > 19\%$), pour lesquelles on peut raisonnablement considérer qu'une proportion considérable des fibres forment des contacts, il est étonnant que les auteurs aient choisi d'analyser leurs résultats par la théorie de percolation. Au vu de nos résultats, la relation non-linéaire observée dans cette étude pourrait être prise en compte par un modèle de conduction par formation de contacts avec une relation entre nombre de contacts et fraction volumique modifiée pour tenir compte du domaine concerné ($\phi > 10\%$). L'exposant déterminé par les auteurs de l'article est proche de 2, ce qui correspond, par rapport au formalisme que l'on propose, à un nombre de contacts variant comme ϕ^3 .

Récemment, une étude par Liu et al. [262] concernant la conductivité électrique d'un amas de nanotubes en solution aqueuse a mis en évidence deux aspects importants : le seuil de la transition isolant-conducteur est quasiment nul, la conductivité est une loi de puissance de la fraction volumique. Le choix d'un solvant permettant d'obtenir une bonne dispersion des nanotubes dans la solution explique que le seuil de la transition soit virtuellement nul. L'exposant de la loi de puissance pour un amas dilué dans le chloroforme est égal à 0.567 et 0.815 pour un amas dilué dans le toluène. Les nanotubes utilisés dans cette étude sont des MWNT produits par CVD ($D = 20 - 60nm, L = 1 - 5\mu m$) et fonctionnalisés avec de l'octadécylamine. Les auteurs expliquent la faible valeur de l'exposant (inférieur notamment à l'exposant de la loi d'Archie égal à 2, qui décrit la conductivité d'un mélange liquide conducteur/solide isolant) par un mode de conduction particulier. Deux obstacles au transport des électrons existent, l'un au niveau des électrodes, l'autre au niveau des intersections entre tubes. Lorsque la distance entre tubes (ou tube/électrode) est suffisamment faible, les électrons franchissent la barrière d'énergie présente en ces points par effet tunnel. Lorsque la fraction volumique augmente, la distance entre tubes diminue mais le nombre de barrières d'énergie augmente, la conductivité augmente donc moins vite que ne le prévoit les simulations d'Archie [263]. Cette expérience permet l'étude des propriétés électriques aux très faibles fractions volumiques ($\phi < 3.2\%$) et se limitent à celles-ci en raison de la sédimentation des tubes observée aux concentrations supérieures. Les tubes ayant sédimentés ne participent clairement pas à la conduction, ce qui produit une saturation de la conductivité à $\phi = 3.2\%$.

Dans notre cas, la conductivité est une fonction non-linéaire de la fraction volumique aux faibles fractions volumiques. L'exposant varie entre 0.3 et 2.4 et le fluide utilisé est l'air, c'est pourquoi nous mesurons des conductivités bien supérieures à celles présentées dans cette étude. Dans nos expériences, le frein à la conduction est l'établissement d'une force de contact suffisante pour réduire la résistance au contact. On note que pour les tubes de type B, l'exposant est proche de 2 (exposant de la loi d'Archie). Pour les tubes de type A et

C, l'exposant est plus faible voire de l'ordre de ceux relevés par Liu et al. [262].

4.6 Conclusion

En conclusion, nous avons mené une étude des enchevêtrements de nanotubes de carbone en réalisant des expériences de compression confinée cyclique sur des amas de MWNT. Les résultats expérimentaux ont été confrontés aux modèles existants, il apparaît que le modèle de Van Wyk, originellement développé pour la laine, ne permet pas de décrire de façon satisfaisante la compression des nanotubes en raison de la prépondérance des forces de van der Waals. Nous avons donc modifié le modèle de Van Wyk afin d'y introduire les interactions de van der Waals sous forme d'une contrainte additionnelle. Ce modèle modifié nous a permis d'évaluer à partir de l'expérience l'énergie d'interaction par contact. La confrontation de cette valeur expérimentale à la prédiction numérique obtenue avec le potentiel de Lennard-Jones met en évidence, comme on pouvait s'y attendre, la sous-estimation de l'interaction par le traitement numérique. L'hypothèse d'additivité est la principale source de cette sous-estimation. Il serait aussi intéressant de discuter le choix de considérer l'énergie au contact constante dans le modèle de Van Wyk modifié que l'on propose.

L'effet des forces de van der Waals a aussi été observé dans le cadre d'essais de relaxation de la contrainte sur des films de nanotubes. La relaxation logarithmique lente de la contrainte est le signe d'une réorganisation interne dans l'amas. Nous avons analysé nos résultats dans le cadre de l'activation thermique en considérant le glissement d'un tube sur un autre comme origine microscopique de la relaxation. Il apparaît que le volume d'activation diminue lorsque la force initialement appliquée à l'amas augmente. Ce phénomène peut s'expliquer par le fait que la relaxation n'est possible que lorsque le glissement d'un tube sur un autre n'est pas frustré. L'application d'une force initiale plus importante diminue la probabilité de glissement des tubes et conduit donc à des temps de relaxation plus longs. La barrière d'énergie au glissement a été estimée à l'aide de modèles de contact adhésif développés à l'origine pour des matériaux massifs et isotropes. Etant donné que l'estimation faite avec ces modèles conduit à une incohérence, à savoir une probabilité de glissement nulle, il paraît important de développer un modèle de contact adhésif adapté au cas des nanotubes, ce qui n'a pu être fait dans ce travail.

L'étude des propriétés électriques des enchevêtrements de nanotubes nous a amené à proposer un modèle simple de résistances en parallèle basé sur l'évolution du nombre de contacts afin de décrire l'évolution de la résistance ohmique au cours de la compression. Ce modèle surévalue les résistances au contact probablement en raison du fait qu'aucune relation entre la résistance au contact et la force de contact n'a été introduite (la résistance au contact est supposée constante). Deux régimes de la conductivité électrique des amas en compression

ont été observées : un domaine non-linéaire aux faibles fractions volumiques ($\phi < 8\%$) et un domaine linéaire aux fractions volumiques supérieures. Le régime non-linéaire peut être décrit par un modèle basé sur l'évolution du nombre de contacts. Le régime linéaire peut être décrit par un modèle du type milieu effectif, ce qui nous a permis de d'évaluer la conductivité de l'amas par extrapolation. Il apparaît que la conductivité ainsi déduite est supérieure à celle déduite des mesures sur composites. Le contact entre tubes dans les composites ne serait donc pas direct, les tubes étant recouverts d'une fine couche de polymère même au niveau des contacts entre tubes.

Conclusion

En conclusion, nous avons présenté une étude du comportement mécanique et électrique des enchevêtrements de nanotubes de carbone en compression uniaxiale. Une bibliographie détaillée des propriétés intrinsèques des nanotubes nous a permis de relever quelques valeurs typiques. La rareté des études du comportement mécanique collectif des nanotubes a été mise en évidence.

A l'échelle nanométrique, les forces de van der Waals sont prépondérantes, une étude numérique des interactions de van der Waals a donc été menée. Nous avons dérivé des expressions simples de l'énergie d'interaction entre deux tubes en fonction de leurs dimensions et de la distance les séparant. Ces expressions simples ont été utilisées pour l'évaluation de l'effet des forces de van der Waals sur le comportement d'un enchevêtrement de nanotubes. La déflexion d'un tube posé simplement et sollicité en son milieu par le biais de l'interaction attractive de van der Waals avec un second tube perpendiculaire à celui-ci a été évaluée. Cette déflexion est une mesure de l'effet des forces de van der Waals. Dans le cas le plus défavorable à la mise en évidence d'un effet des forces de van der Waals, on estime que la déflexion est entre 1 et 2 nm. La sous-estimation de l'interaction de van der Waals, nous a conduit à affirmer que l'effet des forces de van der Waals sur le comportement d'un enchevêtrement réel de nanotubes sera non négligeable. Les expressions simples déduites des calculs numériques ont aussi été utilisées pour le calcul de l'énergie de surface des faisceaux de nanotubes.

La fabrication de composites à matrice renforcée par des nanotubes permet d'appréhender toutes les difficultés inhérentes aux nanotubes hormis la manipulation. Plusieurs types de conduction ont pu être observés en fonction de la longueur des tubes et de la taille des agrégats formés par ces tubes. Ainsi, lorsque les tubes sont suffisamment longs, on obtient une transition isolant-conducteur bien marquée entre 0.5% et 1% en masse de nanotubes. Lorsque la longueur des tubes est diminuée, la dispersion est améliorée car les agrégats sont plus petits mais dans ce cas, la transition isolant-conducteur est progressive voire inexistante. Le module de Young moyen des nanotubes a été estimé par la méthode inverse. Une première étude avait conduit à une valeur très faible (un ordre de grandeur inférieure

à la valeur attendue de $1TPa$). La principale cause était un niveau de dispersion médiocre. Nous avons donc conduit une étude statistique du module d'Young de composites à 0.5% en masse de nanotubes. Le module moyen des MWNT utilisés déduit par la loi des mélanges est compris entre 360 et 590 GPa. De la même manière, la conductivité électrique des amas a été déduite des mesures sur composites. L'effet du vieillissement sur l'efficacité du renforcement a été traité. Il apparaît que le renforcement disparaît en raison, selon nous, de la réduction de mobilité autour des nanotubes. Sous l'effet du vieillissement physique, les chaînes polymères changent de configuration. Au voisinage des tubes, ces réarrangements ne sont pas possibles en raison de l'enchevêtrement et de la rigidité supérieure des nanotubes. Entre ces deux zones, se créent alors des cavités qui conduisent à la perte de renforcement observée.

Le comportement d'un enchevêtrement de nanotubes a été étudié en usant des méthodes et modèle issus du domaine des textiles. Des essais de compression uniaxiale confinée ont été menés. Il apparaît que la différence essentielle entre un enchevêtrement de nanotubes et de la laine est l'effet de réorganisation interne plus marqué et causé par la prépondérance des forces de van der Waals à l'échelle nanométrique. Le modèle de Van Wyk, qui décrit de façon satisfaisante la compression des fibres micrométriques, ne permet pas de représenter correctement la compression des enchevêtrements de nanotubes. Nous avons donc incorporé les interactions de van der Waals sous forme d'une contrainte additionnelle dans le modèle de Van Wyk. Le modèle modifié de Van Wyk nous a permis d'évaluer l'énergie d'interaction par contact. La confrontation de cette valeur à la prédiction numérique a mis en évidence la sous-estimation de l'interaction de van der Waals par le traitement numérique. L'hypothèse d'additivité des interactions de van der Waals est la principale source de cette anomalie. Il serait aussi intéressant de discuter le choix fait dans le modèle proposé de considérer l'énergie au contact comme une constante. Une telle discussion conduirait à un nouveau modèle.

Les effets particuliers ayant lieu à l'échelle nanométrique ont pu être mis en évidence par la réalisation d'essais de relaxation de la contrainte. La relaxation logarithmique lente de la contrainte a été analysée dans le cadre de l'activation thermique, le glissement d'un tube sur un autre est le phénomène supposé à l'origine de ce comportement. Nous pouvons expliquer l'augmentation du temps caractéristique avec la force initiale appliquée par la frustration du glissement. Néanmoins, une incohérence apparaît car la barrière d'énergie au glissement est trop élevée et la probabilité de glissement est donc nulle. La barrière d'énergie a été estimée à l'aide de modèles de contact adhésif développés à l'origine pour des matériaux massifs et isotropes. Un modèle de contact adhésif adapté au cas des nanotubes devrait donc être développé.

Au cours des essais de compression confinée, la résistance ohmique a été mesurée simultanément. Il apparaît qu'un simple modèle de résistance en parallèle basé sur l'évolution

du nombre de contacts permet de décrire de façon satisfaisante l'évolution de la résistance ohmique de l'amas avec la fraction volumique. Néanmoins, les valeurs de résistances au contact déduites sont trop élevées. Ceci peut s'expliquer par l'imperfection ou la pollution de la surface des tubes utilisés mais aussi en raison du fait que le modèle proposé n'introduit pas la relation entre résistance au contact et force de contact (la résistance au contact est considérée constante). La conductivité d'un amas a été extrapolée à partir des mesures sur les composites et des mesures directes sur amas. On observe que les valeurs déduites des mesures sur composites sont inférieures à celles obtenues directement sur les amas de trois ordres de grandeur. Cette différence pourrait s'expliquer par la présence d'une fine couche de polymère sur la surface des tubes augmentant la résistance au contact entre tubes.

