

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

**UNIVERSITE FRERES MENTOURI - CONSTANTINE
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE**

N° d'ordre:

Série:

THESE

Présentée pour obtenir le diplôme de Magister en Physique

**Spécialité : Sciences des Matériaux
Option : Métallurgie**

THEME

**ETUDES THERMODYNAMIQUES ET STRUCTURALES DU
NANOCOMPOSITE POLYETHYLENE CONTENANT DES
NANOTUBES DE CARBONE MULTIPAROIS.**

**Par:
NAOUI Yassine**

Soutenue le/...../2015

Devant le Jury :

Président :	A. BOUBERTAKH	Prof. Univ. Frères MENTOURI - Constantine.
Rapporteur :	S. HAMAMDA	Prof. Univ. Frères MENTOURI - Constantine.
Examineur :	R. BENSABA	Prof. Univ. Frères MENTOURI - Constantine.

Remerciements

Le présent travail a été effectué dans le 'Laboratoire de recherche thermodynamique et traitement de surfaces des matériaux' de l'Université des Frères MENTOURI - Constantine.

Je remercie vivement Monsieur S. Hamamda, Professeur à l'Université des Frères MENTOURI - Constantine, de m'avoir confié et dirigé ce travail avec beaucoup d'efficacité pendant ces deux ans ; qu'il soit rassuré de mon estime et de ma reconnaissance.

Il m'est très agréable de remercier vivement Monsieur. A.Boubertakh, Professeur à l'Université des Frères MENTOURI - Constantine, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant la présidence du jury de thèse.

J'adresse mes remerciements les plus respectueux et les plus sincères à Monsieur le Professeur R. BENSABA, Professeur à l'Université des Frères MENTOURI - Constantine, pour avoir accepté de juger mon travail de thèse.

Je veux remercier aussi tous mes professeurs que j'ai eus durant l'année théorique: Mr. KHAFELLAH, Mr et Mme. KHIREDDINE, Mlle. ROUAG, Mme KIROUCHE et d'abord Mr. HAMAMDA.

Je veux remercier aussi Abdelmalek ZAHAF pour la relation fraternelle et pour ces aides précieuses.

*Je ne peux pas oublier de remercier toute ma famille ;
ma mère, mon père, mes frères et sœurs ; qu'ils me
soutiennent durant ma vie et aussi
mes amis et collègues*

Merci

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

Yassine NAOUI

TABLE DES MATIERES

I. INTRODUCTION GENERALE	01
II. BIBLIOGRAPHIE03
II. 1. MATERIAUX POLYMERES.....	03
II. 1. 1. Introduction	03
II. 1. 2. Différentes classes de polymères	04
II. 1. 2.1. Classification selon l'origine	04
II. 1. 2.2. Classification selon l'architecture	04
II. 1. 2.3. Classification selon la structure chimique	05
II. 1. 2.4. Classification selon le comportement thermique	06
II. 1. 3. Applications des polymères	06
II. 2. POLYETHYLENE	07
II. 2. 1. Propriétés générales du polyéthylène	07
II. 2. 2. Synthèse et travail du polyéthylène	07
II. 3. LES NANOTUBES DE CARBONE	11
II. 3. 1. Présentation générale	11
II.3. 1. 1. Les formes allotropiques du carbone	11
II. 3. 1. 2 Historique	15
II. 3. 1. 2. 1. Du C 60 aux nanotubes monocouches	15
II. 3. 1. 2. 2. Nanotubes de carbone : quelques dates	19
II. 3. 2. Structure des nanotubes de carbone	21
II. 3. 2. 1. Les nanotubes monocouches (mono-paroi)	21
II. 3. 2. 2. Les nanotubes multicouches (multi-parois)	24
II. 3. 2. 3. Echantillons réels (fagots, défauts et impuretés)	24
II. 3. 3. Synthèse des NTC	24
II. 3. 3. 1. Synthèse par l'arc électrique	25

II. 3. 3. 2. Synthèse par L'ablation Laser	27
II. 3. 3. 3. Synthèse par la déposition chimique en phase vapeur.....	27
II. 3. 3. 4. Méthode de sol-gel.....	28
II. 3. 3. 5. Tendances récentes dans la synthèse de CNT	29
II. 3. 4. Purification	31
II. 3. 5 Méthodes de caractérisation	33
II. 3. 5. 1. Microscopies	33
II. 3. 5. 2 Spectroscopies	35
II. 3. 6. Propriétés des NTC	38
II. 3. 6. 1. Les Propriétés électriques	38
II. 3. 6. 2. Propriétés mécaniques	39
II. 3. 6. 3. Propriétés thermiques	39
II. 4. COMPOSITES DES NANOTUBES DE CARBONE	40
II. 4. 1. Définition d'un nanocomposite	40
II. 4. 2. Composites de matrice céramique	41
II. 4. 3. Composites de matrice métallique	42
II. 4. 4. Composites de matrice polymère	43
II. 5. LES COMPOSITES POLYMERE/NTC	48
II. 5. 1. Introduction	48
II. 5. 2. Méthodes de synthèse des composites polymère/nanotubes de carbone....	49
II. 5. 2. 1. Mélange de solution	49
II. 5. 2. 2. Mélange de fonte	50
II. 5. 2. 3. Polymérisation in situ	50
II. 5. 2. 4. Méthodes novatrices	51
II. 5. 3. Modifications de surface des nanotubes de carbone avec les polymères ..	52
II. 5. 4. Transfert des propriétés uniques des NTC à une matrice de polymère ...	52
II. 5. 5. Plusieurs défis à surmonter	53
II. 5. 6. État de dispersion des NTCs dans les composites de polymère/NTC	53
II. 5. 7. Propriétés des composites de polymère/NTC	59
II. 5. 8. Cristallisation des composites de polymère/NTC	61
III. LA PARTIE EXPERIMENTALE	65
IV. RESULTATS ET DISCUSSION	70

V. CONCLUSION 98

VI. REFERENCES..... 99

I. INTRODUCTION GENERALE

Les progrès technologiques, les besoins de la vie moderne et ceux de l'industrie exigent des matériaux et des machines de plus en plus performants et économiques, des appareils d'investigation toujours plus performants poussant les limites de la recherche encore plus loin. Les problèmes écologiques et la protection de l'environnement poussent les scientifiques à aller de l'avant dans la recherche et l'innovation pour trouver de nouveaux procédés et matériaux plus rentables, plus pratiques et efficaces, de longue grande durée de vie, utilisées dans des conditions extrêmes et plus agressives telles que des fortes élévations de température, des contraintes plus grandes, des milieux corrosifs ...

Les polymères avec leur légèreté, leur faible coût et leur facilité de mise en œuvre sont de plus en plus utilisés dans l'industrie. Les charges minérales sont largement utilisées pour modifier les propriétés de ces polymères, par exemple, augmenter le module de Young, la résistance à la chaleur et au feu, introduire une propriété spécifique optique, électrique ou magnétique et réduire le coût.

Prenons l'exemple de la conductivité électrique, les polymères conventionnels sont des isolants électriques, présentant une résistivité de 10^{14} - 10^{16} Ohms. Dans certaines applications des matériaux conducteurs sont nécessaires pour les peintures électrostatiques dans l'automobile ou l'électronique. L'introduction de particules conductrices, par exemple du noir de carbone, dans une matrice polymère conduit à l'obtention de composites dont la conductivité électrique est améliorée par rapport à la matrice seule. L'amélioration des propriétés électriques est permise par la formation entre particules voisines de chemins de percolation qui permettent le transport des charges électriques [1]. La teneur en particules conductrices doit alors dépasser une concentration critique, le seuil de percolation, pour observer un accroissement important de la conductivité électrique du composite. Dans le cas des particules de noir de carbone, 20 à 40% en masse sont nécessaires pour atteindre une variation significative des propriétés électriques, à cause notamment de leurs facteurs de forme proche de 1 [2]. Les propriétés mécaniques et rhéologiques s'en trouvent alors modifiées et des difficultés de mise en œuvre peuvent être rencontrées.

Après le diamant et le graphite une nouvelle variété de carbone pur, les fullerènes dont l'empilement compact constitue une nouvelle forme allotropique du carbone fut synthétisée en 1985 par Kroto et *al.* [3]. Six ans après, Ijima [4] a découvert les nanotubes de carbone de type multicouches (multi-walled carbon nanotube MWNT).

Depuis leur découverte et leur mise en évidence en 1991 par Ijima [4], les nanotubes de carbone apparaissent comme la charge nanométrique optimale qui possède à la fois de bonnes propriétés mécaniques, électriques et thermiques.

Les propriétés des SWNTs (Single-Walled Nano-Tubes) mesurées ou calculées sont les suivantes [5]:

Module en tension : 600 GPa à 1 TPa, Contrainte à la rupture 63 GPa avec une déformation à la rupture de 10 %, conductivité thermique: 6000W/m.K, conductivité électrique: 1-100 S/cm, densité: 1.3 g/cm³

L'incorporation des nanotubes de carbone (NTC) dans une matrice polymère pour former des nanocomposites est une manière très attrayante à combiner les propriétés physiques (mécaniques, électriques...etc) avec les avantages des plastiques. Des centaines sinon des milliers d'articles sont publiés régulièrement. Ils sont responsables d'un grand pas dans le domaine des sciences des matériaux. Ils sont à l'origine de plusieurs découvertes dans différents secteurs industriels.

Dans notre présente thèse, nous nous sommes intéressés à l'étude des propriétés thermodynamiques et structurales des nanocomposites du polyéthylène contenant différentes concentrations de nanotubes de carbone multiparois. Des études dilatométriques, calorimétriques, mécaniques, et spectroscopiques ont été réalisées.

Dans la première partie, on décrit les polymères en général puis on passe à une introduction sur le polyéthylène qui est le matériau principal, vu sa présence abondante dans notre pays et pour le rentabiliser en tant que dérivé du pétrole, pour l'obtention de nanocomposites qui feront le nanomatériau à caractériser. Une étude détaillée sur l'importance et l'utilisation des nanotubes de carbone : la découverte, les méthodes de synthèse, la caractérisation, les différentes propriétés sont présentées. Ensuite, un extrait a été réservé aux nanomatériaux contenant des nanotubes de carbone en général, puis les nanocomposites polymère avec des nanotubes de carbone en particulier.

La deuxième partie est l'étude de la partie expérimentale. Elle décrit les techniques utilisées qui sont: la dilatométrie, la calorimétrie différentielle à balayage (DSC), l'analyse thermogravimétrique (TG) et la spectroscopie Raman et infrarouge. Le deuxième volet a été consacré à la préparation des échantillons pour les différentes manipulations.

La troisième partie représente les résultats et les discussions, puis nous terminons par une conclusion.

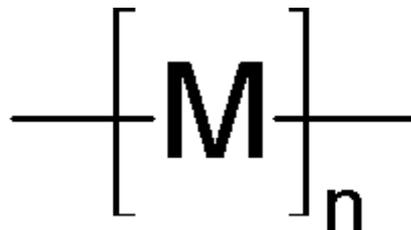
II. BIBLIOGRAPHIE

II. 1. MATERIAUX POLYMERES

II. 1. 1. Introduction

Le mot « polymère » est d'origine grec. Il est composé de deux parties. La partie « poly » signifie plusieurs et « meros » c'est des parties ou des unités. Un matériau polymère ou macromoléculaire est composé de longues chaînes. Les unités de la répétition sont soit toutes les mêmes (homopolymère) soit de natures différentes (copolymère). Les liaisons chimiques fortes assurent la cohésion des atomes sur la même chaîne. Les raccordements entre les chaînes (interchaînes) sont faibles. La présence des raccordements faibles et forts apportent des propriétés physico-chimiques particulières aux matériaux polymères. Le concept des macromolécules a été établi par H. Staudinger (prix Nobel de chimie 1953) dans les années 1920. W.H. Carothers de la compagnie Dupont de Nemours et son équipe (1920) ont effectué la synthèse d'un matériau macromoléculaire: polyamide. Les premières fibres du polyamide 6-6 étaient raffinées depuis 1935 et ont été lancées sur le marché en 1939. [6]

Les polymères sont des matériaux composés de molécules de grande dimension (macromolécules) construites par la répétition d'un motif monomère :



M: raison monomérique (raison de répétition)

N: degré de polymérisation [7]

Leurs propriétés mécaniques particulières et leur aptitude pour obtenir des polymères en vue de leur utilisation dans divers application sont motivantes. Ces qualités sont étroitement liées à leur structure et il est possible, à partir d'une structure moléculaire donnée, de prévoir une morphologie et des propriétés qui lui sont attachées [6].

II. 1. 2. Différentes classes de polymères

Il y a plusieurs classifications des composés macromoléculaires selon qu'on choisisse l'origine, le type d'architecture, la structure chimique des motifs ou le type de polymérisation.

II. 1. 2.1. Classification selon l'origine

Les polymères classés selon l'origine peuvent être :

- des polymères normaux (naturels): ils sont les composés organiques formant la matière vivante, comme les protéines, les acides nucléiques, la cellulose, chitine...
- des polymères obtenus par modification chimique d'un polymère naturel, par exemple la cellulose méthylique.
- des polymères synthétiques: ils sont les plastiques, les élastomères, les fibres, les adhésifs [8].

II. 1. 2. 2. Classification selon l'architecture [9]

Selon Tomalia [10], les architectures macromoléculaires peuvent être divisées en quatre grandes familles: linéaires, ramifiées, réticulées et plus récemment polymères dendritiques (fig. 1).

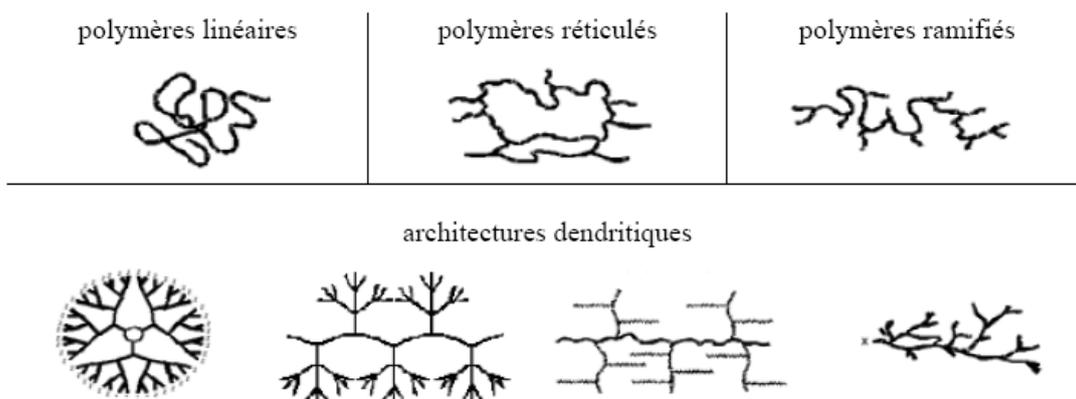


Fig.1. Classification des architectures macromoléculaires selon Tomalia [5].

- Les polymères de l'architecture linéaire sont principalement obtenus par des techniques de polymérisation en chaîne depuis beaucoup d'années, radicalaire contrôlée ou des réactions de polymérisation par des étapes ou la polycondensation.
- Les architectures ramifiées : proviennent du transfert de chaînes ou produits par des réactions de la greffe. Dans tous les cas, ces architectures linéaires ou ramifiées définissent le champ du thermoplastique. Le nylon, le plexiglas (polymère linéaire) dont la production a commencé dans les années 1930, le polyéthylène faible densité (polymère branché) produit à partir des années 1960, sont des exemples de thermoplastiques.
- les polymères réticulés ou «crosslinked polymers » : l'introduction des liaisons covalentes entre les chaînes des polymères linéaires ou ramifiées donne cette troisième famille. Paul Flory a étudié le premier ces nouvelles architectures au début des années 1940. Généralement, elles définissent le champ des thermodurcissables. Les résines époxydes et les caoutchoucs sont des exemples des systèmes polymères réticulés. Les systèmes dendritiques constituent la quatrième famille d'architecture macromoléculaire. C'est Paul Flory en 1953, le premier qui a évoqué, dans son livre célèbre "Principles of Polymer Chemistry" [11], la possibilité de synthétiser des dendrimères à partir des monomères multifonctionnels. Mais, c'est à la fin des années 1970 que la première synthèse des dendrimères a été décrite par Vögtle (qu'il a appelé arborols) [12], suivie par Tomalia [13] et Newkome [14].

II. 1. 2.3. Classification selon la structure chimique

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

a) Les homopolymères :

Sont les polymères qui ont seulement une unité. Ces homopolymères sont des longues chaînes constituées par la répétition d'un monomère. Leurs propriétés mécaniques, écoulement à l'état fondu, optique, sont dues à la structure chimique des monomères et à la longueur des chaînes [15]. Il existe différentes familles dans les homopolymères, homopolymères linéaires, branchés et étoilés.

b) Les copolymères :

Sont les polymères qui ont plusieurs unités. Les copolymères peuvent être classifiés dans différentes familles, citant les modes statistique, alternatif, séquencé et greffé.

II. 1. 2.4. Classification selon le comportement thermique

Les polymères sont souvent classifiés selon leurs propriétés thermodynamiques en trois types:

a) Les thermoplastiques :

Ils sont ramollis sous l'effet de la chaleur. Ils deviennent flexibles, malléables et durcissent quand ils sont refroidis. Ces matériaux préservent leurs propriétés et ils sont facilement recyclables. Leurs polymères de base sont constitués par des macromolécules linéaires reliées par des liaisons faibles qui peuvent être cassés sous l'effet de la chaleur ou des contraintes fortes. Ils peuvent alors glisser les uns par rapport aux autres pour prendre une forme différente et quand la matière se refroidit, les liaisons sont reformées et les thermoplastiques gardent leurs nouvelles formes [16].

b) les thermodurcissables :

Les matériaux thermodurcissables sont les produits dont la transformation mène, par une réaction chimique, aux composés macromoléculaires tridimensionnels qui sont des matériaux thermodurcis ou des thermorigides. Dans ce cas, les chaînes de départ sont beaucoup plus courtes et plus réactives. Ces chaînes sont liées ensemble chimiquement. Cette réaction mène aux liaisons chimiques rigides et met en jeu toutes les molécules pour former un réseau tridimensionnel [17].

c) Les élastomères :

Ces polymères ont les mêmes qualités élastiques que le caoutchouc. Un élastomère au repos est composé de longues chaînes moléculaires pliées vers le haut sur eux mêmes. Sous l'action d'une contrainte, les molécules peuvent glisser les uns par rapport aux autres et devenir déformées [18].

II. 1. 2. Applications des polymères

Les polymères sont devenus le composant essentiel d'un nombre très important d'objets habituels et courant, dans lesquels, ils ont souvent remplacé les substances naturelles. Les cinq familles les plus utilisés sont :

- Les polychlorures de vinyles (PCV): utilisés en tant que pièces rigides, tuyauterie, films de cachetage.
- Les polyéthylènes (PE): utilisés en tant qu'emballage transparent et pièces rigides.

- Les polypropylènes (pp) et les polystyrènes (PS): pièces rigides et fibres.
- Les polyesters saturés: dans les produits de beauté, surface d'enduit, peintures, vernis, plastifiants pour d'autres polymères, polyester insaturés, films de textile, fibres, matières composites.
- Les polyuréthanes (PU). Citons également les élastomères qui viennent pour de diverses familles et/ou du caoutchouc normal et dont l'utilisation principale est dans le domaine des pneumatiques.

Ils existent aussi des polymères particulièrement « dessinés » pour des applications spécifiques. Parmi eux, on trouve les grandes familles déjà cités, mais également les polymères fluorés comme le téflon ou les polymères minéraux comme les silicones.

II. 2. POLYETHYLENE

II. 2. 1. Propriétés générales du polyéthylène

Les nombreux processus de la synthèse du polyéthylène PE développés pendant ces soixante dernières années mènent à une grande plage de matériaux ayant des propriétés spécifiques. L'architecture chimique obtenue commande directement les propriétés rhéologiques et physiques. En 2000, la quantité produite de plastiques synthétiques était de 180 millions de tonnes. Le PE à lui seul a constitué un quart de cette production en raison de ses coûts bas de fabrication, de ses propriétés physiques et mécaniques compatibles avec beaucoup d'applications de la vie quotidienne [19].

I. 2. 2. Synthèse et travail du polyéthylène

Le polyéthylène permet une certaine mise en forme généralement facile (extrusion, injection), a d'excellentes propriétés d'isolation, électrique et résistante aux chocs. Il présente une grande inertie chimique et biologique (contact de nourriture). Enfin, bien que le PE soit thermomécaniquement recyclable, pour devenir des objets en PE reste encore la valorisation thermique pour une part importante de la production. Le polyéthylène est un matériau thermoplastique obtenu par polymérisation de l'éthylène (C₂H₄) composées par la répétition du monomère CH₂ (fig. 2).

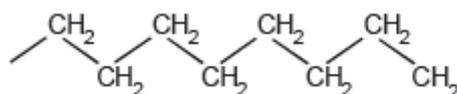


Fig. 2. Représentation semi-développée de la chaîne macromoléculaire du polyéthylène [19]

La première synthèse à l'échelle industrielle de ce matériau a été effectuée en 1939 par la compagnie anglaise ICI. Le processus utilisé est fondé sur une polymérisation radicalaire de l'éthylène à une haute pression aux chaînes ramifiées. Cette réaction de polymérisation consiste en faisant simultanément réagir l'éthylène avec de divers comonomères (acétate de vinyle, esters acryliques...). Selon le comonomère choisi, le matériau a des propriétés particulières: résistant au froid, adhérence sur divers supports ... Des copolymères ou des terpolymères statistiques sont ainsi obtenus. L'architecture macromoléculaire irrégulière résultant de cette technique a par conséquent une cristallisation difficile du matériel qui s'appelle alors le polyéthylène à basse densité (PEBD) (fig. 3-a).

Un autre mode de synthèse du PE apparaît en années 1950, qui est la polymérisation ionique catalysée. Beaucoup de compagnies pétrochimiques déposent des brevets de synthèse sur la base du divers catalyseur. En 1953, Ziegler dépose un brevet avec Natta sur les complexes $TiCl_4-AlR_3$ (AlR_3 étant un composé alkylé de l'aluminium par exemple $Al(C_2H_5)_3$) qui a été employé par la société Hoechst en 1955. C'était la première production à grande échelle de polyéthylène à haute densité (PEHD). La synthèse de ce matériau est caractérisée par une polymérisation à une basse pression des chaînes de polymère et l'insertion du monomère dans l'interstice du catalyseur spécifique $TiCl_4-AlR_3$. On obtient ainsi des chaînes avec moins de raccords (linéaires) qui mènent à un matériau plus cristallin (fig. 3-b). D'autres systèmes à basse pression, le procédé Philips et Standard Oil utilise respectivement des catalyseurs à base d'oxydes de chrome hexavalent et du molybdène. Les synthèses à haute pression et à basse pression sont synonymes de PEBD et PEHD respectivement. Cependant, en 1979, la CDF-Chimie développe une méthode à haute pression de production du PEHD avec un catalyseur de Ziegler-Natta. La même compagnie développe un autre type de polyéthylène selon le même processus, un polymère linéaire et des ramifications courtes. Ces ramifications courtes sont produites par la copolymérisation de l'éthylène avec des alphaoléfinés (propylène, butène, octène...). Il s'appelle le polyéthylène basse densité linéaire (PEBDL) (fig. 3-c).

De nouveaux catalyseurs sont développés dans les années 1990 par Dow et Exxon. En fait, les métallocènes ont la caractéristique d'assurer une meilleure commande de la dispersion des masses moléculaires, la dispersion des comonomères le long de la chaîne et du degré de branchement long/court (branchement) d'un polyéthylène (fig. 3-d). Ces catalyseurs sont les organométalliques complexes de Zr ou Ti associés au méthylaluminoxane. Contrairement aux catalyseurs de Ziegler-Natta, ils présentent un emplacement actif unique aux caractéristiques stériques et électroniques bien définies permettant d'amorcer facilement la polymérisation.

Ce processus permet de produire beaucoup de grades de PE allant d'un matériau de densité moyenne (PEMD) à un matériau d'une haute densité (PEHD). Grâce à ce mode nouveau de préparation, le PE peut répondre à des impératifs techniques aigus et permet ainsi la fabrication des produits de haute technologie (pipes pour l'eau ou gaz résistant aux pressions et fissuration fortes, réservoirs d'essence pour des automobiles résistants à la chaleur et aux rayonnements...). Deux autres types de PE sont créés : polyéthylène à bas poids moléculaire (PEBPM) et le contraire polyéthylène ultra haut poids moléculaire (PEUHPM). Les propriétés du matériau à l'état fondu (la rhéologie) sont contrôlées par l'architecture macromoléculaire des différents PE, ce qui influence le processus de mise en forme puis les propriétés mécaniques du produit final [19-23].

Les divers rangs du PE sont mis en application par les techniques traditionnelles. L'extrusion est la technique utilisée pour la fabrication des produits longs. Elle consiste à convoyer, fondre et à pomper sous pression une formulation donnée. Selon la géométrie voulue, il existe divers dispositifs de post-extrusion: extrusion de profilés (plaque, anneaux ressort, tubes ou fil), extrusion-inflation (films), extrusion-soufflage (corps creux). Le polyéthylène est également mis en œuvre par les techniques de l'injection (pièces moulées) ou moulage par compression (plaques) [22, 23]. L'aptitude rhéologique pour l'exécution est le premier critère de sélection pour adopter une technique donnée de transformation. La commande la plus répandue dans l'industrie est la mesure de l'indice de la fluidité IF ou « index de fonte ou MI (melt index) ». Il correspond à l'écoulement de matière en grammes à travers un capillaire (les dimensions étant imposées par des normes) à 190 °C sous une charge de 2,16 kilogrammes pendant 10 minutes. Ce paramètre dépend de la longueur des chaînes et des ramifications. En effet, plus les chaînes sont compactes, plus IF est élevé. D'ailleurs, cet index est couplé à un autre essai qui consiste en déterminant des courbes de viscosité d'un matériau. La viscosité s'exprime en

Pascal×seconde (Pa.S) est le rapport de la contrainte sur la vitesse de déformation. Deux stades existent : a) le domaine Newtonien aux faibles cisaillements et b) le domaine non Newtonien aux grands cisaillements. L'indice de fluidité et de la viscosité non Newtonienne d'un grade de PE influencent par exemple les conditions d'utilisation d'une extrudeuse.

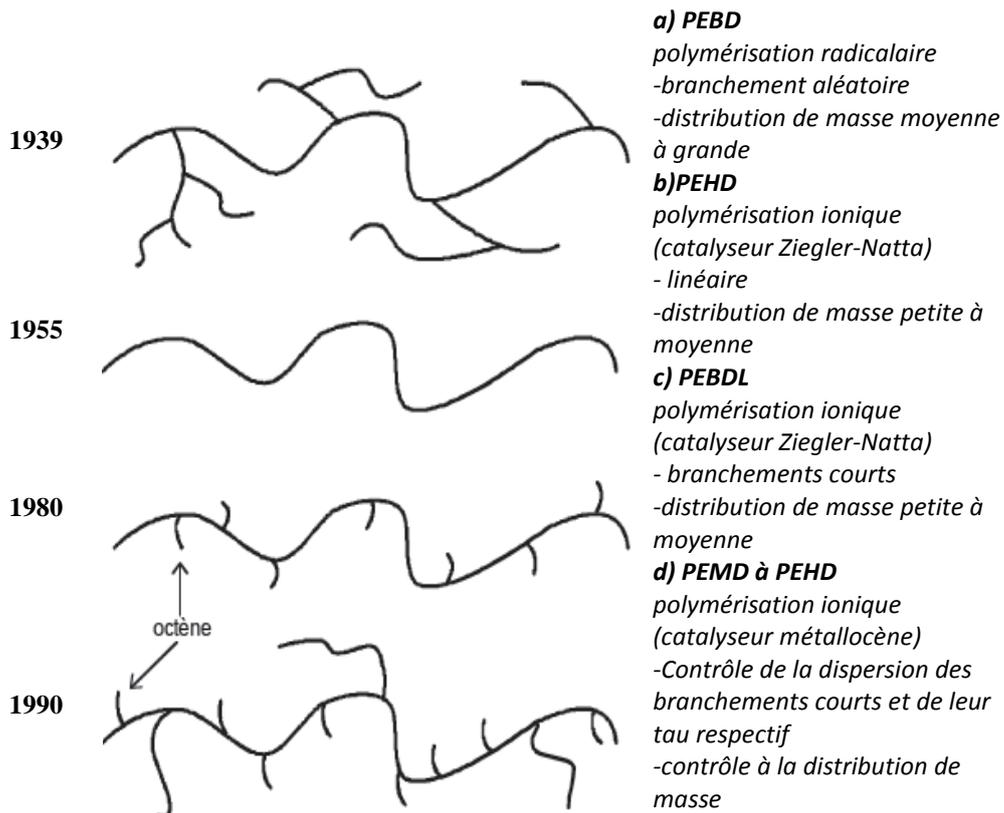


Fig. 3. Evolution du mode de synthèse du polyéthylène [19, 20].

II. 3. LES NANOTUBES DE CARBONE

II. 3. 1. Présentation générale

II.3. 1. 1. Les formes allotropiques du carbone

Le carbone est le quatrième élément le plus présent dans le système solaire et le sixième abondant dans l'univers. Il n'est que dixième au niveau de l'abondance sur la

terre. Il existe dans la croûte terrestre avec une teneur moyenne de 180 ppm [24]. Il est la plupart du temps sous forme de composés. Dans l'atmosphère, il est sous les formes de CO₂, CO et de méthane [25].