Ce travail apporte quelques éclaircissements concernant le comportement mécanique et électrique des enchevêtrements de nanotubes. Une méthode de caractérisation combinant la mesure de la contrainte et de la résistance ohmique est proposée. L'utilisation de modèles basés sur l'évolution du nombre de contacts permet de capturer l'essentiel des phénomènes à la fois mécanique et électrique. Il serait donc intéressant de poursuivre le développement de ces modèles en y incluant les éléments sous-estimés ou négligés notamment l'interaction de van der Waals. Un traitement de l'interaction prenant en compte l'interaction à n-corps permettrait d'atteindre une meilleure précision dans le calcul de l'interaction de van der Waals entre tubes. Les mesures diélectriques sur composites pourraient permettre de déduire la constante diélectrique des nanotubes. A partir de cette donnée expérimentale, un calcul dans le cadre de la théorie de Lifshitz permet d'estimer les forces de van der Waals de manière plus précise. La prise en compte d'éléments tels que la distribution des diamètres, l'orientation des tubes, l'interaction avec les tubes au voisinage du contact, la déformation éventuelle de la section des tubes et l'augmentation de l'interaction qui en découle, permettrait d'améliorer la description des enchevêtrements de nanotubes.

CHAPITRE 4. COMPRESSION ET RELAXATION DE RÉSEAUX DE NANOTUBES ENCHEVÊTRÉS

Annexe A

Une interprétation du modèle B2R

A.1 Introduction

On s'intéresse ici à l'article de Baudequin et al. [225] dans lequel est développé un modèle de compression d'un réseau de fibres basé sur la formation de contacts entre fibres. Les hypothèses clairement énoncées ou sous-jacentes ainsi que les relations établies seront analysées de manière à déterminer pourquoi l'exposant de la loi de puissance reliant la contrainte à la fraction volumique différent de celui du modèle de Van Wyk. Cette discussion nécessite la connaissance du modèle B2R qui est présenté dans le paragraphe 4.2.4.

A.2 Les hypothèses initiales du modèle

1. La non-linéarité du comportement est due à la formation de contacts.
2. Il s'agit d'un réseau de fibres interconnectées.
3. Lorsque le matériau est lâche i.e pour les fractions volumiques suffisamment faibles
⇒ fibres=arcs, phénomène dominant=flexion.

La première et la troisième hypothèse sont communes au modèle de Van Wyk et sont compréhensibles. Dans un enchevêtrement de fibres en compression, la contrainte est transmise par les contacts. Lorsque la fraction volumique est faible, la distance entre contacts est grande, les fibres travaillent essentiellement en flexion.

L'énoncé présenté en deuxième hypothèse n'intervient à aucun moment de manière explicite dans le cadre de la théorie. C'est la présentation du matériau étudié intervenant dans la partie expérimentale de l'article qui introduit cette notion de réseau interconnectés. Néanmoins, nous supposons que cette notion intervient de manière implicite notamment pour le calcul du nombre de contacts ou de la distance entre contacts que l'on verra par la suite. Cette

deuxième hypothèse est spécifique au modèle B2R et pourrait expliquer que l'exposant de la relation non-linéaire contrainte-fraction volumique soit inférieur à celui du modèle de Van Wyk (1.5 pour B2R et 3 pour Van Wyk). Un exposant plus faible correspond pour une fraction volumique équivalente à un niveau de contrainte plus élevé. On peut supposer que l'existence de contacts fixes (les interconnexions) est à l'origine de cette plus grande résistance à la compression.

A.3 Les grandeurs caractéristiques

Le modèle doit permettre de relier la contrainte à la fraction volumique. Le comportement étant gouverné par la formation de contacts, il est donc nécessaire de déterminer les grandeurs caractéristiques aux deux échelles, celle du contact (locale) et celle du réseau (globale).

Dans le modèle B2R, les grandeurs caractéristiques à l'échelle locale sont :

1. λ la distance entre contacts
2. F la force de contact (ou force appliquée au niveau d'un contact)
3. U le déplacement d'un contact par application de la force F
4. k le module de flexion d'une fibre

Les grandeurs caractéristiques à l'échelle globale sont :

1. σ la contrainte globale (appliquée au réseau)
2. h l'épaisseur de l'amas de fibres
3. ϵ (ϕ) déformation (fraction volumique) de l'amas

A.4 Les relations local-global

A.4.1 force de contact-contrainte globale

Dans un premier temps, le nombre de contacts est exprimé en fonction de la distance entre contacts. Pour une **couche de fibres** (s'agit-il d'un arrangement aléatoire bidimensionnel des fibres ?), le nombre de contacts par unité de surface noté N est proportionnel à la distance moyenne entre contacts notée λ . L'utilisation du terme "couche de fibres" nous conduit à nous interroger sur le type d'arrangement de fibres modélisé ici. S'il s'agit d'une hypothèse introduite implicitement alors le réseau est un empilement d'arrangement aléatoire bidimensionnel, donc un arrangement aléatoire pseudo-3D.

La relation $N \propto 1/\lambda^2$ semble bien supposer un réseau de contacts uniformément espacés de λ , comme indiqué sur la figure A.1. (Pour "coller" parfaitement aux hypothèses du modèle, notamment celles indiquées par la suite, les fibres doivent être ondulées de manière à transmettre les forces d'une couche à l'autre)

On peut noter qu'une telle simplification de la réalité d'un enchevêtrement pourrait être supportée par un réseau interconnectés dont la structure sera moins affectée par une compression par comparaison à un enchevêtrement lâche de fibres.

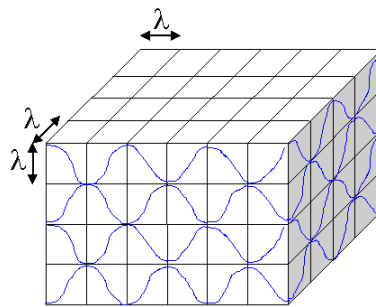


FIG. A.1 – Réseau de contacts uniformément répartis..

De deux choses l'une, ou l'amas est un empilement de couches constituées d'un arrangement aléatoire bidimensionnel de fibres et dans ce cas, l'amas est aléatoire pseudo-3D et les relations établies sont correctes, ou bien, l'amas est aléatoire 3D et les contacts uniformément espacés, dans ce cas, quelques corrections doivent être apportées aux relations établies.

La surface par contact est donc proportionnelle à λ^2 . L'incrément de force par contact est noté dF . L'incrément de contrainte par contact est donc $d\sigma = dF/\lambda^2$. Ainsi, la relation entre la force de contact et la force globale est établie par Baudequin et al.

A.4.2 Distance entre contacts-déformation de l'amas

Les fibres sont des arcs de longueur 2λ sollicités en flexion au niveau des points de contact. Leur rigidité en flexion est notée k , $k \propto 1/\lambda^3$.

Le déplacement d'un contact dU par application de l'incrément de contrainte $d\sigma$ est donné par $dU \propto dF/k \propto \lambda^5 d\sigma$.

L'application d'une contrainte produit un déplacement vertical (\parallel à l'axe de sollicitation) car le coefficient de Poisson est quasi-nul.

Dans l'article, le déplacement vertical total dh (ou variation d'épaisseur de l'échantillon,

h est l'épaisseur courante) est directement proportionnel au déplacement d'un contact car le nombre de contacts suivant un chemin traversant l'échantillon est supposé constant (le nombre de contacts suivant la direction perpendiculaire à une couche de fibres), $dh \propto dU \propto \lambda^5 d\sigma$.

Si l'hypothèse que l'on suppose implicite est utilisée (un réseau de contacts uniformément espacés), le nombre de contacts suivant un chemin traversant l'échantillon n'est pas constant mais proportionnel à λ . (En imposant aux fibres l'ondulation indiquée sur la figure A.1, l'hypothèse d'un nombre constant de contacts suivant un chemin traversant l'échantillon est vérifiée). Si le raisonnement initial est suivi (i.e. un réseau de contacts uniformément espacés), le déplacement vertical total que l'on dérive est $dh \propto h/\lambda dU \propto \lambda^4 d\sigma$. Soit le déplacement d'un contact \times le nombre de contacts suivant la direction de sollicitation. Cette dernière quantité est l'épaisseur de l'échantillon divisée par la distance moyenne entre contacts.

La déformation de l'amas, d'épaisseur initiale h_0 , notée $\epsilon = \delta h/h_0$ est $d\epsilon \propto dU \propto \lambda^5 d\sigma$.

La déformation de l'amas est ainsi exprimée en fonction du déplacement local puis de la longueur caractéristique λ .

En usant de l'hypothèse supposée implicite de réseau de contacts uniformément espacés, une relation différente est obtenue, soit $d\epsilon \propto \lambda^4 d\sigma$.

A.4.3 Distance entre contacts-contrainte globale

Pour établir la relation entre λ et la contrainte globale σ , la statistique des contacts, jusque-là ignorée par les auteurs, est introduite explicitement.

La probabilité de formation d'un contact lors d'un incrément de contrainte $d\sigma$ est notée $p(\lambda, \sigma)d\sigma$.

Cette probabilité augmente avec le volume balayé par un segment par déplacement des contacts ainsi qu'avec la contrainte (la contrainte est plus grande, les fibres sont plus proches et ont donc plus de chance de se rencontrer).

Le volume balayé dv par un segment (segment=longueur de fibre entre deux contacts) est donné par $dv = \lambda dU \propto \lambda^6 d\sigma$.

En suivant l'hypothèse supposée implicite de réseau de contacts uniformément espacés, il vient $dv \propto \lambda^5 d\sigma$.

Une équation bilan des segments disparus et créés est établie par les auteurs. Le nombre de

segments disparaissant est égal à la fraction de segments créant un contact (donné par la probabilité de formation d'un contact).

La résolution de cette équation par l'analyse des moments conduit à $\lambda \propto \sigma^{-1/3}$.

En admettant la méthode de résolution de l'équation bilan et en suivant l'hypothèse supposée implicite de réseau de contacts uniformément espacés, il vient $\lambda \propto \sigma^{-2/5}$.

A.4.4 Contrainte globale-fraction volumique de l'amas

Finalement, l'équation différentielle suivante est obtenue $d\sigma/d\epsilon \propto \lambda^5 \propto \sigma^{5/3}$. Sa résolution conduit à $\sigma \propto (\epsilon^* - \epsilon)^{-3/2}$.

L'hypothèse supposée implicite de réseau de contacts uniformément espacés conduit finalement à une équation différentielle avec un exposant différent soit $d\sigma/d\epsilon \propto \lambda^4 \propto \sigma^{-8/5}$. La solution est $\sigma \propto (\epsilon^* - \epsilon)^{-5/3}$. En définitive, l'expression finale est peu modifiée, l'exposant trouvée n'est plus celui établi dans l'article soit $3/2(1.5)$ mais $5/3(1.67)$.

En conclusion, quelque soit le type d'arrangement considéré, pseudo-3D aléatoire (empilement de couche 2D aléatoire) ou 3D aléatoire, l'exposant prédit par le formalisme B2R diffère de celui du modèle de Van Wyk.

grandeur	modèle de Van Wyk	modèle B2R	modèle B2R modifié réseau de contacts uniformément espacés
force locale f_c	$df_c \propto \lambda d\sigma$	$df_c \propto \lambda^2 d\sigma$	idem
	$f_c \propto \sigma^{2/3} \propto \phi^2$	$f_c \propto \sigma^{1/3} \propto \phi^{1/2}$	$f_c \propto \sigma^{1/5} \propto \phi^{1/3}$
distance entre contacts λ	$\lambda \propto \sigma^{-1/3}$	$\lambda \propto \sigma^{-1/3}$	$\lambda \propto \sigma^{-2/5}$
	$\lambda \propto 1/\phi$	$\lambda \propto 1/\sqrt{\phi}$	$\lambda \propto 1/\phi^{2/3}$ ($\propto 1/\phi^{0.67}$)
déformation globale ϵ	$d\epsilon \propto \lambda^4 d\sigma$	$d\epsilon \propto \lambda^5 d\sigma$	$d\epsilon \propto \lambda^4 d\sigma$
fraction volumique ϕ $\phi = \frac{\phi_0}{1-\epsilon}$; $d\phi = -\frac{d\epsilon}{(1-\epsilon)^2}$	$d\phi \propto \lambda^2 d\sigma$	$d\phi \propto \lambda^4 d\sigma$	$d\phi \propto \lambda^2 d\sigma$
contrainte globale σ	$\sigma \propto \phi^3$	$\sigma \propto \phi^{3/2}$	$\sigma \propto \phi^{5/3}$ ($\propto \sigma^{1.67}$)

TAB. A.1: Tableau comparatif des relations issues du modèles de Van Wyk , du modèle B2R et du modèle B2R modifié.

Annexe B

Courbes

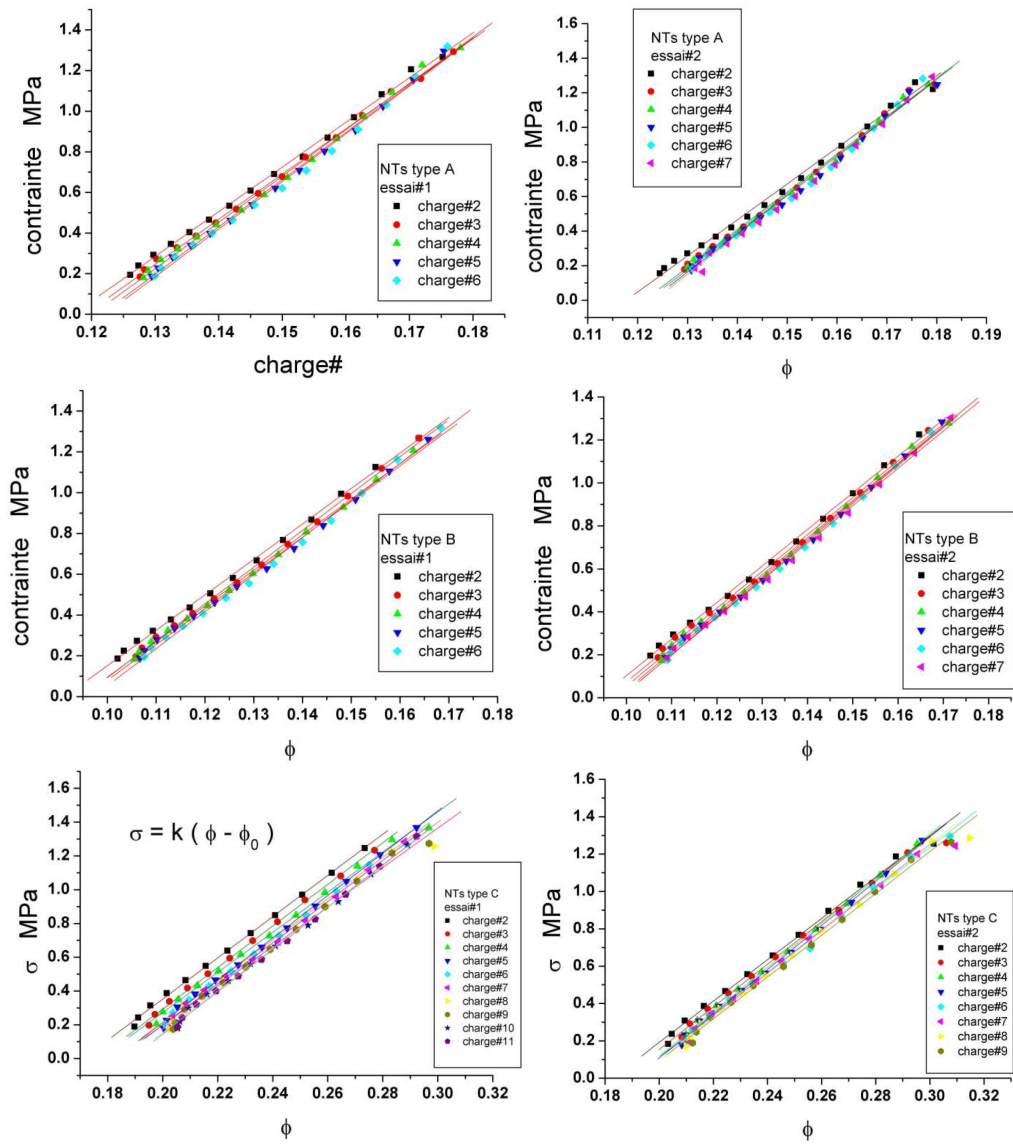


FIG. B.1 – Courbes contrainte-fraction volumique interpolées par $\sigma = k(\phi - \phi_0)$ aux fractions volumiques élevées ($\phi > 10\%$).

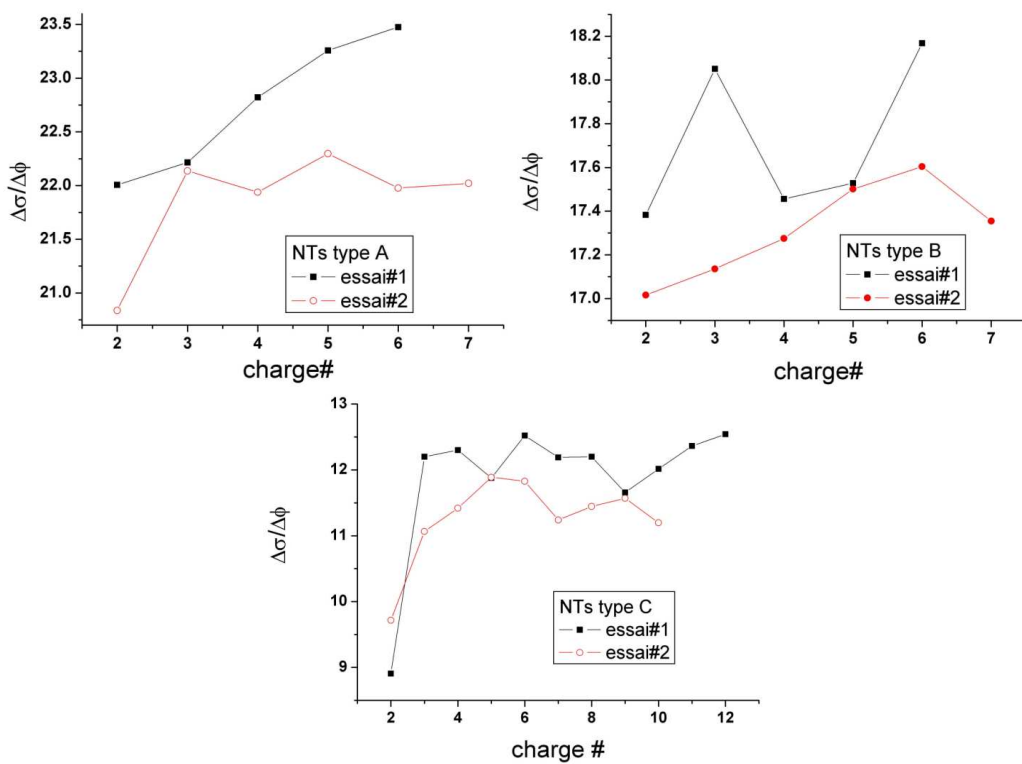


FIG. B.2 – Pente $\frac{\Delta\sigma}{\Delta\phi}$ du régime linéaire observé à $\phi = 10 - 20\%$ en fonction du nombre de charges.

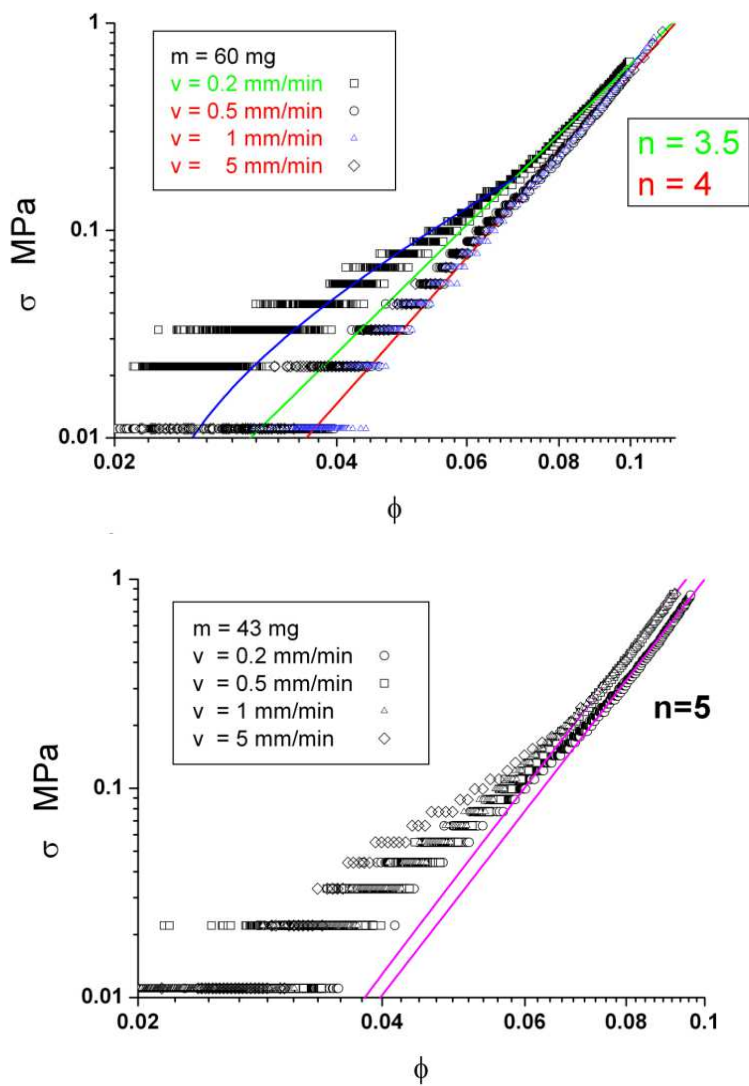


FIG. B.3 – Courbes contrainte-fraction volumique des nanotubes de type B suite à des essais répétés.

Annexe C

Compression de différents types d'amas

C.1 Effet de la forme des particules sur le comportement d'un amas

Afin d'étudier l'influence de la géométrie des particules sur le comportement mécanique en compression, nous avons réalisé des essais cycliques de compression confinée sur deux autres poudres carbonées : le noir de carbone et le graphite, respectivement des sphères de diamètre nanométrique (30 nm) et des plaquettes de dimension micrométrique (150 μ m). La fraction volumique initiale relevée pour le noir de carbone et le graphite est très élevée par rapport aux nanotubes. La géométrie des particules joue un rôle important, le volume exclu d'un prolate est plus faible que celui d'une fibre élancée et celui d'une sphère l'est encore plus. On observe que l'exposant augmente entre deux essais consécutifs, la densification est très importante pour ces deux matériaux et est irréversible. Une fois les porosités comblées, la géométrie des particules ne permet un retour élastique décelable. Les courbes contrainte-fraction volumique sont présentées sur la figure C.1.

C.2 Compression de fibres micrométriques

Nous avons réalisé des essais de compression uniaxiale confinée sur deux types de fibres polymères micrométriques, des fibres coudées très ondulées et des fibres plutôt rectilignes. Des micrographies optiques des enchevêtrements formés avec ces deux types de fibres ainsi que les dimensions de chaque type de fibres sont présentées sur la figure C.2.