Il y a trois isotopes : ¹²C (98,89 %), ¹³C (1,11 %) et des traces de ¹⁴C [26].

On peut distinguer trois formes allotropiques pour le carbone élémentaire: le graphite, le diamant et les fullerènes.

a) Le graphite :

Le graphite est un solide de couleur noir d'une structure hexagonale (Fig. 3). Les plans sont empilés suivant le mode ABAB. La distance entre les plans est de 3,35 Å et sont soumis à des forces attractives de Van der Waals.

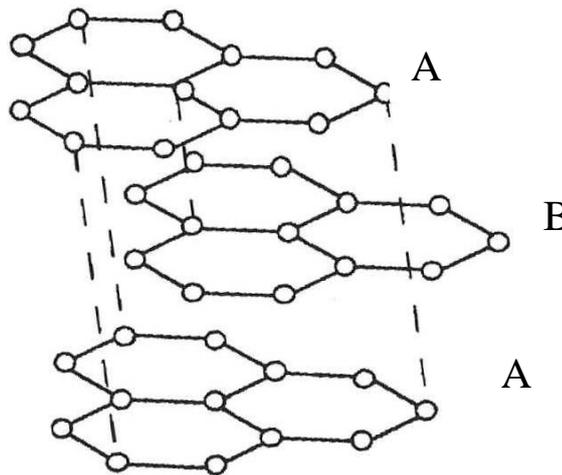


Fig. 4. Structure du graphite.

Le graphite est disponible naturellement ou synthétisé. Le graphite synthétique est fabriqué à partir des précurseurs organiques. Le précurseur est d'abord soumis à un processus de *carbonisation*, consistant en un chauffage progressif sous atmosphère inerte jusqu'à atteindre des températures de l'ordre de 1300°C. A ce stade, il existe du carbone amorphe et du graphite polycristallin. Un traitement thermique à 2500°C permet une *graphitisation* de ce carbone pour donner le graphite.

Le graphite est un bon conducteur. Tous les carbones sont hybridés sp², autorisant ainsi une délocalisation des électrons π et la conduction électrique dans un plan. Il n'y a pas de gap dans sa structure de bandes (la bande de conduction recouvre la bande de

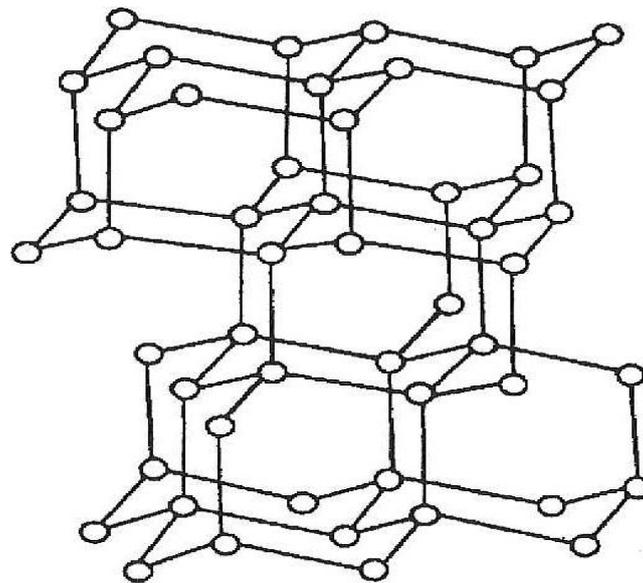
valence de 36 meV) [27]. En comparaison avec les métaux, le graphite ne conduit pas bien à cause de sa faible densité de porteurs de charges [28]. Il s'agit donc d'un conducteur non-métallique, parfois appelé *semi-métal*.

Le graphite peut également exister en symétrie rhomboédrique (empilement ABCABC). Cette forme de graphite est instable par rapport au graphite hexagonal. Elle n'est jamais seule mais coexiste avec la forme hexagonale, que ce soit dans le graphite naturel ou synthétique.

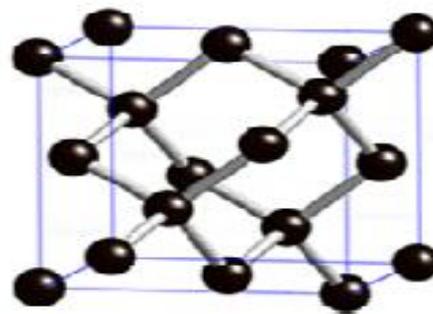
b) Le diamant

Le diamant est la forme allotropique ne comportant que des carbones sp^3 (Fig. 5). Les liaisons C-C ont pour longueur 1,514 Å. Le diamant est thermodynamiquement instable par rapport au graphite (la différence des enthalpies libres est de 2,88 kJ.mol⁻¹), mais la transformation diamant → graphite est extrêmement lente en conditions standards. Il y a principalement trois sortes de diamant : naturel, synthétique et fabriqué par CVD. Comme le graphite, le diamant possède également une autre forme cristalline métastable. Il s'agit d'une forme hexagonale appelée *lonsdaléite*. Notons que le diamant est beaucoup plus dense que le graphite (3,51 contre 2,22).

Le diamant est le matériau de dureté la plus élevée et a trouvé de nombreuses applications en tant qu'abrasif à haute performance. Il possède la plus haute conductivité thermique connue parmi les solides à température ambiante. C'est un excellent semi-conducteur lorsque son réseau est dopé avec de faibles quantités de lithium, bore, azote ou phosphore. Il a enfin un haut indice de réfraction et transmet la lumière depuis l'infrarouge lointain jusqu'à l'ultraviolet.



(a)



(b)

Fig. 5 : a) Structure du diamant, b) Schéma représentatif d'une maille CFC de diamant

c) Les fullerènes :

Considérons le graphite, phase thermodynamiquement stable du carbone: chacun de ses plans possède un très grand nombre d'atomes de carbone. Si l'on réduit beaucoup ce nombre d'atomes, le nombre de liaisons pendantes sur les bords d'un plan graphène devient élevé. La structure doit alors se refermer sur elle-même. Si le nombre de carbones est inférieur à quelques centaines, les structures stables sont fermées. Il s'agit des fullerènes, de formule brute C_{2n} . En conséquence directe du théorème d'Euler, on peut calculer que 12 pentagones sont nécessaires pour donner la courbure permettant à la structure de se refermer sur elle-même [29]. Avec 12 pentagones et 20 hexagones on forme le fameux C_{60} , ou *buckminsterfullerène*, du nom de *Buckminster Fuller* (architecte ayant conçu les dômes géodésiques, des structures spatiales offrant un grand volume, pour une résistance et une légèreté inégalées). Le fullerène est représenté sur la figure 6 avec ses

deux types de liaisons C-C : celles qui sont communes à deux hexagones sont appelées *liaisons 6-6*, celles qui sont communes à un hexagone et un pentagone sont nommées *liaisons 5-6*. Du fait de la délocalisation électronique des électrons π , les carbones sont tous chimiquement équivalents: un spectre Raman ^{13}C du C_{60} en solution ne comporte qu'un seul pic.

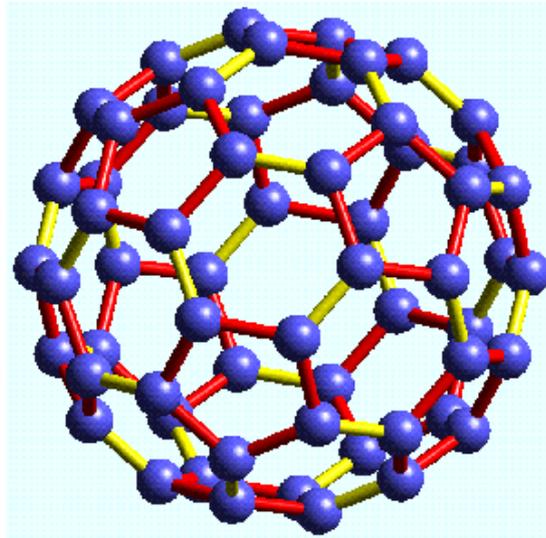


Fig. 6. Structure du C_{60} : les liaisons C-C communes à un hexagone et un pentagone sont représentées en rouge, les liaisons communes à deux hexagones sont représentées en jaune [30].

En coupant en deux parties égales le C_{60} et en ajoutant des atomes de carbone avant de refermer la structure (fig. 7), on peut construire le C_{70} (25 hexagones, 12 pentagones) et le C_{80} (30 hexagones, 12 pentagones).

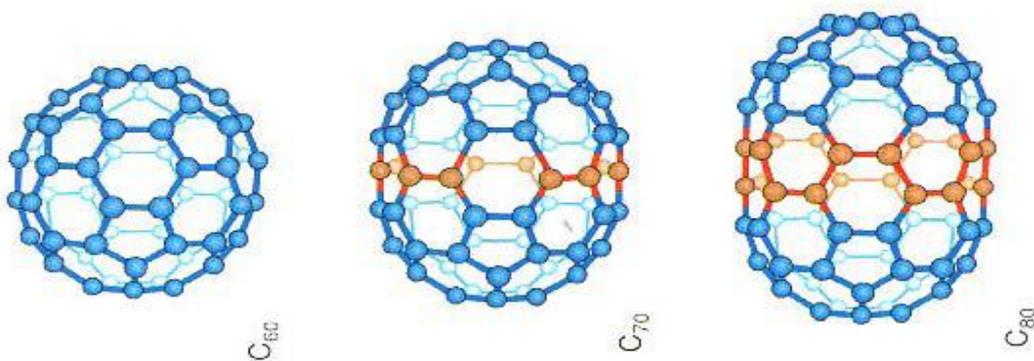


Fig. 7. Du C_{60} au C_{80} : les atomes ajoutés au C_{60} pour obtenir le C_{70} et le C_{80} sont représentés en rouge [30].

On peut arriver à un fullerène allongé par l'ajout des atomes de carbone. Avec plusieurs centaines à plusieurs millions d'hexagones et 12 pentagones, on obtient un

nanotube de carbone monocouche (fig. 8). La figure 9 récapitule les différentes formes allotropiques du carbone.

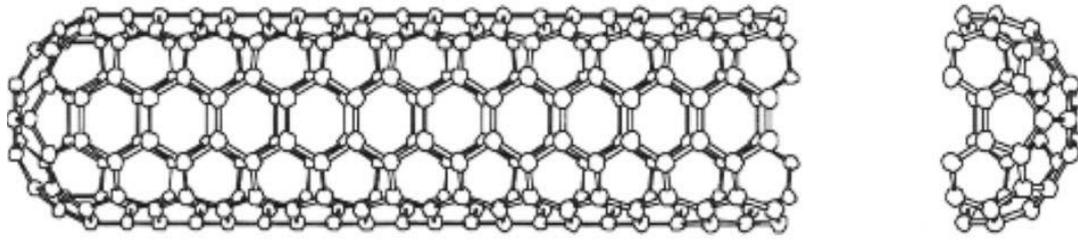


Fig. 8. Nanotube de carbone monocouche.

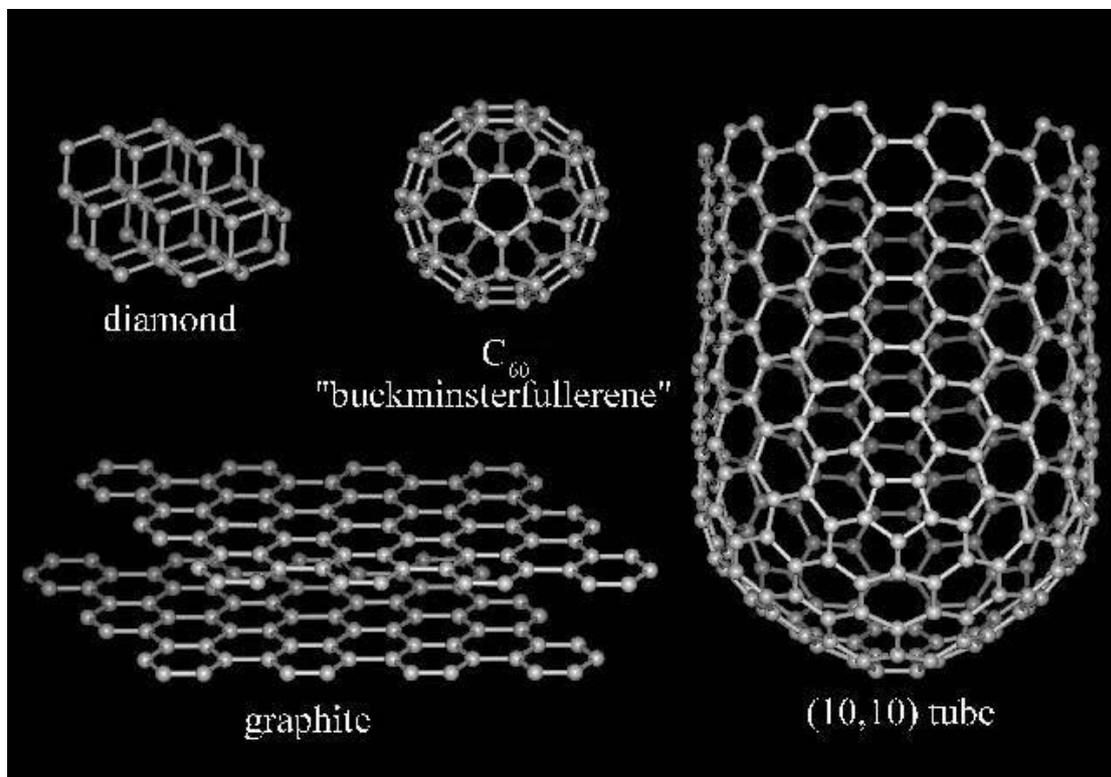


Fig. 9. Récapitulation des différentes formes allotropiques du carbone [30].

II. 3. 1. Historique

II. 3. 1. 1. Du C_{60} aux nanotubes monocouches

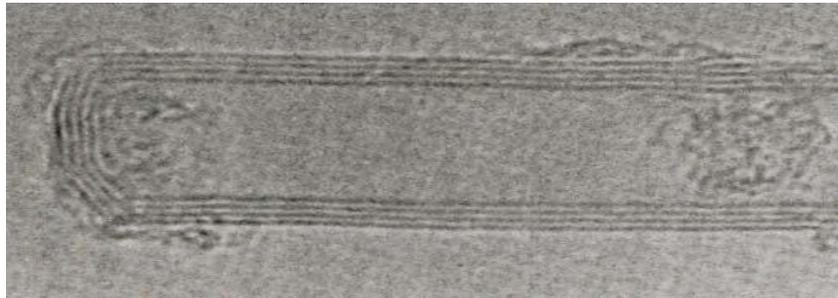
La découverte du C_{60} à l'Université de Rice a été publiée en 1985 [31]. Elle a été récompensée par le Prix Nobel de Chimie en 1996 [32].