On réalise des essais cycliques de compression pour des fractions volumiques initiales faibles ($\phi < 10\%$, typiquement quelques %). Les cycles sont effectués en imposant des

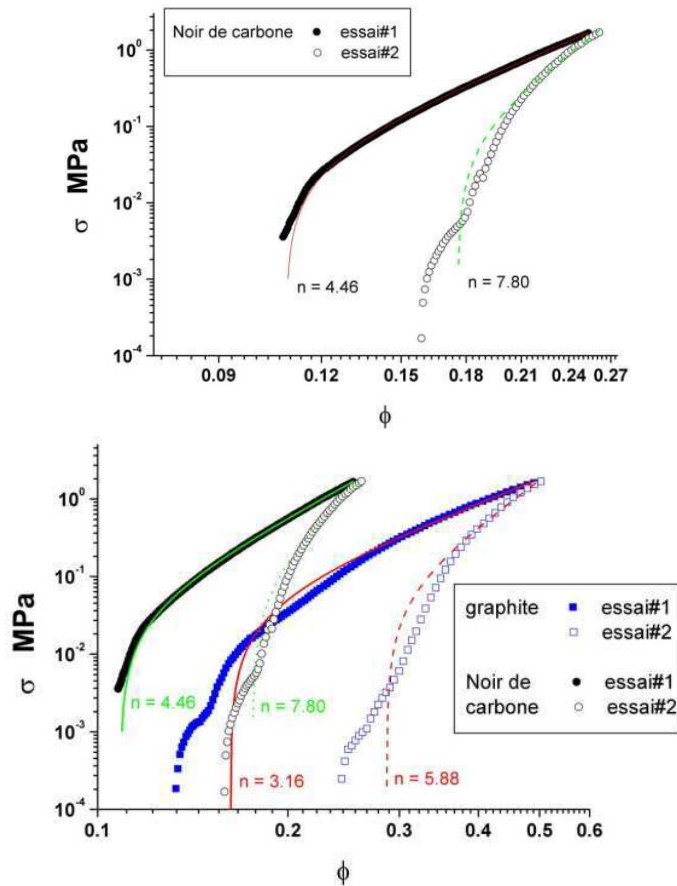
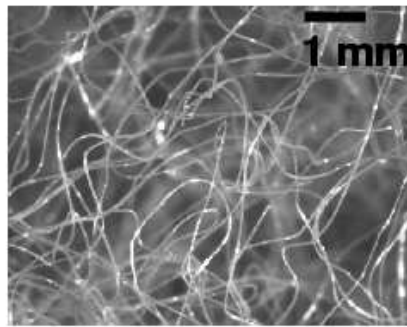


FIG. C.1 – Courbes contrainte-fraction volumique du noir de carbone et du graphite interpolées par $\sigma = kE(\phi^n - \phi_0^n)$.

bornes en contrainte. Pour chaque cycle, on interpole la courbe contrainte-fraction volumique en chargement par une loi de puissance (la décharge n'est pas traitée). L'exposant de la loi de puissance en fonction du nombre de cycles est présenté sur la figure C.3 pour les deux types de fibres. Pour les fibres coudées, très ondulées, on retrouve l'exposant de Van Wyk, soit 3, car ces fibres forment naturellement un arrangement 3D aléatoire. L'effet d'enchevêtrement est prépondérant pour ce type de fibres. Pour les fibres droites, l'exposant tend rapidement vers 5, i.e. vers un arrangement 2D aléatoire comme prédit par Toll [223]. Ces fibres relativement rectilignes ont tendance à glisser les unes sur les autres. L'effet d'enchevêtrement est faible et ne permet pas aux fibres de conserver un arrangement tridimensionnelle. Les fibres s'orientent rapidement dans un plan. Les fractions volumiques maximales atteintes en fin d'essai sont naturellement plus élevées dans le cas des fibres coudées ($\phi_{max} = 13.2\%$ contre 9.2% pour les fibres droites). L'arrangement planaire est plus rapidement atteint avec les fibres droites.

fibres coudées
 $\text{Ø} = 40 \mu\text{m}$
 $L = 5 \text{ cm}$



fibres droites
 $\text{Ø} = 80 \mu\text{m}$
 $L = 2 \text{ cm}$

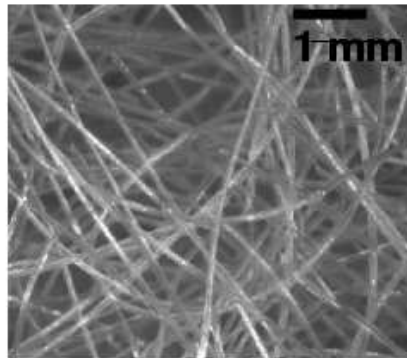


FIG. C.2 – Micrographies optiques des deux types de fibres étudiées (ondulées et rectilignes)

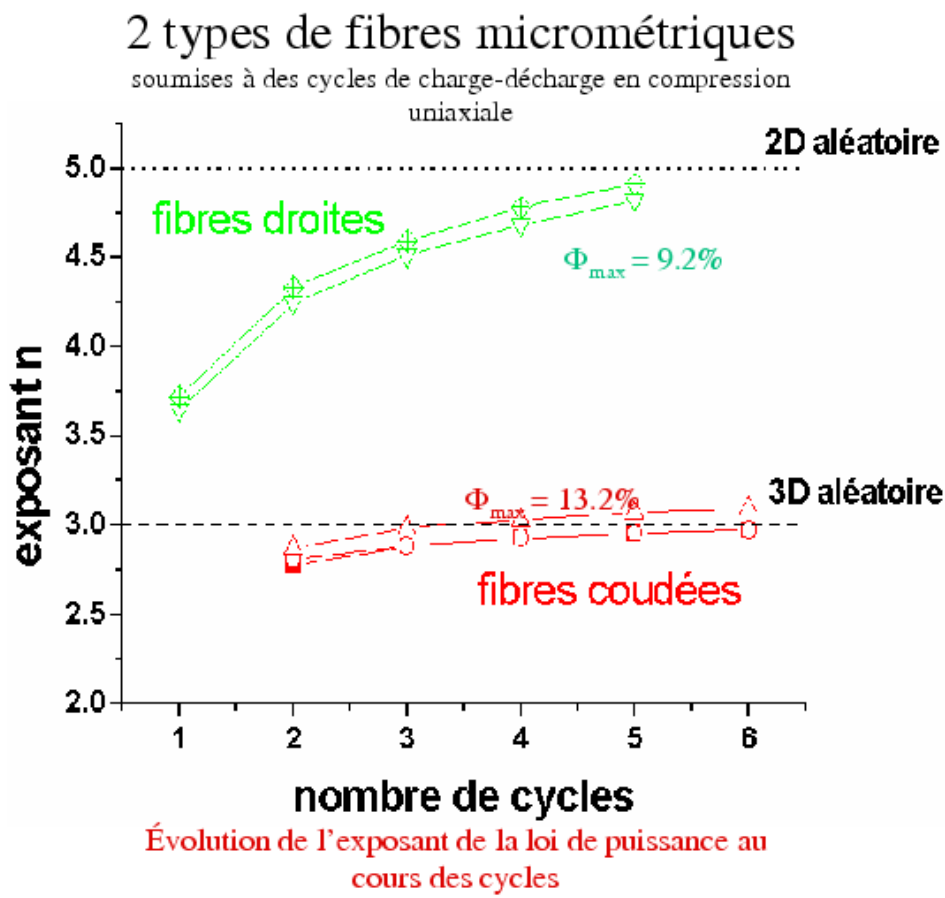


FIG. C.3 – Exposant de la loi de puissance liant la contrainte à la fraction volumique en fonction du nombre de cycles.

Bibliographie

- [1] A. Oberlin and M. Endo, "Filamentous growth of carbon through benzene compounds," *J. Cryst. Growth*, vol. 32, pp. 335–49, 1976.
- [2] S. Iijima, "Helical microtubules of graphitic carbon," *Nature*, vol. 354, pp. 56–58, 1991.
- [3] J. H. Hafner, C. L. Cheung, A. T. Woolley, and C. M. Lieber, "Structural and functional imaging with carbon nanotube AFM probes," *Progress in Biophysics and Molecular Biology*, vol. 77, pp. 73–110, 2001.
- [4] T. Rueckes, K. Kim, E. Joselevich, G. Y. Tseng, C.-L. Cheung, and C. M. Lieber, "Carbon nanotube-based nonvolatile random access memory for molecular computing," *Science*, vol. 289, pp. 94–97, 2000.
- [5] J. Kong, N. R. Franklin, C. Zhou, M. G. Chapline, S. Peng, K. Cho, and H. Dai, "Nanotube molecular wires as chemical sensors," *Science*, vol. 287, pp. 622–25, 2000.
- [6] O. K. Varghese, P. D. Kichambre, D. Gong, K. G. Ong, E. C. Dickey, and C. A. Grimes, "Gas sensing characteristics of multi-wall carbon nanotubes," *Sensors and Actuators B*, vol. 81, pp. 32–41, 2001.
- [7] B. J. Hinds, N. Chopra, T. Rantell, R. Andrews, V. Gavalas, and L. G. Bachas, "Aligned multiwalled carbon nanotube membranes," *Science*, vol. 303, pp. 62–65, 2004.
- [8] L. Vivien, P. Lançon, D. Riehl, F. Hache, and E. Anglaret, "Carbon nanotubes for optical limiting," *Carbon*, vol. 40, no. 10, pp. 1789–97, 2002.
- [9] N. Minamia, S. Kazaouia, R. Jacquemina, H. Yamawakia, K. Aokia, H. Kataurab, and Y. Achibab, "Optical properties of semiconducting and metallic single wall carbon nanotubes : effects of doping and high pressure," *Synthetic Metals*, vol. 116, pp. 405–409, 2001.
- [10] Z. H. Yang, Y. H. Zhou, S. B. Sang, Y. Feng, and H. Q. Wu, "Lithium insertion into multi-walled raw carbon nanotubes pre-doped with lithium," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 89, pp. 295–99, 2005.

- [11] E. Frackowiak, S. Delpeux, K. Jurewicz, K. Szostak, D. Cazorla-Amoros, and F. Béguin, “Enhanced capacitance of carbon nanotubes through chemical activation,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 361, pp. 35–41, 2002.
- [12] J. Cumings and A. Zettl, “Low-friction nanoscale linear bearing realized from multi-wall carbon nanotubes,” *Science*, vol. 289, pp. 602–604, 2000.
- [13] M. Dequesnes, 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.
- [14] P. Kim and C. M. Lieber, “Nanotube nanotweezers,” *Science*, vol. 286, pp. 2148–50, 1999.
- [15] S. A. et al, “Nanotweezers consisting of carbon nanotubes operating in an atomic force microscope,” *App. Phys. Lett.*, vol. 79, pp. 1691–3, 2001.
- [16] B. Vigolo, A. Pénicaud, C. Coulon, C. Sauder, R. Paillet, C. Journet, P. Bernier, and P. Poulin, “Macroscopic fibers and ribbons of oriented carbon nanotubes,” *Carbon*, vol. 290, pp. 1331–1334, 2000.
- [17] A. B. Dalton, S. Collins, E. M. noz, J. M. Razal, V. H. Ebron, J. P. Ferraris, J. N. Coleman, B. G. Kim, and R. H. Baughman, “Super-tough carbon-nanotube fibres,” *Nature*, vol. 423, p. 703, 2003.
- [18] L. M. Ericson, H. Fan, H. Peng, V. A. Davis, W. Zhou, J. Sulpizio, Y. Wang, R. Booker, J. Vavro, C. Guthy, A. N. G. Parra-Vasquez, M.-J. Kim, S. Ramesh, R. K. Saini, C. Kittrell, G. Lavin, H. Schmidt, W. W. Adams, W. E. Billups, M. Pasquali, W.-F. Hwang, R. H. Hauge, J. E. Fischer, and R. E. Smalley, “Macroscopic, neat, single-walled carbon nanotube fibers,” *Science*, vol. 305, pp. 1447–50, 2004.
- [19] M. Zhang, K. R. Atkinson, and R. H. Baughman, “Multifunctional carbon nanotube yarns by downsizing an ancient technology,” *Science*, vol. 306, pp. 1358–61, 2004.
- [20] Y. Baskin and L. Meyer, “Lattice constants of graphite at low temperatures,” *Phys. Rev.*, vol. 100, no. 2, p. 544, 1955.
- [21] A. L. Hamon, *Contribution à l’étude des nanotubes de carbone*. Thèse de doctorat, Ecole Centrale de Paris, 2001.
- [22] P. Holister, C. R. Vas, and T. Harper, “Fullerenes.” Científica, Technology white papers nr. 7, 2003.
- [23] D. Ugarte, “Curling and closure of graphitic networks under electron-beam irradiation,” *Nature*, vol. 359, pp. 707–09, 1992.
- [24] T. C. T, J.-P. Rivière, and J. Delafond, “A new technique for fullerene onion formation,” *J. Mater. Sci.*, vol. 30, no. 19, pp. 4787–92, 1995.
- [25] J.-P. Lu and W. Yang, “The shape of bucky onions.” arXiv :cond-mat/9307031, 1993.

- [26] V. Z. Mordkovich, Y. Shiratori, H. Hiraoka, and Y. Takeuchi, "Synthesis of multishell fullerenes by laser vaporization of composite carbon targets," *Physics of the Solid State*, vol. 44, no. 4, pp. 603–606, 2002.
- [27] L. Noé and M. Monthieux, "Proc. carbon'04," (Providence, RI, USA), 2004.
- [28] B. W. Smith, M. Monthieux, and D. E. Luzzi, "Encapsulated c60 in carbon nanotubes," *Nature*, vol. 396, pp. 323–24, 1998.
- [29] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and R. Saito, "Physics of carbon nanotubes," *Carbon*, vol. 33, no. 7, pp. 883–891, 1995.
- [30] 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.
- [31] C. T. White, D. H. Robertson, and J. W. Mintmire, "Helical and rotational symmetries of nanoscale graphitic tubules," *Phys. Rev. B*, vol. 47, no. 9, pp. 5485–88, 1993.
- [32] X. Zhao, Y. Liu, S. Inoue, T. Suzuki, R. O. Jones, and Y. Ando, "Smallest carbon nanotube is 3 Å in diameter," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 92, no. 12, pp. 125502–1–3, 2004.
- [33] L. X. Zheng, M. J. O'Connell, S. K. Doorn, X. Z. Liao, Y. H. Zhao, E. A. Akhador, M. A. Hoffbauer, B. J. Roop, Q. X. Jia, R. C. Dye, D. E. Peterson, S. M. Huang, J. Liu, and Y. T. Zhu, "Ultralong single-wall carbon nanotubes," *Nature Materials*, vol. 3, pp. 673–676, 2004.
- [34] C. H. Kiang, M. Endo, P. M. Ajayan, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, "Size effects in carbon nanotubes," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 81, no. 9, pp. 1869–1872, 1998.
- [35] Y. Saito, T. Yoshikawa, S. Bandow, M. Tomita, and T. Hayashi, "Interlayer spacings in carbon nanotubes," *Phys. Rev. B*, vol. 48, no. 3, pp. 1907–1909, 1993.
- [36] C. Zhu, Z. Xie, and K. Guo, "Formation of close-packed multi-wall carbon nanotube bundles," *Diam. Rel. Mater.*, vol. 13, pp. 180–183, 2004.
- [37] S. Iijima and T. Ichihashi, "Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter," *Nature*, vol. 363, p. 603, 1993.
- [38] C. Journet, W. K. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, M. L. de la Chapelle, S. Lefrant, P. Deniard, R. Lee, and J. E. Fisher, "Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique," *Nature*, vol. 388, pp. 756–758, 1997.
- [39] T. Guo, P. Nikolaev, A. Thess, D. T. Colbert, and R. E. Smalley, "Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 243, no. 1-2, pp. 49–54, 1995.
- [40] A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y. H. Lee, S. G. Kim, D. Colbert, G. Scuseria, D. Tomanek, J. Fischer, and R. E. Smalley, "Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes," *Science*, vol. 273, pp. 483–487, 1996.
- [41] M. Jose-Yacaman, M. Miki-Yoshida, L. Rendon, and J. G. Santiesteban, "Catalytic growth of carbon microtubules with β -fullerene β structure," *App. Phys. Lett.*, vol. 62, no. 6, pp. 202–, 1993.

- [42] R. Sen, A. Govindaraj, and C. N. R. Rao, "Carbon nanotubes by the metallocene route," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 267, pp. 276–80, 1997.
- [43] 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.
- [44] 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.
- [45] 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.
- [46] J.-P. Salvetat, A. J. Kulik, J.-M. Bonard, G. A. D. Briggs, T. Stockli, K. Metenier, S. Bonnamy, F. Beguin, N. A. Burnham, and L. Forró, "Elastic modulus of ordered and disordered multiwalled carbon nanotubes," *Advanced Materials*, vol. 11, pp. 161–165, 1999.
- [47] J.-P. Salvetat, G. A. D. Briggs, J.-M. Bonard, R. R. Bacsá, A. J. Kulik, T. Stöckli, N. A. Burnham, and L. Forró, "Elastic and shear moduli of single-walled carbon nanotube ropes," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 82, no. 5, pp. 944–947, 1999.
- [48] B. T. Kelly, *Physics of graphite*. Applied Science, London, 1981.
- [49] P. Poncharal, Z. L. Wang, D. Ugarte, and W. A. deHeer, "Electrostatic deflections and electromechanical resonances of carbon nanotubes," *Science*, vol. 283, pp. 1513–16, 1999.
- [50] 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.
- [51] 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.
- [52] 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.
- [53] 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.
- [54] 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.

- [55] 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.
- [56] S. Govindjee and J. L. Sackman, “On the use of continuum mechanics to estimate the properties of nanotubes,” *Solid State Comm.*, vol. 110, pp. 227–230, 1999.
- [57] 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.
- [58] 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.
- [59] F. Willaime, “Introduction aux simulations numériques à l’échelle atomique : application aux nanotubes (propriétés structurales),” in *Ecole Nanotubes : science et applications*, (Aussois, France), Avril 2003.
- [60] S. Iijima, C. H. Brabec, A. Maiti, and J. Bernholc, “Structural flexibility of carbon nanotubes,” *J. Phys. Chem.*, vol. 104, pp. 2089–2092, 1996.
- [61] 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.
- [62] J.-P. Lu, “Elastic properties of carbon nanotubes and nanoropes,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 79, pp. 1297–1300, 1997.
- [63] J.-P. Lu, “Elastic properties of single and multilayered nanotubes,” *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 58, no. 11, pp. 1649–52, 1997.
- [64] 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.
- [65] 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.
- [66] C. Goze, L. Vaccarini, L. Henrard, P. Bernier, E. Hernandez, and A. Rubio, “Elastic and mechanical properties of carbon nanotubes,” *Synthetic Metals*, vol. 103, pp. 2500–01, 1999.
- [67] T. Çağın, J. Che, 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.
- [68] D. Srivastava, M. Menon, and K. Cho, “Nanoplasticity of single-wall carbon nanotubes under uniaxial compression,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 83, no. 15, pp. 2973–76, 1999.

- [69] T. Ozaki, Y. Iwasa, and T. Mitani, "Stiffness of single-walled carbon nanotubes under large strain," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 84, no. 8, pp. 1712–15, 2000.
- [70] Y. I. Prylutskyy, 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.
- [71] A. Maiti, "Mechanical deformation in carbon nanotubes - bent tubes vs tubes pushed by atomically sharp tips," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 331, pp. 21–25, 2000.
- [72] G. VanLier, C. VanAlsenoy, V. VanDoren, and P. Geerlings, "Ab initio study of the elastic properties of single-walled carbon nanotubes and graphene," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 326, pp. 181–185, 2000.
- [73] X. Zhou, J. Zhou, and Z.-C. Ou-Yang, "Strain energy and young's modulus of single-wall carbon nanotubes calculated from electronic energy-band theory," *Phys. Rev. B*, vol. 62, no. 20, pp. 13692–96, 2000.
- [74] 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.
- [75] 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.
- [76] 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.
- [77] G. Dereli and C. Özdoğan, "Structural stability and energetics of single-walled carbon nanotubes under uniaxial strain," *Phys. Rev. B*, vol. 67, pp. 035416–1–6, 2003.
- [78] 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.
- [79] 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.
- [80] 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.
- [81] M. R. Falvo, G. J. Clary, R. M. Taylor, V. Chi, F. P. Brooks, S. Washburn, and R. Superfine, "Bending and buckling of carbon nanotubes under large strain," *Nature*, vol. 389, pp. 582–84, 1997.
- [82] M. F. Yu, T. Kowalewski, and R. S. Ruoff, "Investigation of the radial deformability of individual carbon nanotubes under controlled indentation force," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 85, no. 7, pp. 1456–59, 2000.

- [83] 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, no. 11, pp. 7571–75, 2000.
- [84] T. Natsuki and M. Endo, "Stress simulation of carbon nanotubes in tension and compression," *Carbon*, vol. 42, pp. 2147–51, 2004.
- [85] J. W. Mintmire, B. I. Dunlap, and C. T. White, "Are fullerene tubules metallic?," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 68, no. 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. Wildöer, 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] S. Frank, P. Poncharal, Z. L. Wang, and W. A. deHeer, "Carbon nanotube quantum resistors," *Science*, vol. 280, pp. 1744–46, 1998.
- [89] P. Poncharal, C. Berger, Y. Yi, Z. L. Wang, and W. A. deHeer, "Room temperature ballistic conduction in carbon nanotubes," *J. Phys. Chem. B*, vol. 106, pp. 12104–18, 2002.
- [90] H. Kajiura, H. Huang, and A. Bezryadin, "Quasi-ballistic electron transport in double-wall carbon nanotubes," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 398, pp. 476–79, 2004.
- [91] H. Kajiura, A. Nandyala, and A. Bezryadin, "Quasi-ballistic electron transport in as-produced and annealed multiwall carbon nanotubes," *Carbon*, vol. in press, 2005.
- [92] Y. A. Kim, T. Hayashi, K. Osawa, M. S. Dresselhaus, and M. Endo, "Annealing effect on disordered multi-wall carbon nanotubes," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 380, pp. 319–324, 2003.
- [93] J. N. Israelachvili, *Intermolecular and surface forces*. Academic Press, 1991.
- [94] W. H. Keesom *Physikalische Zeit.*, vol. 22, p. 129, 1921.
- [95] P. Debye *Physikalische Zeit.*, vol. 22, p. 302, 1921.
- [96] F. London, "The general theory of molecular forces," *Trans. Faraday Soc.*, vol. 33, p. 8, 1937.
- [97] 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.
- [98] J. E. Lennard-Jones and B. M. Dent, "Cohesion at a crystal surface," *Trans. Faraday Soc.*, vol. 24, p. 92, 1928.
- [99] H. C. Hamaker, "The london-van der waals attraction between spherical particles," *Physica*, vol. 4, p. 1059, 1937.
- [100] W. B. Russel, D. A. Saville, and W. R. Schowalter, *Colloidal dispersions*. Cambridge University Press, 1988.