Le C_{60} fut à l'origine produit par une vaporisation laser d'une cible de graphite à basse pression. Un nuage de vapeur de carbone se formait au-dessus de la cible. Ces vapeurs étaient entraînées dans une tuyère jusqu'à des vitesses supersoniques par une injection d'hélium. Puis le mélange des gaz était détendu et refroidi. A ce moment les molécules de C_{60} se formaient. Elles étaient ensuite ionisées par un faisceau d'électrons et accélérées jusqu'à un spectromètre de masse. Le pic dominant, à 720 u.m.a, était la seule preuve de la présence de C_{60} . Un pic considérablement plus faible, mais distinct, était observé à 840 u.m.a. était attribué à la présence de C_{70} . Cette signature spectroscopique était également découverte par une équipe d'Exxon mais ils l'attribuèrent à une espèce de polyne [33]. Après, des considérations théoriques confirmaient l'existence de telles molécules sphériques constituées uniquement de carbone [34]. En outre, le groupe de Rice réalisa une expérience de vaporisation laser sur une cible de carbone dopée [35]. Un intense pic apparaissait dans le spectre à 859 u.m.a, attribué à un atome dans une cage de C_{60} . Cela apportait une preuve supplémentaire de la nature sphérique du C_{60} et constituait le premier exemple de fullerène rempli.

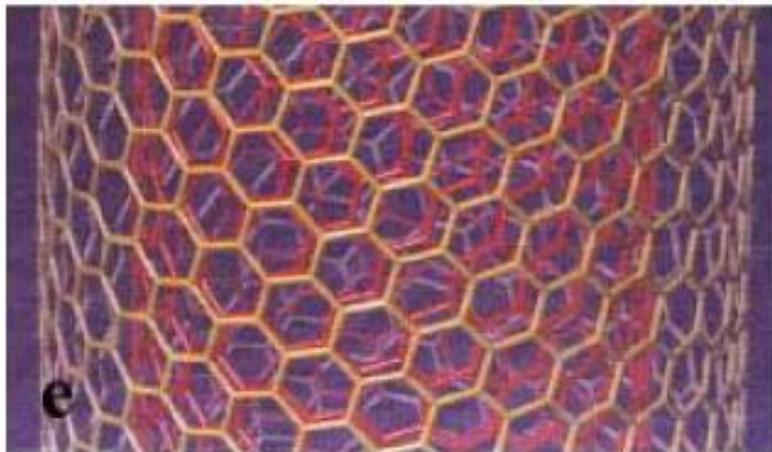
En 1990 fut mise au point une méthode de synthèse de C_{60} en grosses quantités. Il s'agissait d'une méthode de l'arc électrique entre deux électrodes de carbone sous atmosphère inerte (100 torr). Le C_{60} et le C_{70} produits étaient isolés du carbone amorphe par sublimation [36]. Avec le progrès des méthodes de synthèse et de purification (chromatographie en phase liquide), il était possible d'obtenir des données cristallographiques et spectroscopiques précises sur le C_{60} . Bien qu'aucune application commerciale n'ait émergé des recherches sur le C_{60} et ses dérivés, il possède quelques propriétés intéressantes qui peuvent être potentiellement utiles. En 1991, un solide cristallin à base de C_{60} dopé, le K_3C_{60} , se révéla supraconducteur en dessous de 18 K [37]. Le C_{60} présentait une transition de phase vers le diamant à des pressions bien plus basses que le graphite [38].

Les nanotubes de carbone étaient découverts en 1991 par un microscopiste japonais de NEC, Sumio Iijima, dans des suies issues d'une synthèse de fullerènes par arc électrique [4]. Des nanotubes multicouches (c'est-à-dire regroupant plusieurs parois cylindriques concentriques, cf. Fig. 10) furent alors observés par microscopie à transmission. L'année suivante, Thomas Ebbesen, un collègue de Iijima chez NEC,

mettait au point une méthode de synthèse des nanotubes multicouches en grandes quantités [39]. Il s'agissait également d'un réacteur à arc électrique, mais à des pressions en He plus élevées (500 torr) que celles employées pour la synthèse du C_{60} . La suie récoltée contenait un mélange de nanotubes de différents diamètres, longueurs et nombre de couches.



(a)



(b)

Fig. 10 : a) Image MET de l'extrémité d'un nanotube multicouche [24].
b) Schéma représentatif des MWNT.

En 1993, les nanotubes de carbone monocouches (fig. 11) étaient découverts indépendamment par Lijima [40], Bethune et coll. chez IBM [41]. Ils étaient également synthétisés dans un réacteur à arc électrique sous atmosphère inerte (500 torr), mais le graphite était mélangé à un catalyseur métallique (Ni et Co). Lorsque le carbone gazeux se condensait, les nanoparticules de métal servaient comme germes à partir desquelles les nanotubes pouvaient croître. Il est à noter qu'aujourd'hui encore, les mécanismes de croissance des nanotubes sont relativement méconnus et demeurent un sujet d'étude de premier plan.

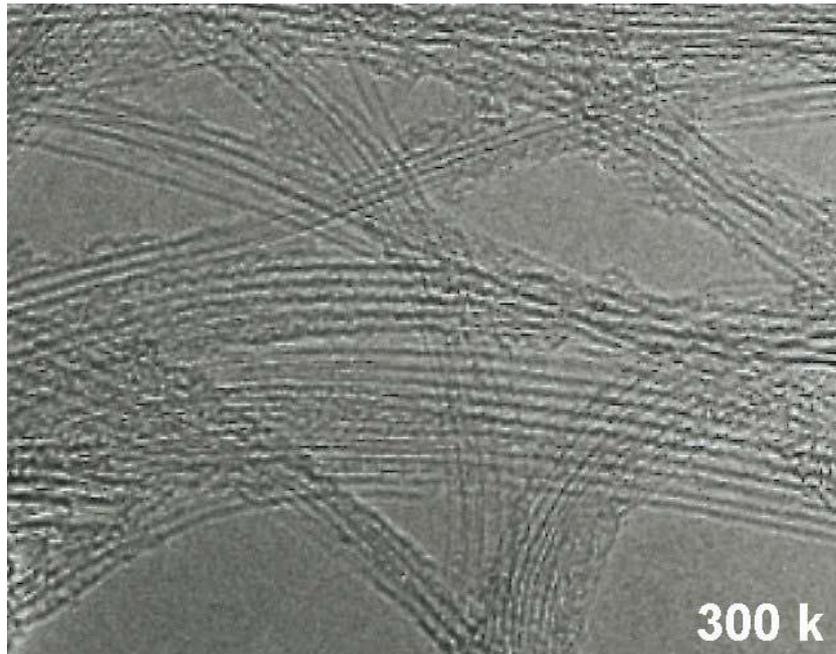


Fig. 11. Image MET de faisceaux de nanotubes monocouches (collerette brute produite par arc électrique au GDPC, échantillon employé pour les essais de synthèse de composites MCM-41/SWNTs) [42].

Un type de fullerène a été découvert avant le C_{60} et demeure peu étudié à l'heure actuelle. Il s'agit des oignons de carbone (ou *buckyonions*), constitués de plusieurs couches de graphène empilées les unes sur les autres en une structure fermée (fig. 12). L'intérêt porté aux oignons, découverts en 1980 par Lijima [42] se développa en 1992, lorsque D. Ugarte [43] découvrit une technique de synthèse reproductible de ces nouvelles structures de carbone [44]. La technique proposée par Ugarte, qui reste à ce jour la plus connue, consiste à irradier dans un MET des nanostructures de carbone qui se transforment progressivement en des objets nanométriques généralement décrits comme des arrangements de sphères de carbone concentriques séparées d'une distance de $3,4 \text{ \AA}$. Les études portant sur leurs propriétés physiques sont assez peu nombreuses car les différents modes de synthèse (techniques de recuit, de dépôt CVD, implantation ionique) ne peuvent encore en produire que de très faibles quantités.

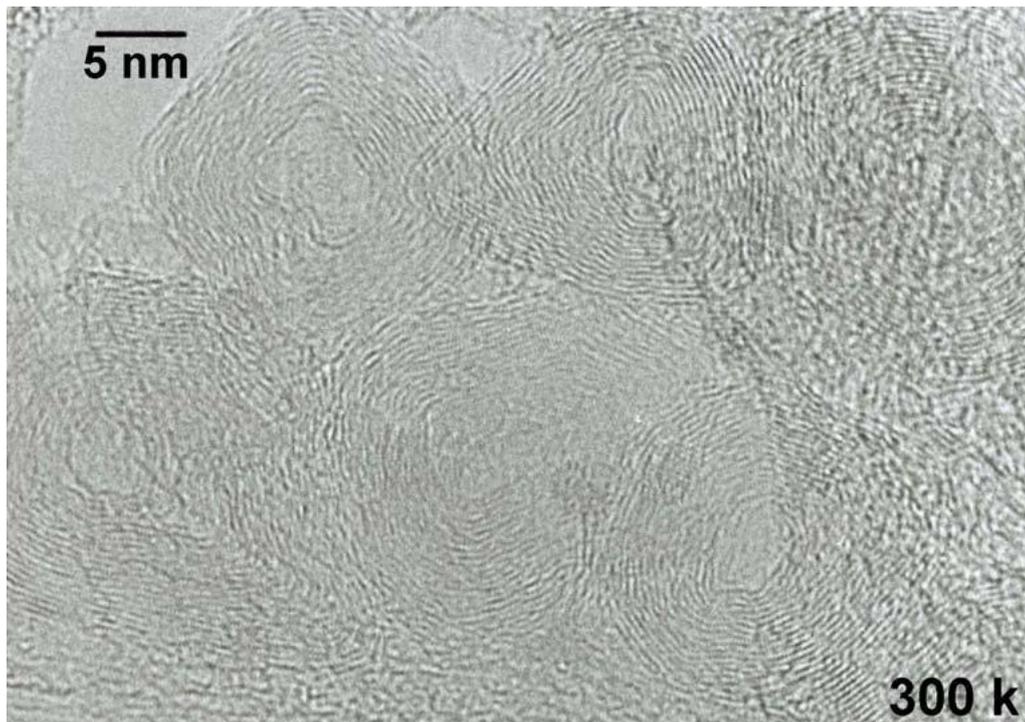


Fig. 12. Coupe transversale (image MET) d'oignons de carbone observés dans un échantillon de nanotubes monocouches (collerette brute produite par arc électrique au GDPC). [43]

II. 3. 1. 2. Nanotubes de carbone : quelques dates

On peut jalonner la courte, mais déjà foisonnante, histoire des nanotubes de quelques publications [45] :

1991

Découverte des nanotubes multicouches.

Helical microtubules of graphitic carbon, S. Iijima, *Nature*, 1991, 354, 56.

1992

Conductivité électrique des nanotubes multicouches.

Are fullerene tubules metallic ?, J. W. Mintmire, B. I. Dunlap, C. T. White, *Phys. Rev. Lett.*, 1992, 68, 631.

New one-dimensional conductors - graphitic microtubules, N. Hamada, S. Sawada, A. Oshiyama, *Phys. Rev. Lett.*, 1992, 68, 1579.

Electronic structure of graphene tubules based on C₆₀, R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B*, 1992, 46, 1804.

1993

Synthèse des nanotubes monocouches.

Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter, S Iijima, T Ichihashi, *Nature*, 1993, 363, 603.

Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls, D S Bethune, C H Kiang, M S DeVries, G Gorman, R Savoy, R Beyers, *Nature*, 1993, 363, 605.

1995

Propriétés d'émission de champ.

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

1996

Synthèse de fagots de nanotubes monocouches par ablation laser.

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

1997

Conduction quantique dans les nanotubes de carbone.

Individual single-wall carbon nanotubes as quantum wires, S. J. Tans, M. H. Devoret, H. Dai, A. Thess, R. E. Smalley, L. J. Geerligs, C. Dekker, *Nature*, 1997, 386, 474.

1998

Synthèse par dépôt chimique en phase vapeur de films de nanotubes multicouches alignés.

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

1998

Insertion de C₆₀ dans des nanotubes monocouches (*peapods*).

Encapsulated C₆₀ in carbon nanotubes, B.W. Smith, M. Monthieux, D.E. Luzzi, *Nature*, 1998, 396, 323.

1998

Coupe et fonctionnalisation de nanotubes.

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

1999

Stockage de l'hydrogène dans des nanotubes monocouches.

Hydrogen storage in single-walled carbon nanotubes at room temperature, C. Liu, Y. Y. Fan, M. Liu, H. M. Cheng, M. S. Dresselhaus, *Science*, 1999, 286, 1127-1129.

2000

Les nanotubes en tant que conducteurs thermiques idéaux.

Unusually High Thermal Conductivity of Carbon Nanotubes, S. Berber, Y.-K. Kwon, D. Tománek, *Phys. Rev. Lett.*, 2000, 84, 4613.

2000

Alignement macroscopique de nanotubes monocouches : synthèse de fibres de nanotubes.

Macroscopic fibers and ribbons of oriented carbon nanotubes, B. Vigolo, A. Pénicaud, C. Coulon, C. Sauder, R. Pailler, C. Journet, P. Bernier, P. Poulin, *Science*, 2000, 290, 1331-1334.

2001

Circuits logiques et nanotubes monocouches.

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

2001

Supraconductivité intrinsèque de nanotubes de carbones monocouches. [46]

II. 3. 2. Structure des nanotubes de carbone

II. 3. 2. 1. Les nanotubes monocouches (mono-paroi)

Un nanotube monocouche ou simple-paroi est constitué d'un seul feuillet de graphène. Le nom d'abréviation SWNT (*Single-Walled carbon NanoTube*) est employé pour les désigner. Les diamètres de SWNTs ont des valeurs qui se situent généralement autour de 1 nm. Ils peuvent aller jusqu'à quelques μm de longueurs.

De même que le principe de construction des fullerènes, on prend un feuillet de graphène fini et on le repli pour former un tube (fig. 13). On remarque qu'on va voir deux types de bord, nommés *armchair* et *zigzag* du fait de leur apparence. Si on trace une ligne parallèle au bord zigzag (fig. 13), on replie le feuillet de graphène en un rouleau et on raccorde ses deux bords armchair pour former un tube: on obtient un nanotube zigzag. Les hexagones décrivent des cercles perpendiculaires à l'axe du tube.

On peut prendre aussi un feuillet de graphène où le bord long est le bord zigzag (fig. 14) et on conserve la ligne repère parallèle au bord zigzag. Replions le feuillet puis raccordons

ses deux bords zigzag : il résulte alors un autre type de tube, nommé nanotube armchair. Les hexagones s'alignent parallèlement à l'axe du tube.

On peut aussi effectuer une translation d'un bord du feuillet de graphène par rapport à l'autre, parallèlement à l'axe du tube (fig. 15), avant de raccorder les bords pour former le tube. Le résultat est un nanotube chiral. La chiralité vient du fait que l'on a introduit une hélicité en combinant deux opérations de symétrie, une translation le long de l'axe du tube (le glissement d'un bord du feuillet par rapport à l'autre) combinée à une rotation autour de ce même axe (le raccordement des deux bords). Les hexagones s'enroulent autour de l'axe du nanotube de manière hélicoïdale.