- [101] L. A. Girifalco, M. Hodak, and R. S. Lee, "Carbon nanotubes, buckyballs, ropes, and a universal graphitic potential," *Phys. Rev. B*, vol. 62, no. 19, pp. 13104–13110, 2000.
- [102] D. Porezag, T. Frauenheim, and T. Köhler, "Construction of tight-binding-like potentials on the basis of density-functional theory : Application to carbon," *Phys. Rev. B*, vol. 51, no. 19, pp. 12947–57, 1995.
- [103] J. Furthmüller, J. Hafner, and G. Kresse, "Ab initio calculation of the structural and electronic properties of carbon and boron nitride using ultrasoft pseudopotentials," *Phys. Rev. B*, vol. 50, no. 21, pp. 15606–22, 1994.
- [104] M. Hodak and L. A. Girifalco, "Fullerenes inside carbon nanotubes and multi-walled carbon nanotubes : optimum and maximum sizes," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 350, pp. 405–411, 2001.
- [105] L. A. Girifalco and R. A. Lad, "Energy of cohesion, compressibility and the potential energy functions of the graphite system," *J. Phys. Chem.*, vol. 25, p. 693, 1956.
- [106] R. Zacharia, *Desorption of gases from graphitic and porous carbon surfaces*. Thèse de doctorat, Université de Berlin, Allemagne, 2004.
- [107] L. A. Girifalco and M. Hodak, "Van der waals binding energies in graphitic structures," *Phys. Rev. B*, vol. 65, no. 12, pp. 125404–(1–5), 2002.
- [108] R. Setton, "Carbon nanotubes -ii. cohesion and formation energy of cylindrical nanotubes," *Carbon*, vol. 34, no. 1, pp. 69–75, 1996.
- [109] T. Hertel, R. E. Walkup, and P. Avouris, "Deformation of carbon nanotubes by surface van der waals forces," *Phys. Rev. B*, vol. 58, no. 20, pp. 13870–73, 1998.
- [110] L. Henrard, E. Hernandez, P. Bernier, and A. Rubio, "van der waals interaction in nanotube bundles : Consequences on vibrational modes," *Phys. Rev. B*, vol. 60, no. 12, pp. R8521–24, 1999.
- [111] G. Stan and M. W. Cole, "Low coverage adsorption in cylindrical pores," *Surface Science*, vol. 395, pp. 280–291, 1998.
- [112] C.-H. Sun, L.-C. Yin, F. Li, G.-Q. Lu, and H.-M. Cheng, "van der waals interactions between two parallel infinitely long single-walled nanotubes," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 403, pp. 343–6, 2005.
- [113] I. V. Bondarev and P. Lambin, "van der waals energy under strong atom coupling in doped carbon nanotubes." arXiv :cond-mat/0404211 v1, 2004.
- [114] S. V. Rotkin and K. Hess, "Many-body terms in van der waals cohesion energy of nanotubes," *J. Comput. Electronics*, vol. 1, pp. 323–6, 2002.
- [115] P. A. M. Dirac, "La seconde quantification," *Annales de l'Institut Henri Poincaré*, vol. 11, no. 1, pp. 15–47, 1949.
- [116] R. Tucknott and S. N. Yaliraki, "Aggregation properties of carbon nanotubes at interfaces," *Chem. Phys.*, vol. 281, pp. 455–63, 2002.

- [117] J.-C. Charlier and J.-P. Michenaud, “Energetics of multilayered carbon tubules,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 70, no. 12, pp. 1858–61, 1993.
- [118] 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.
- [119] A. N. Kolmogorov and V. H. Crespi, “Smoothest bearings : interlayer sliding in multiwalled carbon nanotubes,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 85, no. 22, pp. 4727–30, 2000.
- [120] R. Saito, R. Matsuo, T. Kimura, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, “Anomalous potential barrier in double-wall carbon nanotube,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 348, pp. 187–193, 2001.
- [121] J.-C. Charlier, X. Gonze, and J.-P. Michenaud, “First-principles study of carbon nanotube solid-state packings,” *Europhys. Lett.*, vol. 29, pp. 43–, 1995.
- [122] T. Lenosky, X. Gonze, M. Teter, and V. Elser, “Energetics of negatively curved graphitic carbon,” *Nature*, vol. 355, pp. 333–5, 1992.
- [123] X. Zhou, H. Chen, J. Zhou, and Z.-C. Ou-Yang, “The structure relaxation of carbon nanotube,” *Physica B*, vol. 304, pp. 86–90, 2001.
- [124] P. G. deGennes, F. Brochard-Wyart, and D. Quéré, *Gouttes, bulles, perles et ondes*. Éditions Belin, Paris, 2002.
- [125] A. H. Barber, S. R. Cohen, and H. D. Wagner, “Static and dynamic wetting measurements of single carbon nanotubes,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 92, no. 18, pp. 186103–1–4, 2004.
- [126] T. W. Ebbesen, H. J. Lezec, H. Hiura, J. W. Benett, H. F. Ghaemi, and T. Thio, “Electrical conductivity of individual carbon nanotubes,” *Nature*, vol. 382, pp. 54–55, 1996.
- [127] E. Dujardin, T. W. Ebbesen, H. Hiura, and K. Tanigaki, “Wetting and nanocapillarity of carbon nanotubes,” *Science*, vol. 265, pp. 1850–52, 1994.
- [128] E. Dujardin, T. W. Ebbesen, A. Krishnan, and M. M. J. Treacy, “Wetting of single-shell nanotubes,” *Advanced Materials*, vol. 10, pp. 1472–75, 1998.
- [129] Q. H. Yang, S. Bai, J. L. Sauvajol, and J. B. Bai, “Large diameter single-walled carbon nanotubes synthesized by cvd,” *Advanced Materials*, vol. 15, pp. 792–795, 2003.
- [130] J. Tersoff and R. S. Ruoff, “Structural properties of a carbon-nanotube crystal,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 73, no. 5, pp. 676–679, 1994.
- [131] M. J. López, A. Rubio, and J. A. Alonso, “Deformations and thermal stability of carbon nanotube ropes,” *IEEE Transactions on Nanotechnology*, vol. 3, no. 2, pp. 230–236, 2004.

BIBLIOGRAPHIE

- [132] A. M. Somoza, C. Sagui, and C. Roland, "Liquid-crystal phases of capped carbon nanotubes," *Phys. Rev. B*, vol. 63, pp. 81403–1–4, 2001.
- [133] H. Liang and M. Upmanyu, "Self-disassembly of bulk carbon nanotube crystals," *Soumis à Nature*.
- [134] T. Young, "An essay on the cohesion of fluids," *Phil. Trans. Roy. Soc.*, vol. 95, no. 65, 1805.
- [135] T. W. Ebbesen, "Wetting, filling and decorating carbon nanotubes," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 57, no. 6-8, pp. 951–955, 1996.
- [136] Z. Liang, J. Gou, C. Zhang, B. Wang, and L. Kramer, "Investigation of molecular interactions between (10,10) single-walled nanotube and epon 862 resin/detda curing agent molecules," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 365, pp. 228–234, 2004.
- [137] K. Liao and S. Li, "Interfacial characteristics of a carbon nanotube-polystyrene composite system," *App. Phys. Lett.*, vol. 79, no. 25, pp. 4225–27, 2001.
- [138] M. Wong, M. Paramsothy, X. J. Xu, Y. Ren, S. Li, and K. Liao, "Physical interactions at carbon nanotube-polymer interface," *Polymer*, vol. 44, pp. 7757–64, 2003.
- [139] 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, no. 20, pp. 3873–75, 2002.
- [140] 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.
- [141] A. Allaoui, S. Bai, H.-M. Cheng, and J. B. Bai, "Mechanical and electrical properties of a mwnt/epoxy composite," *Comp. Sci. Tech.*, vol. 62, no. 15, pp. 1993–98, 2002.
- [142] A. Allaoui, J. B. Bai, and N. Rieux, "Dielectric properties of composites of multi-walled carbon nanotubes in a resin matrix," *Polymers and Polymer Composites*, vol. 11, no. 3, pp. 171–178, 2003.
- [143] J. B. Bai and A. Allaoui, "Effect of the length and the aggregate size of MWNTs on the improvement efficiency of the mechanical and electrical properties of nanocomposites - experimental investigation," *Composites : Part A*, vol. 34, pp. 689–694, 2003.
- [144] P. Bardonnnet, "Résines époxydes : Composants et propriétés," *Techniques de l'ingénieur, traité Plastiques et Composites*, vol. A 3 465, pp. 1–16, 2003.
- [145] X. Buch, *Dégradation thermique et fluage d'un adhésif structural époxyde*. Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2000.
- [146] J.-L. Halary, "Structure-property relationships in epoxy-amine networks of well-controlled architecture," *High. Perform. Polym.*, vol. 12, pp. 141–153, 2000.
- [147] F. R. Dammont and T. K. Kwei, "Dynamic mechanical properties of aromatic, aliphatic, and partially fluorinated epoxy resins.," *Journal of Polymer Science Part A*, vol. 2, no. 5, pp. 761–769, 1967.

- [148] R. P. Eustache, *Etude par RMN 13 C haute résolution de la structure chimique des résines polyester et de la dynamique moléculaire dans les résines époxy et dans les résines polyester*. Thèse de doctorat, Université Paris VI, 1990.
- [149] C. Barrère and F. D. Maso, “Résines époxy réticulées par des polyamines : structure et propriétés,” *Revue de l’Institut français du pétrole*, vol. 52, no. 3, pp. 317–335, 1997.
- [150] B. Wang, W. Gong, W. H. Liu, Z. F. Wang, N. Qi, X. W. Li, M. J. Liu, and S. J. Li, “Influence of physical aging and side group on the free volume of epoxy resins probed by positron,” *Polymer*, vol. 44, pp. 4047–4052, 2003.
- [151] A. Lee and G. B. McKenna, “Effects of crosslink density on physical ageing of epoxy networks,” *Polymer*, vol. 29, pp. 1812–17, 1988.
- [152] J. R. Moraes-d’Almeida, G. W. deMenezes, and S. Neves-Monteiro, “Ageing of the dgeba/teta epoxy system with off-stoichiometric compositions,” *Materials Research*, vol. 6, no. 3, pp. 415–420, 2003.
- [153] L. Barral, J. Cano, J. Lopez, I. Lopez-Bueno, P. Nogueira, M. J. Abad, and C. Ramirez, “Physical aging of an epoxy/cycloaliphatic amine resin,” *European Polymer Journal*, vol. 35, pp. 403–411, 1999.
- [154] S. J. V. Frankland, A. Caglar, D. W. Brenner, and M. Griebel, “Molecular simulation of the influence of chemical cross-links on the shear strength of carbon nanotube-polymer interfaces,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 106, pp. 3046–3048, 2002.
- [155] X. H. Chen, C. S. Chen, Q. Chen, F. Q. Cheng, G. Zhang, and Z. Z. Chen, “Non-destructive purification of multi-walled carbon nanotubes produced by catalyzed cvd,” *Mater. Lett.*, vol. 57, pp. 734–738, 2002.
- [156] P. X. Hou, S. Bai, Q. H. Yang, C. Liu, and H.-M. Cheng, “Multi-step purification of carbon nanotubes,” *Carbon*, vol. 40, pp. 81–85, 2002.
- [157] T. Abatemarco, J. Stickel, J. Belfort, B. P. Frank, P. M. Ajayan, and G. Belfort, “Fractionation of multiwalled carbon nanotubes by cascade membrane microfiltration,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 103, pp. 3534–3538, 1999.
- [158] K. L. Lu, R. M. Lago, Y. K. Chen, M. L. H. Green, P. J. F. Harris, and S. C. Tsang, “Mechanical damage of carbon nanotubes by ultrasound,” *Carbon*, vol. 34, no. 6, pp. 814–816, 1996.
- [159] J. L. Bahr, E. T. Mickelson, M. J. Bronikowski, R. E. Smalley, and J. M. Tour, “Disso- lution of small diameter single-wall carbon nanotubes in organic solvents ?,” *Chem. Comm.*, vol. 2, pp. 193–194, 2001.
- [160] J.-M. Bonard, T. Stora, J.-P. Salvetat, F. Maier, T. Stöckli, C. Duschl, L. Forró, W. A. deHeer, and A. Châtelain, “Purification and size-selection of carbon nanotubes,” *Ad- vanced Materials*, vol. 9, no. 10, pp. 827–831, 1997.