Ces différents type de symétrie (*armchair*, *zigzag*, *chiral*) sont caractérisés par l'emploi de deux indices (n,m), dits indices de chiralité.

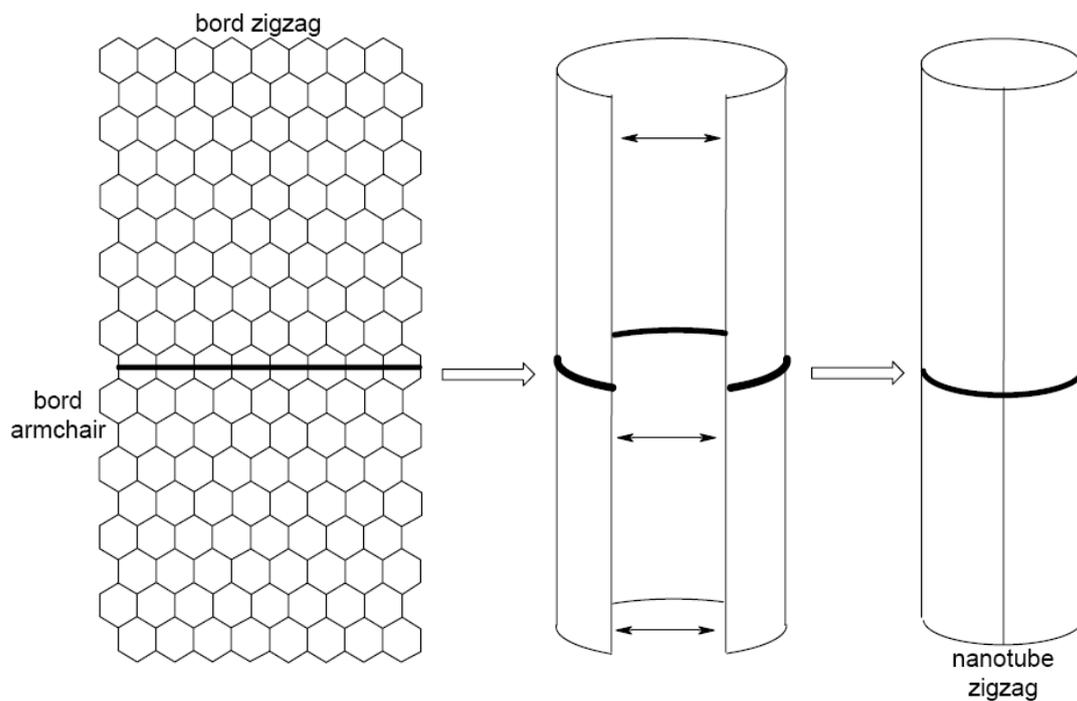


Fig. 13. Repliement d'un feuillet graphène et raccordement de manière à former un nanotube zigzag.

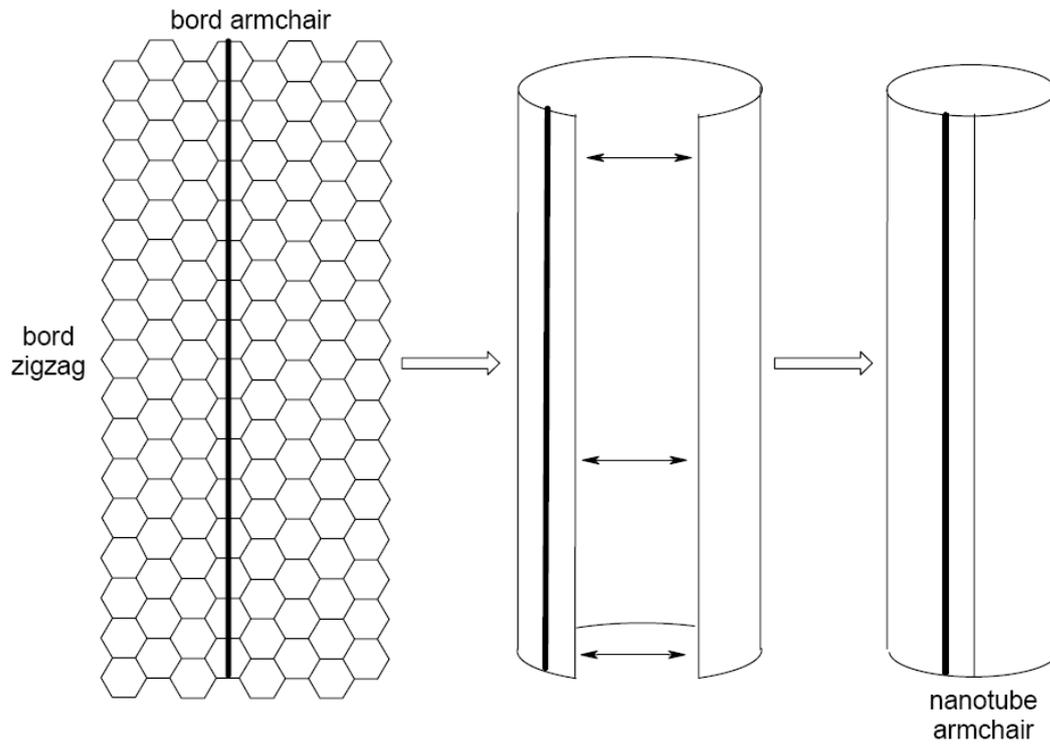


Fig. 14. Repliement d'un feuillet graphène et raccordement de manière à former un nanotube armchair.

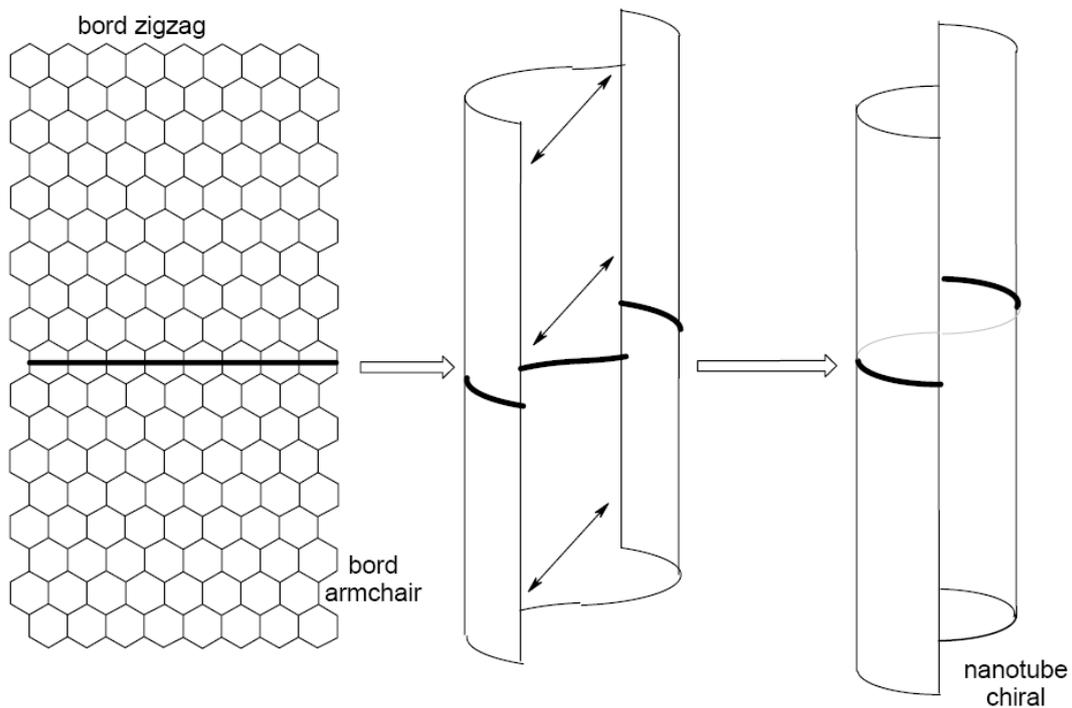


Fig. 15. Repliement d'un feuillet graphène, translation d'un bord parallèlement à l'axe du nanotube, puis raccordement de manière à former un nanotube chiral. Cette chiralité provient de son caractère hélicoïdal.

II. 3. 2. 2. Les nanotubes multicouches (multi-parois)

D'après le nom « nanotubes multicouches » (MWNTs, *Multi Walled carbon NanoTubes*), ils sont constitués de plusieurs tubes concentriques n'ayant pas la même chiralité, formant une structure turbostratique. En effet, on appelle graphite turbostratique un empilement désordonné des plans graphènes. La distance entre les couches dans les MWNTs est de l'ordre de 3,4 Å, ce qui est proche de la distance entre les plans dans le graphite.

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

II. 3. 2. 3. Echantillons réels (fagots, défauts et impuretés) :

Nous savons que les interactions entre les parois, ou les couches, sont du type de Van der Waals attractives, alors les nanotubes monocouches ont la plupart du temps tendance à s'agglomérer en faisceaux appelés fagots. Généralement, le nombre de tubes dans un fagot est d'une vingtaine à une centaine de tubes [47, 48].

La distance, centre à centre, entre deux tubes est égale à deux fois le rayon, plus l'espace inter-tubes. Les fagots sont constitués de nanotubes de même diamètre (Fig.16). Par contre, on observe généralement une distribution de diamètres d'un fagot à un autre. Dans un échantillon synthétisé par ablation laser [49], une valeur de ≈ 17 Å a été déterminée pour le paramètre de la maille, ce qui correspond à des nanotubes de diamètres 13,6 Å et 14,1 Å, et à un espace inter-tubes de 3,2 Å.

II. 3. 3. Synthèse des NTC:

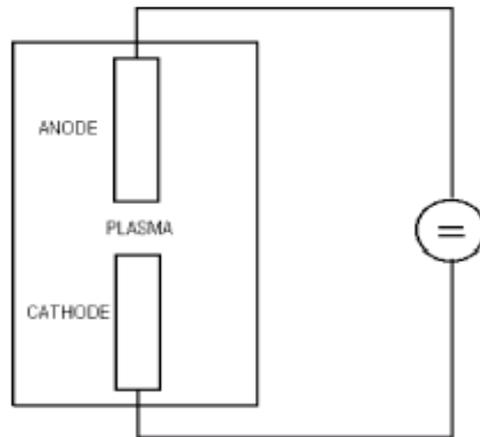
Les MWNT étaient découverts pour la première fois [50] dans la suite de la méthode de l'arc électrique par Iijima. Cette méthode avait été employée bien avant dans la production des fibres de carbone et des fullerènes. Elle a pris deux années supplémentaires pour Iijima et Ichihashi [51]. Bethune et autres [53] ont synthétisé des SWNTs au moyen des catalyseurs métalliques en utilisant la méthode de l'arc électrique.

Le progrès significatif a été réalisé par la synthèse de l'ablation laser des paquets des SWNTs alignés avec une distribution de faible diamètre par Smalley et ses collègues [53]. La croissance catalytique des nanotubes par la méthode de la décomposition

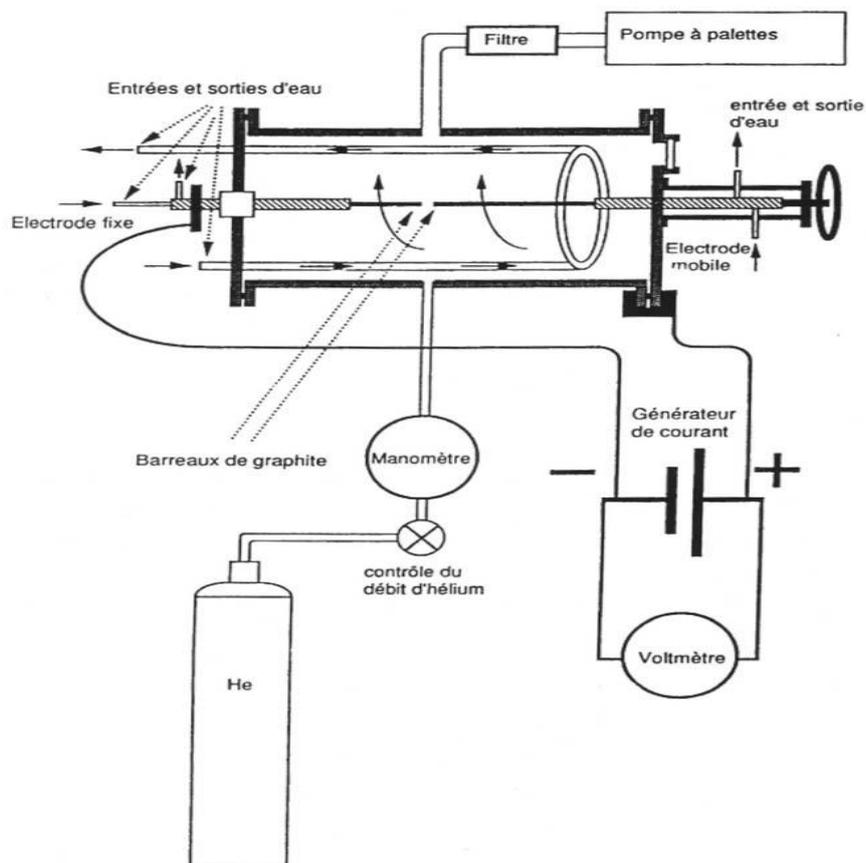
chimique de phase vapeur (CVD) a été pour la première fois employée par Yacaman et autres [54].

II. 3. 3. 1. Synthèse par l'arc électrique:

En 1991, Lijima a rapporté la préparation d'un nouveau type de structures de carbone fini [50] se composant de tubes aciculaire [4]. Les tubes ont été produits suivant une méthode d'évaporation à l'arc électrique semblable à celle utilisée pour la synthèse de fullerène. Les aiguilles de carbone, s'étendant de 4 à 30 nanomètres de diamètre et jusqu'à 1 millimètre de longueur, ont été développées sur l'extrémité négative de l'électrode de carbone en utilisant un courant continu pour évaporer du carbone dans un bac rempli d'argon (100 torr) (fig. 16). Ebbesen et Ajayan [55] ont rapporté la synthèse à grande échelle de MWNT par une variante de la technique standard d'arc décharge. Lijima a employé une chambre d'arc décharge remplie de mélange de gaz de 10 torr de méthane et de 40 torr d'argon. Deux électrodes minces verticales ont été installées au centre de la chambre. L'électrode inférieure, la cathode, a eu une immersion peu profonde pour tenir un petit morceau de fer pendant l'évaporation. Une décharge électrique d'une intensité de 200 A à 20 V entre les électrodes a été nécessaire. L'utilisation des trois le composant-argon, fer et méthane, était critique pour la synthèse de SWNT. Les nanotubes ont eu des diamètres de 1 nanomètre avec un large diamètre distribution entre 0.7 et 1.65 nanomètre. La méthode de l'arc électrique pour la synthèse des nanotubes Bethune5 et autres, ont utilisé des anodes légèrement trouées pour les remplir de mélange métalliques en poudre purs (Fe, Ni ou Co) et du graphite. Les électrodes ont été vaporisées avec un courant de 95-105A sous 100-500 torrs He. De grandes quantités de SWNT étaient produites par cette technique, Journet et autres [56]. L'arc a été produit entre deux électrodes en graphite dans un réacteur sous l'atmosphère d'hélium (660 mbar).



(a)



(b)

Fig. 16 : a) : Technique de l'arc électrique : deux électrodes en graphite sont utilisées pour produire une décharge électrique dans une atmosphère de gaz inerte [56], b) Schéma d'un réacteur de synthèse de nanotubes monocouches par arc électrique [57-60].

II. 3. 3. 2. Synthèse par L'ablation Laser

En 1996, Smalley et collègues ont produits des SWNT de haut rendement (>70%) par l'ablation laser (vaporisation) des tiges de graphite avec des petites quantités de Ni et Co à 1200 °C [61]. Le tube se développe en grand nombre d'agrégats d'atomes de catalyseur sur l'extrémité du nanotube. Les grandes particules se détachent ou se recouvrent de carbone. Ceci laisse l'extrémité du tube en fullerène ou en particules du catalyseur. Les deux méthodes de l'arc électrique et de l'ablation laser ont minimisées l'avantage des rendements élevés (>70%) de SWNT.

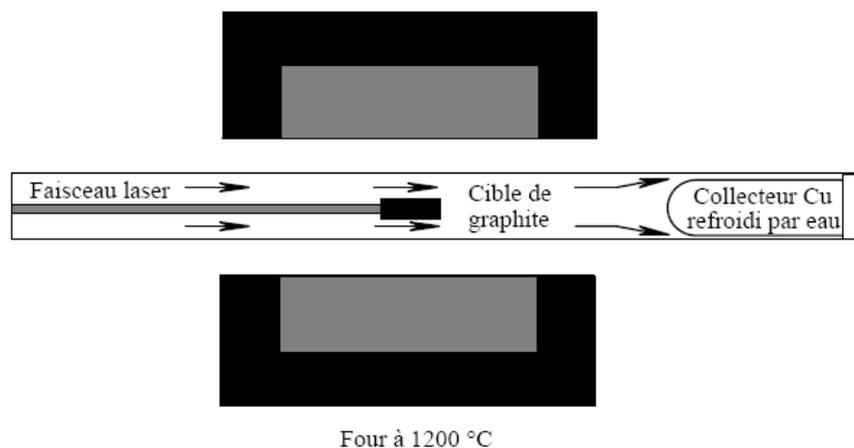


Fig. 17. Schéma de principe de la méthode de synthèse par ablation laser. [62]

II. 3. 3. 3. Synthèse par la déposition chimique en phase vapeur (Chemical Vapour Deposition)

En dépit du progrès décrit par des techniques synthétiques [62] pour l'élaboration des nanotubes, il reste toujours deux problèmes majeurs dans leur synthèse ; la production à large échelle et le contrôle de la synthèse. Mais, en 1996 une méthode de CVD a émergé en tant que nouvelle technique pour la synthèse de nanotubes. Cette méthode est capable d'orienter la direction de croissance sur un substrat et l'obtention de grande quantité de nanotubes [63]. Dans ce processus, un mélange de gaz acétylène, de méthane ou d'éthylène et d'azote d'hydrocarbure a été introduit dans la chambre de réaction. Pendant la réaction, les nanotubes ont été formés sur le substrat par la décomposition de l'hydrocarbure aux températures 700-900°C et la pression atmosphérique [64]. Le processus a deux avantages principaux : les nanotubes sont obtenus à une température beaucoup plus basse et le catalyseur peut être déposé sur un substrat (fig. 17).

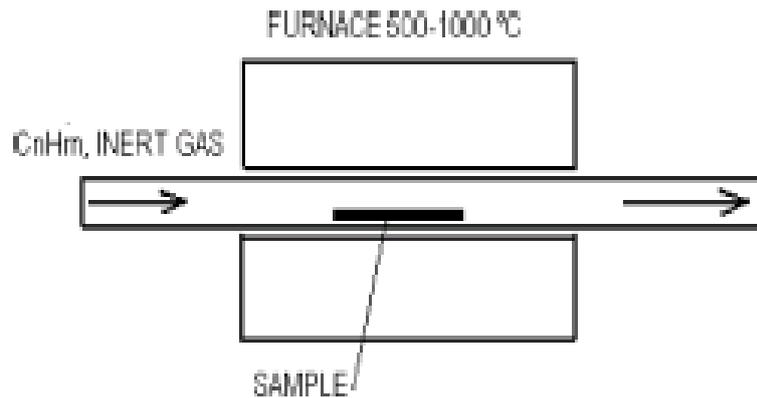


Fig. 17. Réacteur CVD [62]

- Le substrat :

La préparation du substrat et l'utilisation du catalyseur méritent une attention particulière, parce qu'elles déterminent la structure des tubes. Le substrat est habituellement du silicium, mais également, le verre et l'alumine sont employés. Les catalyseurs sont des nanoparticules en métal, comme le Fe, le Co et le Ni, qui peuvent être déposés sur des substrats de silicium en solution, évaporation de faisceau d'électrons ou par la pulvérisation physique. Le diamètre de nanotube dépend de la dimension particulaire de catalyseur, donc, la technique de dépôt de catalyseur, en particulier la capacité de commander la dimension particulaire, est critique pour développer des nano-dispositifs (nanodevices). Le silicium poreux est un substrat idéal pour faire croître les nanotubes individu-orientés sur des grandes surfaces. On a montré que les nanotubes se développent avec un rapport longueur par minute élevé et ils sont mieux alignés que sur le silicium plat [48]. Les nanotubes se développent en parallèle et perpendiculaire sur la surface de substrat, en raison d'interaction de catalyseur-surface et des forces de Van der Waals développées entre les tubes.

II. 3. 3. 4. Synthèse par la méthode de sol-gel

La méthode sol-gel emploie un gel sec de silicium, qui a subi plusieurs processus chimiques, pour élever les nanotubes fortement alignés. Le substrat peut être réutilisé après avoir déposé de nouvelles particules de catalyseur sur la surface. La longueur du nanotube augmente avec le temps de croissance et atteint environ 2mm après 48 h de croissance [48].

Catalyseur en métal de phase gazeuse :

Dans les méthodes décrites ci-dessus, les catalyseurs en métal sont déposés sur le substrat avant que le dépôt du carbone. Une nouvelle méthode est l'emploi d'une phase gazeuse comme un catalyseur. Le catalyseur et le gaz d'hydrocarbure sont introduits dans un four, suivi de la réaction catalytique dans la phase gazeuse. La dernière méthode convient à la synthèse à grande échelle, parce que les nanotubes sont exempts des appuis catalytiques et la réaction peut être actionnée sans interruption. Une méthode de réaction dans laquelle le gaz de CO à haute pression réagit avec le pentacarbonyl de fer ($\text{Fe}(\text{CO})_5$) pour former des SWNT, a été développée [61]. Des SWNT ont été également synthétisés à partir d'un mélange du benzène et du ferrocène, $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ dans un gaz d'hydrogène [65, 66]. Dans les deux méthodes, les nanoparticules de catalyseur sont formées par la décomposition thermique des composés organométalliques, tels que le pentacarbonyl de fer et le ferrocène.

La méthode de micelle est prometteuse et elle contient des nanoparticules de catalyseur (Mo et Co) avec une distribution relativement homogène dans une solution. La présence de l'agent tensioactif rend les nanoparticules solubles dans un dissolvant organique, tel que le toluène et le benzène. La solution colloïdale peut être pulvérisée dans un four, à une température de 1200°C. Elle se vaporise simultanément avec l'injection et une réaction se déclenche pour former un carbone. Les nanoparticules de vapeur de toluène et du métal agissent en tant que source de carbone et catalyseur, respectivement [67, 68].

II. 3. 3. 5. Tendances récentes dans la synthèse de CNT

Kirsten Edgar et John L. Spencer [67] ont synthétisé des nanotubes de carbone à partir d'un précurseur d'aérosol. Des solutions de composés en métal de transition ont été pulvérisées par des moyens électro-hydrodynamiques. L'aérosol résultant a réagi avec l'éthyne dans la phase gazeuse pour catalyser la formation des nanotubes de carbone. L'utilisation d'un aérosol de pentacarbonyl de fer a donné des nanotubes multiparois, ayant des diamètres de 6-9 nanomètres. Tandis que l'utilisation du decacarbonyl de fer a donné les résultats qui étaient dépendant de la concentration. Les concentrations élevées ont eu comme conséquence un grand choix de diamètre (30-200 nanomètres) tandis que les concentrations inférieures ont donné des nanotubes multimurés avec des diamètres de 19-23 nanomètres.

Luciano Andrey Montoro et autres [70] ont synthétisé des SWNT de haute qualité. Ils ont utilisé le groupe de VO en tant qu'agent de nucléation favorisant la croissance de cette structure. Le composé H_3VO_4 a été employé pour éviter la présence des cations métalliques et il a été obtenu à partir d'une réaction de synthèse de xerogels [71].

Jieshan et autres [72] ont préparé des CNT par des tiges de carbone plongées dans une chambre en acier inoxydable contenant de l'hélium (99.99%). L'anode était une tige dérivée du charbon de carbone (10 millimètres de diamètre, 100-200 millimètres de longueur) et la cathode était une électrode en graphite de grande pureté (16 millimètres de diamètre, 30 millimètres de longueur).

Mingwang Shao et autres. [73] ont synthétisé des NTC en utilisant CO_2 comme source de carbone et un catalyseur en fer obtenu par la décomposition de $Fe_2(CO)$ sous une atmosphère d'azote à $T = 250^\circ C$.

La technique utilisée par [74] est prometteuse pour une production à grande échelle et un rendement élevé de SWNT

Une nouvelle méthode utilisant le plasma [75] a été développée pour synthétiser les nanotubes de carbone alignés à la pression atmosphérique et à basse température. Des nanotubes de carbone Multiparois avec des diamètres approximativement de 40 nanomètres ont été synthétisés.

Une technique récente [76] a permis la synthèse à grande échelle de MWNT et des paquets alignés de MWNT (fig. 18).

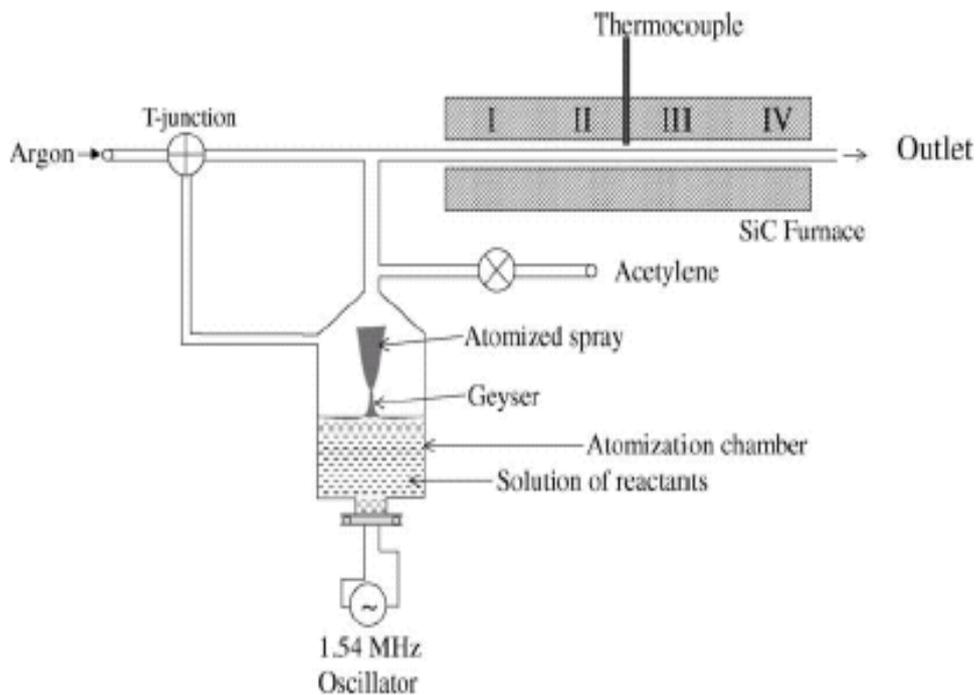


Fig. 18 Représentation schématique de la technique de pyrolyse de vapeur nébulisée pour la synthèse des NTC [76].

II. 3. 4. Purification

Les matériaux synthétisés de nanotubes de carbone contiennent des quantités significatives d'impuretés, y compris le carbone amorphe (α -C), des particules graphitiques et les catalyseurs métalliques. Les systèmes de purification qui ont été développés tirent profit des différences de taux [77] et des allures d'oxydation [78, 79] entre les nanotubes et les impuretés. Bien qu'on puisse éliminer la majorité des phases d'impureté par une combinaison des traitements de filtration et d'oxydation, ces processus endommagent également l'intégrité structurale des nanotubes en créant des défauts sur la coque du graphène [80]. Une combinaison de reflux du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) et de filtration [81] est une méthode efficace pour éliminer la plupart des impuretés sans trop endommager le nanotube par comparaison, par exemple, à la sonication en acide nitrique [82]. Dans ce processus, des matières premières (fig. 19-A) sont d'abord chauffées dans H_2O_2 . α -C réagit préférentiellement avec H_2O_2 . Le résiduel (~30 W%) est rincé d'abord dans CS_2 pour enlever C_{60} et puis dans le méthanol. À ce stade, le matériel contient des paquets et des catalyseurs de SWNT protégés par les coquilles graphitiques (fig. 19-B). Elles sont alors filtrées à l'aide des membranes avec un pore-taille de 0.8-2 μ m. Une fraction significative des nanoparticules et des catalyseurs magnétiques peut être enlevée en répétant le procédé de filtration plusieurs fois jusqu'à ce que le liquide passant par le

filtre soit clair. La pureté des produits finis peut atteindre plus de 95% (fig. 19-C, D). Après la purification, les paquets de SWNT peuvent être recristallisés en recuisant dans un vide à 800-1000°C pendant une courte période. Le produit final n'est plus magnétique: les paquets ne peuvent pas être déplacés par un aimant et aucun pic de Bragg de Ni/Co n'est présent dans le modèle de diffraction des rayons X (figure 19-E). Les matériaux purifiés montrent un signal fort de résonance de spin électronique (*electron spin resonance* ESR) des électrons de conduction et un pic étroit RMN du ^{13}C des SWNTs.