BIBLIOGRAPHIE

- [161] M. J. O'Connell, P. Boul, L. M. Ericsson, C. Huffman, Y. Wang, E. Haroz, C. Kuper, J. Tour, K. D. Ausman, and R. E. Smalley, "Reversible water-solubilization of single-walled carbon nanotubes by polymer wrapping," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 342, pp. 265–271, 2001.
- [162] I. Vesselényi, A. Siska, D. Méhn, K. Niesz, Z. Konya, J. B. Nagy, and I. Kiricsi, "Modification of multiwalled carbon nanotubes by different breaking processes," *J. Phys. IV FRANCE*, vol. 12, pp. 107–112, 2002.
- [163] H. Hu, P. Bhowmik, B. Zhao, M. A. Hamon, M. E. Itkis, and R. C. Haddon, "Determination of the acidic sites of purified single-walled carbon nanotubes by acid-base titration," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 345, pp. 25–28, 2001.
- [164] M. A. Hamon, H. Hu, P. Bhowmik, S. Niyogi, B. Zhao, M. E. Itkis, and R. C. Haddon, "End-group and defect analysis of soluble single-walled carbon nanotubes," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 347, pp. 8–12, 2001.
- [165] F. T. Fisher, R. D. Bradshaw, and L. C. Brinson, "Effects of nanotube waviness on the modulus of nanotube-reinforced polymers," *App. Phys. Lett.*, vol. 80, no. 24, pp. 4647–49, 2002.
- [166] F. T. Fisher, *Nanomechanics and the viscoelastic behavior of carbon nanotube-reinforced polymers*. Thèse de doctorat, Université de Northwestern, Evanston, Etats-unis, 2002.
- [167] 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.
- [168] D. Puglia, L. Valentini, I. Armentano, and J.-M. Kenny, "Effects of single-walled carbon nanotube incorporation on the cure reaction of epoxy resin and its detection by raman spectroscopy," *Diam. Rel. Mater.*, vol. 12, pp. 827–832, 2003.
- [169] 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.
- [170] F. H. Gojny, M. H. G. Wichmann, U. Köpke, 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.
- [171] 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 electromechanical technique," *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 23, pp. 971–75, 2003.
- [172] 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.

- [173] 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.
- [174] D. Stauffer and A. Aharony, *Introduction to percolation theory*. Taylor and Francis, 1994. London, England.
- [175] S. Pajot, *Percolation et économie*. Thèse de doctorat, Université de Nantes, 2001.
- [176] S. Broadbent and J.-M. Hammersley, eds., *Percolation Processes I. Crystals and Mazes*, vol. 53, Cambridge Philosophical Society, 1957.
- [177] S. Kirkpatrick, "Percolation and conduction," *Rev. Mod. Phys.*, vol. 45, no. 4, pp. 574–588, 1973.
- [178] Y. Song, T. W. Noh, S. I. Lee, and J. R. Gaines, "Experimental study of the three-dimensional ac conductivity and dielectric constant of a conductor-insulator composite near the percolation threshold," *Phys. Rev. B*, vol. 33, no. 2, pp. 904–908, 1986.
- [179] J. C. Anderson, *Dielectrics*. Chapman & Hall Ltd, 1964. London, England.
- [180] D. J. Bergman and J. Imry, "Critical behavior of the complex dielectric constant near the percolation threshold of a heterogeneous material," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 39, no. 19, pp. 1222–1225, 1977.
- [181] J. H. Du, J. B. Bai, and H.-M. Cheng, "The present status and key problems of carbon nanotube based polymer composites," *Soumis à Comp. Sci. Tech.*, 2005.
- [182] J. Njuguna and K. Pielichowski, "Polymer nanocomposites for aerospace applications : fabrication," *Adv. Eng. Mater.*, vol. 6, no. 4, pp. 193–203, 2004.
- [183] O. Breuer and U. Sundararaj, "Big returns from small fibers : A review of polymer/carbon nanotube composites," *Polymer Composites*, vol. 25, no. 6, pp. 630–645, 2004.
- [184] J. K. W. Sandler, J. E. Kirk, I. A. Kinloch, M. S. P. Shaffer, and A. H. Windle, "Ultra-low electrical percolation threshold in carbon-nanotube-epoxy composites," *Polymer*, vol. 44, pp. 5893–99, 2003.
- [185] C. A. Martin, J. K. W. Sandler, M. S. P. Shaffer, M. K. Schwarz, W. Bauhofer, K. Schulte, and A. H. Windle, "Formation of percolating networks in multi-wall carbon-nanotube-epoxy composites," *Comp. Sci. Tech.*, vol. 64, no. 15, pp. 2309–16, 2004.
- [186] Y. S. Song and J. R. Youn, "Influence of dispersion states of carbon nanotubes on physical properties of epoxy nanocomposites," *Carbon*, vol. in press, 2005.
- [187] C. A. Martin, J. K. W. Sandler, A. H. Windle, M.-K. Schwarz, W. Bauhofer, K. Schulte, and M. S. P. Shaffer, "Electric field-induced aligned multi-wall carbon nanotube networks in epoxy composites," *Polymer*, vol. 46, pp. 877–886, 2005.

- [188] B. Kim, J. Lee, and I. Yu, "Electrical properties of single-wall carbon nanotube and epoxy composites," *J. Appl. Phys.*, vol. 94, no. 10, pp. 6724–28, 2003.
- [189] J. Sandler, M. S. P. Shaffer, T. Prasse, W. Bauhofer, K. Schulte, and A. H. Windle, "Development of a dispersion process for carbon nanotubes in an epoxy matrix and the resulting electrical properties," *Polymer*, vol. 40, pp. 5967–5971, 1999.
- [190] S. J. Park, S. T. Lim, M. S. Cho, H. M. Kim, J. Joo, and H. J. Choi, "Electrical properties of multi-walled carbon nanotube/poly(methylmethacrylate) nanocomposite," *Current Applied Physics*, vol. 5, pp. 302–4, 2005.
- [191] O. Chauvet, J.-M. Benoit, and B. Corraze, "Electrical, magneto-transport and localization of charge carriers in nanocomposites based on carbon nanotubes," *Carbon*, vol. 42, pp. 949–952, 2004.
- [192] J.-M. Benoit, B. Corraze, and O. Chauvet, "Localization, coulomb interactions, and electrical heating in single-wall carbon nanotubes/polymer composites," *Phys. Rev. B*, vol. 65, pp. 241405–1–4, 2002.
- [193] J.-M. Benoit, B. Corraze, S. Lefrant, W. J. Blau, P. Bernier, and O. Chauvet, "Transport properties of pmma-carbon nanotubes composites," *Synthetic Metals*, vol. 121, pp. 1215–16, 2001.
- [194] S. B. Kharchenko, J. F. Douglas, J. Obrzut, E. A. Grulke, and K. B. Migler, "Flow-induced properties of nanotube-filled polymer materials," *Nature Materials*, vol. 3, pp. 564–68, 2004.
- [195] M. K. Seo and S. J. Park, "Electrical resistivity and rheological behaviors of carbon nanotubes-filled polypropylene composites," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 395, pp. 44–48, 2004.
- [196] R. Andrews, D. Jacques, M. Minot, and T. Rantell, "Fabrication of carbon multiwall nanotube/polymer composites by shear mixing," *Macromol. Mater. Eng.*, vol. 287, pp. 395–403, 2002.
- [197] B. Zhang, R. W. Fu, M. Q. Zhang, X. M. Dong, P. L. Lan, and J. S. Qiu, "Preparation and characterization of gas-sensitive composites from multi-walled carbon nanotubes/polystyrene," *Sensors and Actuators B*, vol. in press, 2005.
- [198] A. Dufresne, M. Paillet, J.-L. Putaux, R. Canet, F. Carmona, P. Delhaes, and S. Cui, "Processing and characterization of carbon nanotube-poly(styrene-co-butyl acrylate) nanocomposites," *J. Mater. Sci.*, vol. 37, pp. 3915–23, 2002.
- [199] H. J. Barraza, F. Pompeo, E. A. O'Rear, and D. E. Resasco, "Swnt-filled thermoplastic and elastomeric composites prepared by miniemulsion polymerization," *Macromol. Mater. Eng.*, vol. 2, pp. 797–802, 2002.
- [200] B. Safadi, R. Andrews, and E. A. Grulke, "Multiwalled carbon nanotube polymer composites : Synthesis and characterization of thin films," *J. Appl. Poly. Sci.*, vol. 84, pp. 2660–69, 2002.

- [201] P. Pötschke, A. R. Bhattacharyya, and A. Janke, "Melt mixing of polycarbonate with multiwalled carbon nanotubes : microscopic studies on the state of dispersion," *European Polymer Journal*, vol. 40, pp. 137–148, 2004.
- [202] P. Pötschke, A. R. Bhattacharyya, and A. Janke, "Carbon nanotube-filled polycarbonate composites produced by melt mixing and their use in blends with polyethylene," *Carbon*, vol. 42, pp. 965–69, 2004.
- [203] P. Pötschke, M. Abdel-Goad, I. Alig, S. Dudkin, and D. Lellinger, "Rheological and dielectrical characterization of melt mixed polycarbonate-multiwalled carbon nanotube composites," *Polymer*, vol. 45, pp. 8863–70, 2004.
- [204] P. Pötschke, S. M. Dudkin, and I. Alig, "Dielectric spectroscopy on melt processed polycarbonate-multiwalled carbon nanotube composites," *Polymer*, vol. 44, pp. 5023–30, 2003.
- [205] J. C. Grunlan, A. R. Mehrabi, M. V. Bannan, and J. L. Bahr, "Water-based single-walled-nanotube-filled polymer composite with an exceptionally low percolation threshold," *Advanced Materials*, vol. 16, no. 2, pp. 150–153, 2004.
- [206] M. S. P. Shaffer and A. H. Windle, "Fabrication and characterization of carbon nanotube/poly(vinyl alcohol)composites," *Advanced Materials*, vol. 11, pp. 937–941, 1999.
- [207] E. Kymakis, I. Alexandou, and G. A. J. Amaratunga, "Single-walled nanotube-polymer composites : electrical, optical and structural investigation," *Synthetic Metals*, vol. 127, pp. 59–72, 2002.
- [208] J. N. Coleman, S. Curran, A. B. Dalton, A. P. Davey, B. McCarthy, W. Blau, and R. C. Barklie, "Percolation-dominated conductivity in a conjugated-polymer-carbon-nanotube composite," *Phys. Rev. B*, vol. 58, no. 12, pp. R7492–95, 1998.
- [209] S. Bai, F. Li, Q. H. Yang, H.-M. Cheng, and J. B. Bai, "Influence of the ferrocene/benzene mole ratio on the synthesis of carbon nanostructures," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 376, pp. 83–89, 2003.
- [210] S. V. Terekhov, E. D. Obratsova, A. S. Lobach, and V. I. Konov, "Laser heating method for estimation of carbon nanotube purity," *App. Phys. A*, vol. 74, no. 3, pp. 393–396, 2002.
- [211] G. E. Pike and C. H. Seager, "Percolation and conductivity : A computer study. i," *Phys. Rev. B*, vol. 10, no. 4, pp. 1421–1434, 1976.
- [212] I. Balberg, N. Binenbaum, and N. Wagner, "Percolation thresholds in the three-dimensional sticks system," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 52, no. 17, pp. 1465–1468, 1984.
- [213] A. Celzard, E. McRae, C. Deleuze, M. Dufort, G. Furdin, and J.-F. Maréché, "Critical concentration in percolating systems containing a high-aspect-ratio filler," *Phys. Rev. B*, vol. 53, no. 10, pp. 6209–6214, 1996.