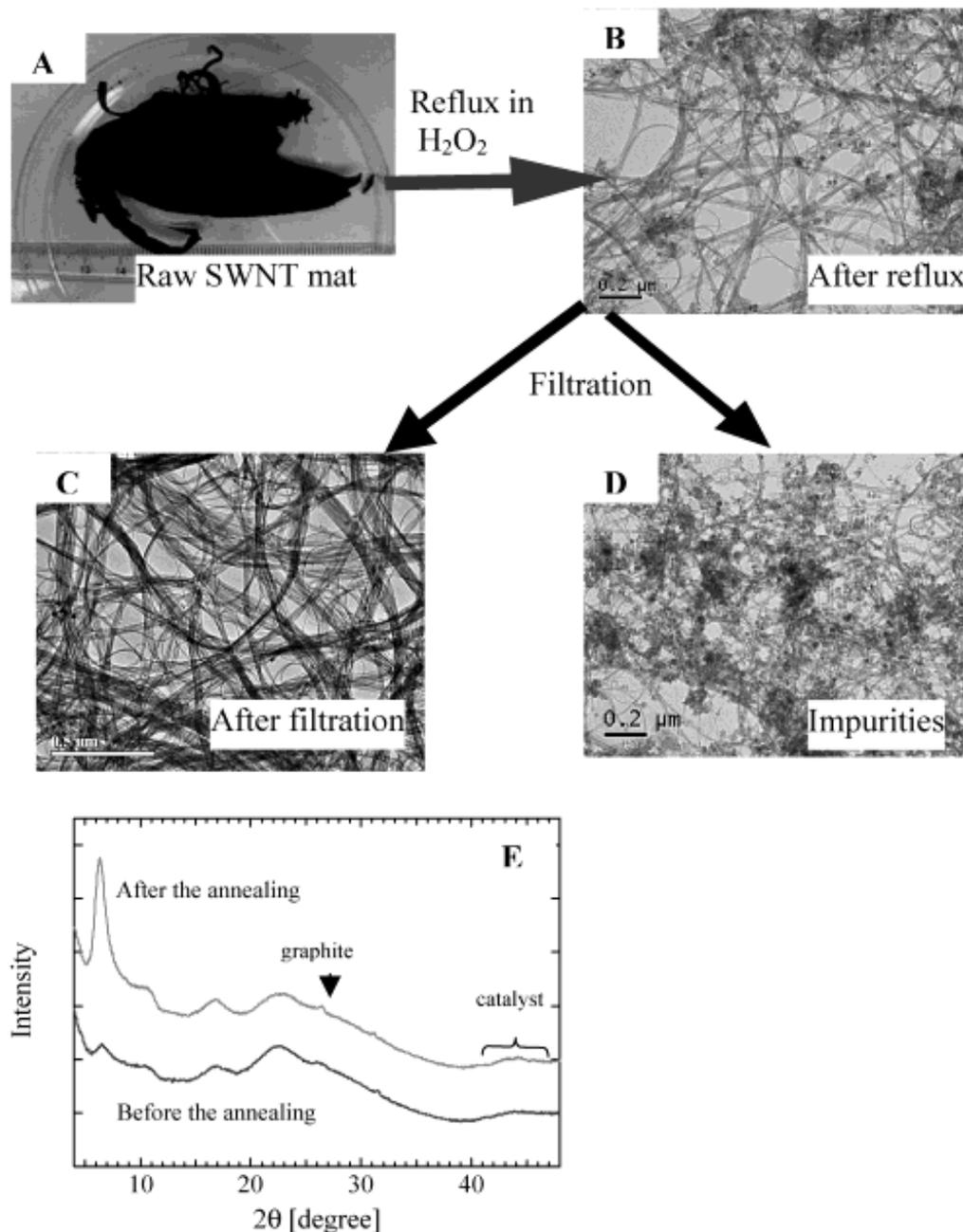


Fig. 19: (a) une micrographie MET des SWNT, (b) la distribution de longueur des SWNTs, (c) le rapport entre la longueur moyenne de paquet et la durée de la transformation [83].

II. 3. 5 Méthodes de caractérisation

II. 3. 5. 1. Microscopies

Généralement les microscopies électroniques occupent une place de choix dans les techniques de caractérisation des nanotubes. On note que la microscopie électronique à balayage ne permet pas d'atteindre des grossissements suffisants pour observer des SWNTs individuels. On ne peut voir que les fagots. Elle permet, par exemple d'évaluer la pureté d'un échantillon (fig. 20) ou encore de déterminer dans un composite si les nanotubes sont alignés. Lorsque les nanotubes sont déposés sur un support épais, la microscopie à transmission n'est plus possible. La microscopie à balayage se révèle alors essentielle pour caractériser la densité de surface [84] d'un dépôt de nanotubes ou l'orientation [78].

Prenons l'exemple d'un dépôt de MWNTs réalisé par filtration : [78] sur la Figure 21A, les tubes sont observés après filtration, donc perpendiculaires au filtre ; sur la Figure 21B, ils ont été couchés sur le support suite à un traitement mécanique.

La microscopie électronique à transmission offre beaucoup plus de ressources, à cause de sa large palette de grossissements (de quelques milliers à 300 000), permettant une caractérisation d'un échantillon à des échelles très variées (du micron jusqu'à l'angström). Par exemple, on peut compter le nombre de feuillets graphitiques d'un MWNT, observer l'état des parois de nanotubes monocouches après une purification par oxydation ou encore compter le nombre de tubes dans un fagot. La diffraction électronique peut se révéler un outil puissant pour étudier la distribution de chiralités dans un fagot de SWNTs. Des études ont permis, par exemple, de déterminer qu'aucune chiralité spécifique ne domine dans les fagots des nanotubes produits par arc électrique au GDPC [79].

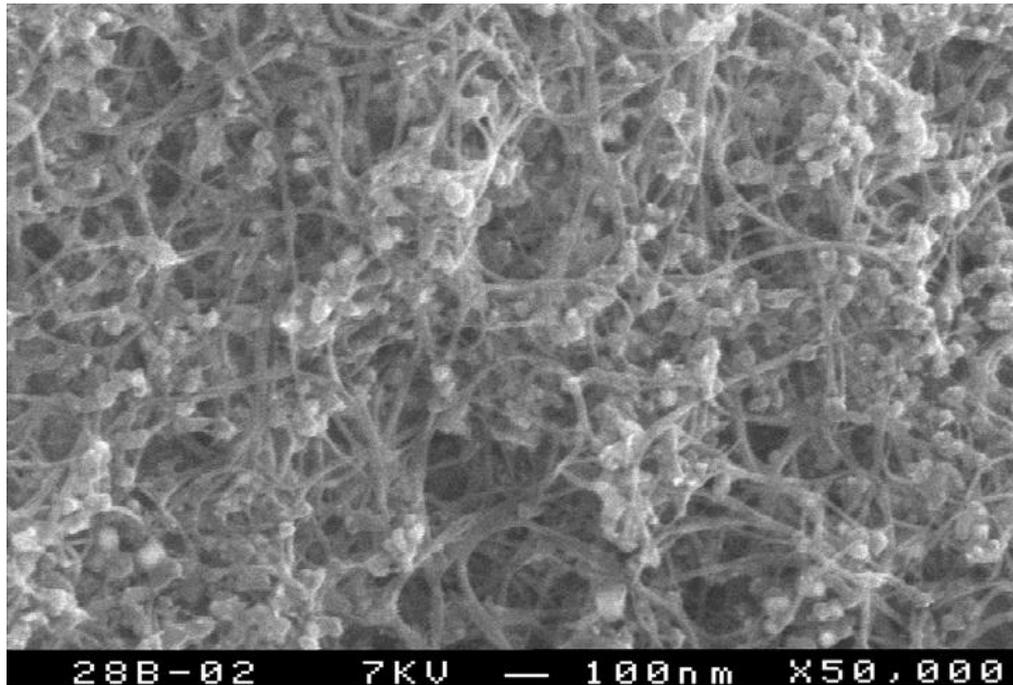


Figure 20. Image MEB d'un échantillon de nanotubes produits par arc électrique (GDPC). Chacun des tubes observés sur cette image correspond à un fagot, les « boules » quant à elles sont des nanoparticules de catalyseur. [84]

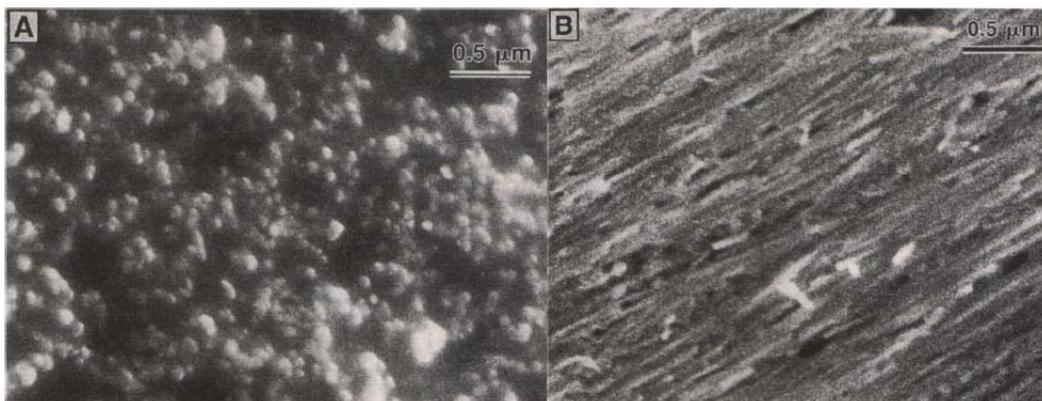


Fig. 21. Images MEB de films de nanotubes multicouches alignés. (A) Les tubes ont leurs axes perpendiculaires à la surface observée, de telle sorte que l'on aperçoit leurs pointes. (B) Après un traitement mécanique, les nanotubes sont couchés parallèlement à la surface. On peut distinguer une direction préférentielle. [85]

La microscopie à effet tunnel (STM : *Scanning Tunneling Microscopy*), combinée à la spectroscopie à effet tunnel (STS : *Scanning Tunneling Spectroscopy*), ont pu fournir simultanément des informations à la fois sur la structure atomique (STM, fig. 22) et les propriétés électroniques (STS) de nanotubes monocouches. Il a été ainsi vérifié que les propriétés électriques d'un nanotube dépendent de son diamètre et de sa chiralité. [87-89]

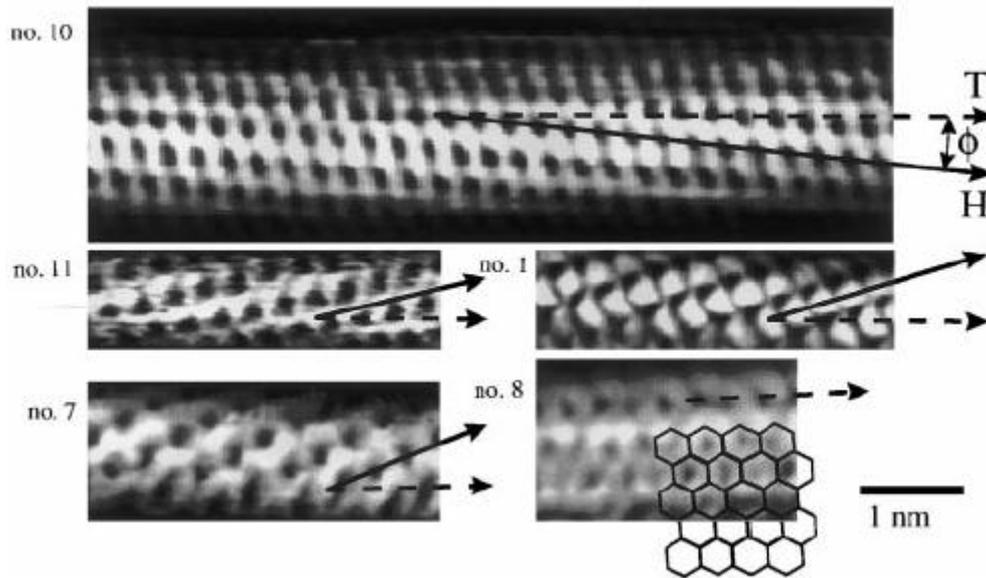


Fig. 22. Images STM à résolution atomique de nanotubes monocouches individuels. Le réseau graphène observé en surface des nanotubes permet une identification de la chiralité. T correspond à l'axe du tube et H à la direction d'enroulement des hexagones. Les tubes 10, 11 et 1 sont chiraux, tandis que le tube 7 est zigzag et le 8 est armchair. Un réseau graphène est schématisé en surimpression de l'image STM du tube n°8, de manière à mettre en évidence sa structure armchair. [88]

La microscopie à force atomique (AFM : *Atomic Force Microscopy*) apporte des renseignements structurels sur les nanotubes, comme la détermination de la distribution des longueurs des différentes fractions d'une chromatographie d'exclusion stérique [90, 91].

Une mesure précise des diamètres peut être réalisée, ce qui permet de déterminer si les objets imagés sont des fagots ou des nanotubes individuels. Cette dernière question est essentielle quand il s'agit de trouver les conditions optimales pour disperser, voire solubiliser, des nanotubes en milieu liquide [90, 92, 93]. On peut enfin citer l'AFM comme méthode de choix pour caractériser des dépôts contrôlés de nanotubes sur des surfaces lithographiées : il s'agit alors de déposer des SWNTs à des endroits spécifiques et avec une orientation particulière [94, 95].

II. 3. 5. 2 Spectroscopies

La diffraction des rayons X peut apporter des renseignements très utiles sur l'arrangement des nanotubes. Lorsqu'il s'agit de SWNTs, l'arrangement des tubes au sein des fagots (cf. Figure 27) donne un pic vers $Q = 0,44 \text{ \AA}^{-1}$ ($2\theta \approx 6^\circ$) ainsi que quatre autres pics (jusqu'à $Q = 1,8 \text{ \AA}^{-1}$) inhérents à un réseau triangulaire, [48, 96, 97] dont le paramètre de maille permet de remonter au diamètre des nanotubes. La largeur de ce pic est d'autant

plus importante que la distribution des diamètres des nanotubes est large. Elle sera d'autant plus faible que le nombre de tubes par fagots sera élevé. A des angles plus élevés, des pics relatifs aux impuretés apparaissent, tels que les oignons de carbone, des particules de graphite et de catalyseur.

Le dopage de SWNTs par des alcalins influencent le réseau cristallin des fagots, en introduisant un désordre dans ce réseau 2D et en entraînant son expansion, observée par diffraction des RX. Cette expansion dépend de la taille des cations intercalés entre les tubes au sein des faisceaux [98]. L'alignement macroscopique de nanotubes peut également être étudié par diffraction des RX. Le degré d'orientation de SWNTs arrangés en fibres a pu être déterminé quantitativement [99, 100].