BIBLIOGRAPHIE

- [214] I. Balberg, C. H. Anderson, S. Alexander, and N. Wagner, “Excluded volume and its relation to the onset of percolation,” *Phys. Rev. B*, vol. 30, no. 7, pp. 3933–3943, 1984.
- [215] H. D. Wagner, “Nanotube-polymer adhesion : a mechanics approach,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 361, no. 1-2, pp. 57–61, 2002.
- [216] U. D. Venkateswaran, A. M. Rao, E. Richter, M. Menon, A. Rinzler, R. E. Smalley, and P. C. Eklund, “Probing the single-wall carbon nanotube bundle : Raman scattering under high pressure,” *Phys. Rev. B*, vol. 59, no. 16, pp. 10928–34, 1999.
- [217] J. W. S. Hearle, *Mechanics of flexible fibre assemblies*. Alphen aan den Rijn, Netherlands, 1980.
- [218] M. I. Alkhagen, *Nonlinear elasticity of fiber masses*. Thèse de doctorat, Université de technologie Chalmers, Göteborg, Suède, 2002.
- [219] J. Schofield, “Research on wool felting,” *J. Textile Inst.*, vol. 29, pp. T239–T252, 1938.
- [220] C. M. VanWyk, “Note on the compressibility of wool,” *J. Textile Inst.*, vol. 37, pp. T285–T292, 1946.
- [221] S. Toll, “Note : On the tube model for fiber suspensions,” *J. Rheol.*, vol. 37, no. 1, pp. 123–125, 1993.
- [222] N. Pan and G. A. Carnaby, “Micromechanics of wool fiber assemblies in compression,” in *Proceedings of Advanced Workshop on Maths/Physics Application in the Wool Industry*, (Lincoln, New Zealand), pp. 181–192, 1988.
- [223] S. Toll, “Packing mechanics of fiber reinforcements,” *Polymer Engineering and Science*, vol. 38, no. 8, pp. 1337–50, 1998.
- [224] G. Kozyreff, G. Wake, H. Ockendon, and R. M. W. Sumner, “Core bulk of wool fibres as a function of their curvature and diameter,” *Phys. Lett. A*, vol. 314, pp. 428–33, 2003.
- [225] M. Baudequin, G. Ryschenkow, and S. Roux, “Non-linear elastic behavior of light fibrous materials,” *Eur. Phys. J. B*, vol. 12, pp. 157–162, 1999.
- [226] F. C. MacKintosh, J. Käs, and P. A. Janmey, “Elasticity of semiflexible polymers,” *Phys. Rev. E*, vol. 75, no. 24, pp. 4425–28, 1995.
- [227] M. L. Gardel, J. H. Shin, F. C. MacKintosh, L. Mahadevan, P. Matsudaira, and D. A. Weitz, “Elastic behavior of cross-linked and bundled actin networks,” *Science*, vol. 304, pp. 1301–05, 2004.
- [228] M. F. Ashby and L. J. Gibson, *Cellular Solids Structure and Properties*. Cambridge University Press, 1997.
- [229] D.-H. Lee and J. K. Lee, *Objective Measurement : Applications to product design and process control*, ch. Initial compressional behaviour of a fibre assembly, pp. 613–622. Osaka : The textile machinery society of Japan, 1985.

- [230] J. I. Dunlop, "Characterizing the compression properties of fibre masses," *J. Textile Inst.*, vol. 65, pp. 532–536, 1974.
- [231] J. I. Dunlop, "The dynamic bulk modulus of fibre masses," *J. Textile Inst.*, vol. 72, pp. 154–161, 1981.
- [232] N. B. Beil and W. W. J. Roberts, "Modeling and computer simulation of the compressional behaviour of fiber assemblies, part i : comparison to van wyk's theory," *Textile Res. J.*, vol. 72, no. 4, pp. 341–51, 2002.
- [233] D. Durville, "Numerical simulation of entangled materials mechanical properties," *J. Mater. Sci.*, sous presse.
- [234] J. Besson, G. Cailletaud, and S. Forest, *Comportement mécanique non-linéaire des matériaux*. Cours du DEA "Modélisation et simulation des matériaux", 2001.
- [235] R. G. Palmer, D. L. Stein, E. Abrahams, and P. W. Anderson, "Models of hierarchically constrained dynamics for glassy relaxation," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 53, no. 10, pp. 958–61, 1984.
- [236] R. Kohlrausch, "Theorie des elektrischen rückstandes in der leidener flasche," *Pogg. Ann. Phys. Chem.*, vol. 91, pp. 179–214, 1854.
- [237] J. Kubát, "Stress relaxation in solids," *Nature*, vol. 204, pp. 378–79, 1965.
- [238] T. Boutreux and P. G. deGennes, "Compaction of granular mixtures : a free volume model," *Physica A*, vol. 244, pp. 59–67, 1997.
- [239] F. Lekarp and A. Dawson, "Modelling permanent deformation behaviour of unbound granular materials," *Construction and Building Materials*, vol. 12, no. 1, pp. 9–18, 1998.
- [240] J. J. Arenzon, Y. Levin, and M. Sellitto, "Slow dynamics under gravity : a nonlinear diffusion model," *Physica A*, vol. 325, no. 3-4, pp. 371–95, 2003.
- [241] K. Trachenko, M. T. Dove, V. V. Brazhkin, and J.-C. Phillips, "Rigidity and logarithmic relaxation in network glasses," *J. Phys. : Condens. Matter*, vol. 15, pp. L743–48, 2003.
- [242] R. B. McKenna and R. J. Gaylord, "Relaxation of crosslinked networks : theoretical models and apparent power law behaviour," *Polymer*, vol. 29, pp. 2027–32, 1988.
- [243] M. J. Kubát, P. Ríha, R.-W. Rychwalski, and J. Kubát, "Stochastic approach to cooperative relaxation processes in solids," *Europhys. Lett.*, vol. 50, no. 4, pp. 507–512, 2000.
- [244] H. Hertz, "The contact of elastic bodies," *J. Reine Angew. Math.*, vol. 92, pp. 156–171, 1881.
- [245] K. L. Johnson, K. Kendall, and A. D. Roberts, "Surface energy and the contact of elastic solids," *Proc. Roy. Soc. London A*, vol. 324, pp. 301–310, 1971.

BIBLIOGRAPHIE

- [246] B. V. Derjaguin, V. M. Muller, and Y. P. Toporov, "Effect of contact deformations on the adhesion of particles," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 53, no. 2, pp. 314–326, 1975.
- [247] D. Tabor, "Surface forces and surface interactions," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 58, no. 1, pp. 2–13, 1977.
- [248] X. Shi and Y.-P. Zhao, "Comparison of various adhesion contact theories and the influence of dimensionless load parameter," *J. Adhesion Sci. Technol.*, vol. 18, no. 1, pp. 55–68, 2004.
- [249] A. N. Kolmogorov, V. H. Crespi, M. H. Schleier-Smith, and J. C. Ellenbogen, "Nanotube-substrate interactions : Distinguishing carbon nanotubes by the helical angle," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 92, no. 8, pp. 085503–1–4, 2004.
- [250] K. Miura, N. Sasaki, and S. Kamiya, "Friction mechanisms of graphite from a single-atomic tip to a large-area flake tip," *Phys. Rev. B*, vol. 69, no. 8, pp. 075420–1–9, 2004.
- [251] A. Buldum and J.-P. Lu, "Atomic scale sliding and rolling of carbon nanotubes." arXiv :cond-mat/9906066 v1, 1999.
- [252] M. R. Falvo, J. Steele, A. Buldum, J. Schall, R. M. Taylor, J.-P. Lu, D. W. Brenner, and R. Superfine, "Observation of nanometer-scale rolling motion mediated by commensurate contact." arXiv :cond-mat/0404211 v1, 2004.
- [253] F. Wakaya, K. Katayama, and K. Gamo, "Contact resistance of multiwall carbon nanotubes," *Microelectronic engineering*, vol. 67-68, pp. 853–857, 2003.
- [254] A. Buldum and J.-P. Lu, "Contact resistance between carbon nanotubes," *Phys. Rev. B*, vol. 63, pp. 161403–1–4, 2001.
- [255] M. S. Fuhrer, J. Nygård, L. Shih, M. Forero, Y.-G. Yoon, M. S. C. Mazzoni, H. J. Choi, J. Ihm, S. G. Louie, A. Zettl, and P. L. McEuen, "Crossed nanotube junctions," *Science*, vol. 288, pp. 494–6, 1998.
- [256] S. Paulson, M. R. Falvo, N. Snider, A. Helser, T. Hudson, A. Seeger, R. M. Taylor, R. Superfine, and S. Washburn, "In situ resistance measurements of strained carbon nanotubes," *App. Phys. Lett.*, vol. 75, no. 19, pp. 2936–38, 1999.
- [257] S. Paulson, A. Helser, M. B. Nardelli, R. M. Taylor, M. Falvo, R. Superfine, and S. Washburn, "Tunable resistance of a carbon nanotube-graphite interface," *Science*, vol. 290, pp. 1742–4, 2000.
- [258] D. Bozovic, M. Bockrath, J. H. Hafner, C. M. Lieber, H. Park, and M. Tinkham, "Electronic properties of mechanically induced kinks in single-walled carbon nanotubes," *App. Phys. Lett.*, vol. 78, no. 23, pp. 3693–95, 2001.
- [259] Y. G. Yoon, M. S. C. Mazzoni, H. J. Choi, J. Ihm, and S. G. Louie, "Structural deformation and intertube conductance of crossed carbon nanotube junctions," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 86, no. 4, pp. 688–91, 2001.

- [260] J. S. Andrade, A. M. Auto, Y. Kobayashi, Y. Shibusu, and K. Shirane, "Percolation conduction in vapour grown carbon fibre," *Physica A*, vol. 248, pp. 227–234, 1998.
- [261] A. Madroño, C. Merino, and A. Hendry, "Characterisation of carbon fibres grown from carbonaceous gases by measurements of their density and oxidation resistance," *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, vol. 35, pp. 715–734, 1998.
- [262] L. Liu, Y. Yang, and Y. Zhang, "A study on the electrical conductivity of multi-walled carbon nanotube aqueous solution," *Physica E*, vol. 24, pp. 343–8, 2004.
- [263] G. E. Archie, "The electrical resistivity log as an aid in determining some reservoir characteristics," *Trans. AIME*, vol. 146, p. 54, 1942.

Les nanotubes de carbone (NTC) sont des macromolécules tubulaires aux propriétés mécaniques et électroniques remarquables. Dès les années 70 et même avant, on peut trouver des micrographies de NTC notamment dans la thèse d'Endo au LMM de Pau. Mais ce n'est que depuis l'analyse détaillée de leur structure par Iijima en 1991 que leurs propriétés individuelles ont été étudiées intensivement. Les applications potentielles sont innombrables (nanoélectronique, composites, émission de champ, détecteurs de gaz, ...). Bien que la plupart de ces applications mettent en jeu un ensemble de NTC, paradoxalement, peu d'études de leur comportement collectif ont vu le jour. Ce travail s'inscrit dans ce cadre et vise à apporter quelques éclaircissements concernant le comportement mécanique et électrique des enchevêtrements de NTC (ENTC). Ce travail comporte trois principaux domaines d'étude : les composites époxyde/NTC, les interactions de van der Waals (vdW) entre NTC et le comportement mécanique et électrique des ENTC en compression uniaxiale.

L'étude des composites permet d'évaluer quelques propriétés individuelles des NTC par méthode inverse. A l'échelle nanométrique, les interactions de vdW sont prépondérantes, un potentiel NTC-NTC a donc été développé. Le modèle de Van Wyk est un modèle de réseau de fibres développé pour la laine. Une modification de ce modèle prenant en compte les interactions de vdW est proposée pour décrire les ENTC. La relaxation logarithmique lente de la contrainte dans les ENTC a été attribuée au glissement d'un NTC sur un autre. Un modèle de réseau de résistances en parallèle est proposé pour décrire l'évolution de la résistance ohmique des ENTC en compression.

Mechanical and electrical behavior of carbon nanotube tangles

Carbon nanotubes (CNTs) are tubular macromolecules with remarkable mechanical and chemophysical properties. Since the years 70's and before, micrographies of CNTs can be found, in particular, in the thesis of Endo at LMM of Pau in France. But it was not before the detailed analysis of their structure by Iijima in 1991 that their intrinsic properties were studied in an intensive way. Applications considered are almost unlimited (nanoelectronics, composites, field emission, gas detectors, ...). Although the majority of these applications bring into play a set of nanotubes, paradoxically, few studies of their collective behavior were conducted. This work lies within this scope and aims at bringing some explanations concerning the mechanical and electrical behavior of the CNT tangles. This work comprises three principal parts : CNT/epoxy composites, van der Waals (vdW) interactions between CNTs and the mechanical and electrical behavior of the tangles of CNTs in confined uniaxial compression tests.

The study of the composites allowed to evaluate some individual properties of CNTs by the inverse method. With the nanometric scale, vdW forces dominate, a CNT-CNT potential was thus developed. The Van Wyk model describes in a satisfactory way the micrometric fibre tangles. A modification of this model incorporating vdW interactions is proposed to describe the CNT tangles. The slow logarithmic stress relaxation in CNT tangles was attributed to the glide of a CNT on another. A model of parallel resistance network is proposed to describe the evolution of the ohmic resistance of CNT tangles under compression.

Mots-clés : nanotube de carbone, enchevêtrement, van der Waals, Van Wyk, composites, compactage.

Laboratoire de Mécanique des Sols, Structures et Matériaux (LMSS/MAT), UMR CNRS 8579