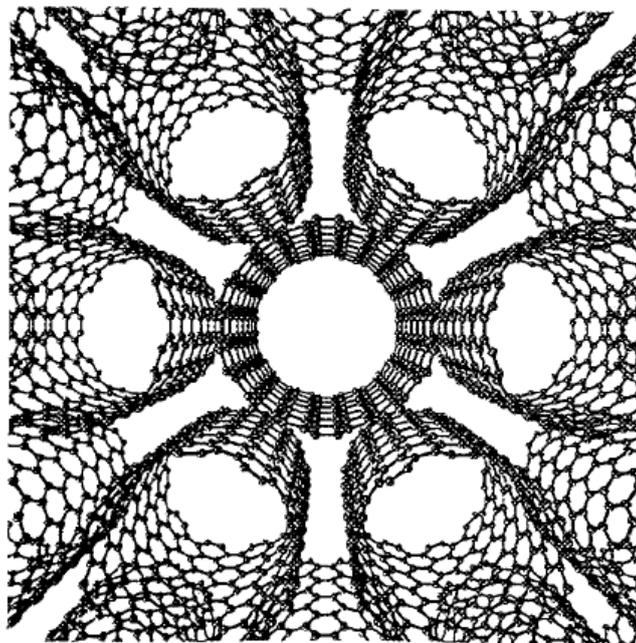


Fig. 23. Représentation d'un réseau triangulaire de nanotubes armchair (10,10) [96].

Les modes de vibration (phonons) dans les nanotubes de carbone sont extrêmement intéressants étant donné que le spectre varie en fonction de la symétrie (n,m), du fait de changements dans la maille élémentaire [101]. Certains des modes vibrationnels des nanotubes (comme pour le graphite) peuvent être excités en spectroscopie de diffusion Raman. En utilisant la longueur d'onde d'excitation convenable, des nanotubes d'un diamètre spécifique peuvent être excités préférentiellement par rapport à d'autres [102,103].

La position du mode de respiration radiale varie avec le diamètre des tubes, cela peut être utilisé pour déterminer quel diamètre est en résonance avec la fréquence du laser excitateur. Cette technique de diffusion Raman résonante est devenue un outil puissant pour cartographier la distribution des diamètres dans un échantillon brut issu du réacteur de synthèse [104, 105], tâches presque impossibles avec les techniques de microscopies beaucoup plus locales.

La diffusion Raman peut aussi constituer un outil de caractérisation de la pureté d'un échantillon, à cause de la présence d'une bande caractéristique du carbone amorphe. La diffusion Raman permet de mettre en évidence le greffage covalent de groupements divers sur les parois des SWNTs : un tel greffage s'accompagne en effet d'une diminution de l'intensité du mode radial et d'une augmentation de la bande D [106, 107].

La spectroscopie d'absorption UV-visible peut être un outil intéressant pour mettre en évidence les modifications dans la structure électronique des nanotubes, suite à un greffage des parois, ou à un dopage avec un accepteur d'électrons [108]. L'énergie absorbée lors d'une transition dans l'UV-visible dépend du gap dans la densité d'états électroniques. (fig. 25). Or la largeur de ce gap dépend pour un SWNT du diamètre : elle varie en $1/D$. C'est pourquoi l'étude du spectre UV-visible peut aussi fournir des renseignements sur la distribution de diamètres d'un échantillon [109].

L'analyse thermogravimétrique (ATG) possède l'atout essentiel d'être quantitative, à la différence d'autres techniques telles que la diffusion Raman ou la diffraction des RX. En représentant la dérivée du signal d'ATG, nommée DTG, on obtient une série de pics que l'on peut ajuster avec une série de Lorentziennes, chacune attribuée à un composé. Dans le cas donné en exemple sur la Figure 24 [110]: le pic 1 (351°C) est associé au carbone amorphe, le pic 2 (471°C) aux nanotubes, le pic 3 (568°C) aux fullerènes et le pic 4 (635°C) aux oignons de carbone. L'aire de chaque pic est proportionnelle à la masse du composé qui lui correspond. Le pic 2 attribué aux SWNTs constitue 37.0 % de la perte de masse totale (Fig. 24).

L'ATG peut également apporter des renseignements plus qualitatifs sur la qualité du réseau graphène et des parois des nanotubes. La réaction d'oxydation des parois des carbones se fera à des températures d'autant plus basses que le réseau graphène comporte des défauts. En effet, la réaction d'oxydation s'initie préférentiellement au niveau de ces défauts. Ce phénomène peut s'illustrer très bien sur un échantillon de nanotubes purifiés à

l'acide [107]. Ces SWNTs comportent des défauts du fait du traitement acide, leur combustion démarre à $\approx 400^\circ\text{C}$. Après une phase de recuit sous vide, améliorant la cristallinité du réseau graphène, ces mêmes SWNTs voient leur combustion s'initier à $\approx 600^\circ\text{C}$.

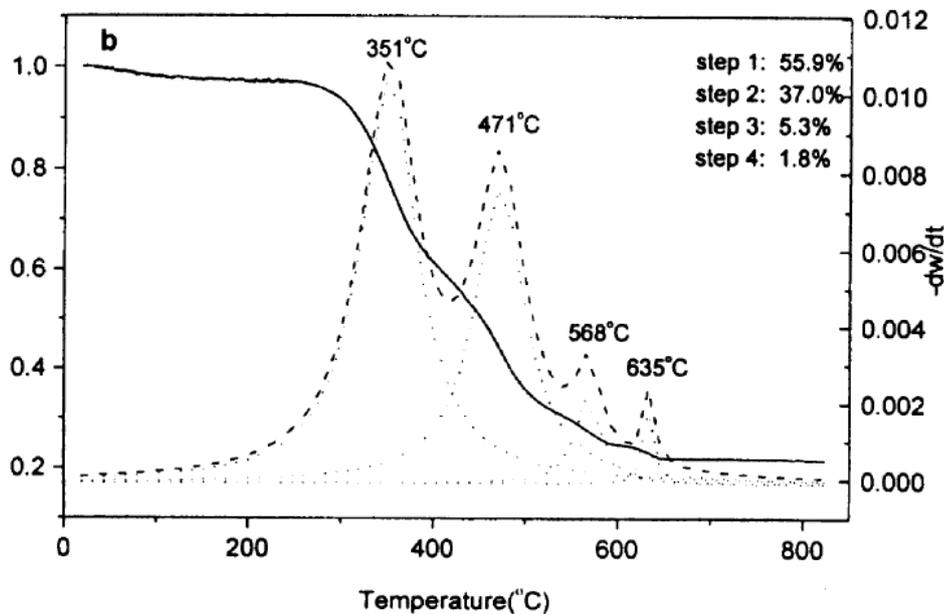


Fig. 24. Analyse thermogravimétrique d'un échantillon brut de nanotubes produits par arc électrique. Le signal ATG (masse w en % en fonction de la température t) est représenté en trait continu. La courbe dérivée $-dW/dt$ est représentée en pointillés longs. La décomposition de cette courbe de DTG en Lorentziennes est représentée en pointillés courts [110].

II. 3. 6. Propriétés des NTC

II. 3. 6. 1. Les Propriétés électriques

Les propriétés électriques uniques des nanotubes de carbone sont en grande partie dérivées [111] de leur caractère 1-D et de la structure électronique particulière du graphite. Ils ont extrêmement une basse résistance électrique. La résistance se produit quand un électron heurte un défaut dans la structure cristalline du matériel. Le défaut peut être une impureté, un défaut dans la structure cristalline ou un atome vibrant autour de sa position dans le cristal. De telles collisions guident l'électron de son chemin. Mais les électrons à l'intérieur d'un nanotube de carbone ne sont pas aussi facilement dispersés. En raison de leur très petit diamètre et le rapport énorme de longueur au diamètre. Dans un conducteur à trois dimensions, les électrons ont plus de possibilité de se disperser sous n'importe quel angle. Toute dispersion provoque une résistance électrique. Dans un conducteur 1-D des électrons peuvent se mouvoir seulement vers l'avant ou vers l'arrière. Dans ces conditions,

le changement du mouvement de l'électron de l'avant vers l'arrière provoque la résistance électrique. Mais la rétrodiffusion exige de très fortes collisions. Ainsi les électrons ont peu de possibilités de s'éparpiller. Cette dispersion réduite donne aux nanotubes de carbone leur résistance très basse. Ils peuvent porter haut la densité du courant par rapport à n'importe quel matériel connu [112] et elle peut atteindre des valeurs supérieures à 10^9 A/cm² [111].

Une des utilisations des nanotubes dans le domaine de l'électronique, ils peuvent remplacer les tubes cathodiques classiques et devenir des canons électroniques extrêmement fins utilisés dans les expositions à cause de leur légèreté, maniabilité et leur faible consommation de l'énergie. Dans ces expositions, un groupe de tubes minuscules peut fournir les électrons nécessaires au bombardement d'une cible en phosphore pour produire un Pixel (émission de champ FEDs « *field emissin displays* »), au lieu d'avoir un tube géant dont les électrons sont soumis aux champs électrique et magnétique. Deux nanotubes de diamètres différents sont associés pour jouer le rôle d'une diode, suggérant la possibilité de construire des circuits électroniques d'ordinateurs entièrement en nanotubes. Les nanotubes se sont avérés supraconducteurs à basses températures.

II. 3. 3. 2. Propriétés mécaniques

On s'attend à ce que les nanotubes de carbone aient la rigidité et la force axiale comme un résultat de la liaison sp² carbone-carbone [113]. L'application pratique des nanotubes requiert l'étude de la réponse élastique, du comportement non élastique et de la boucle, le rendement, la force et la rupture. Les applications expérimentales et théoriques ont été réalisées par [114-116]. Le nanotube est une fibre très raide ayant un module de Young égal à 1.4 TPa [120, 121]. Il a une élongation de l'ordre de 20-30% et une résistance à la traction bien au-dessus de 100 GPa. Pour une étude comparative, le module de Young [119] de l'acier haute résistance est environ de 200 GPa et sa résistance à la traction est de 1-2 GPa.

II. 3. 6. 3. Propriétés thermiques

Avant le CNT, le diamant était le meilleur conducteur thermique. Actuellement, les travaux déjà publiés ont montré que les CNT ont une conductivité thermique au moins deux fois celle du diamant [120]. Les CNT ont la propriété unique de sentir le froid au contact, comme le métal, aux extrémités du tube, mais semblable au bois des autres côtés.

La chaleur spécifique, le courant et les systèmes de conductivité de nanotube de carbone sont déterminés principalement par des phonons. Les mesures rapportent la chaleur spécifique linéaire et la conductivité thermique au-dessus de 1 K et ci-dessous T_{room} tandis qu'on observait un comportement de $T^{0.62}$ de la chaleur spécifique au-dessous de 1 K [121-125].

La dépendance linéaire de la température peut être expliquée par la dépendance du vecteur linéaire de la fréquence longitudinale et des phonons acoustiques [126]. Le comportement de la chaleur spécifique en-dessous de 1 K peut être attribué aux phonons acoustiques transversaux dépendant du vecteur k quadratique [127-130]. Les mesures de la puissance thermoélectrique (TEP, FTE) des systèmes de nanotubes fournissent l'information directe sur le type de conducteurs et de mécanismes de conductivité.

II. 4. COMPOSITES DES NANOTUBES DE CARBONE

II. 4. 1. Définition d'un nanocomposite

On peut définir un composite comme un assemblage d'au moins deux matériaux généralement non miscibles. Chacun des matériaux apporte une contribution. Le matériau ainsi obtenu possède des propriétés que les matériaux qui le constituent n'ont pas individuellement. Les éléments formant un matériau se composent de charges ou renforts améliorant la stabilité et les performances. La matrice assurant la cohésion du matériau est généralement un polymère. Lorsque la taille du renfort a une dimension de l'ordre du nanomètre, on parle de nanomatériaux ou de nanocomposites. Cette taille nanométrique apporte bien des avantages par rapport à une taille micrométrique. Elle permet d'améliorer les propriétés mécaniques sans compromettre la ductilité du matériau car la faible taille des particules ne crée pas de concentration de contraintes.

Le terme de nanocomposite est récent mais le concept ne l'est pas puisqu'il existe depuis longtemps. La présence de nanocomposites dans la nature date de l'antiquité. En effet, beaucoup de matériaux sont constitués de blocs élémentaires de nature différente et de taille nanométrique et entrent dans cette classification. Certaines nanostructures issues de la nature sont les os, les toiles d'araignées ainsi que les coquillages. Certains matériaux retrouvés sur des sites archéologiques témoignent que l'idée d'améliorer un matériau en le combinant avec un autre à l'échelle nanométrique n'est pas nouvelle. Certaines colorations de peintures mayas [131] sont dues aux inclusions de nanoparticules métalliques et d'oxyde dans un substrat de silicate amorphe. Le lustre de poteries de la renaissance

italienne [132] est également imputable à la présence de nanoparticules métalliques de cuivre et d'argent de 5 à 100 nm obtenues par un processus de réduction.

Un grand nombre de matériaux composites existe et une classification peut être effectuée selon la nature de la matrice mère ou la nature du renfort incorporé dans la matrice. Nous pouvons distinguer trois grandes familles de composites :

- Les composites à matrices céramiques.
- Les composites à matrices métalliques.
- Les composites à matrices polymères.

Les composites à matrices polymères prendront les volumes les plus importants à l'échelle industrielle du fait de la maîtrise de leur fabrication ainsi que leur faible coût.

Dans les paragraphes suivants, on s'intéressera de manière plus détaillée aux différents types de matériaux composites à base de NTC ainsi qu'à leurs propriétés et leurs applications.

II. 4. 2. Composites de matrice céramique

Plusieurs expériences ont confirmé les évaluations théoriques concernant l'amélioration des propriétés mécaniques des céramiques dans lesquelles on a incorporé des nanotubes de carbone [133]. Les composites massifs de NTC-Fe-Al₂O₃ ont été préparés et pressés à chaud. Les observations prouvent que les paquets des CNT restent présents dans les composites. L'amélioration des caractéristiques physico-chimiques et microstructurales, le changement d'état de la matrice contenant des nanotubes de carbone et les tentatives d'alignement des NTC sont des sujets d'actualité. Les nanocomposites deviennent des matériaux attrayants à cause du rôle positif joué par l'intégration des NTC dans une matrice céramique [134], non seulement pour leurs bonnes propriétés mécaniques mais également pour améliorer la conductivité électrique.

Une famille des composites massifs de NTC-MgAl₂O₄ a été préparée en utilisant plusieurs concentrations (0.23 - 24.5 % en volume de NTC) avec une distribution homogène des nanotubes de carbone monoparoi. Un saut de la conductivité électrique de ces derniers a été constaté. La conductivité électrique est bien adaptée par la loi de graduation de la théorie de percolation jusqu'à 11% en volume de NTC. Les composites des NTC-métal-oxyde [135] ont été extrudés à température élevée. Pour les températures ne dépassant pas 1500°C, une partie des NTC reste intacte non déformé, ni par la température, ni par les forces de cisaillement extrêmes. D'ailleurs, la formation

superplastique est facilitée par les NTC, qui empêchent la croissance des grains de la matrice et agissent en tant qu'agent de lubrification. Les auteurs cités ci-dessus ont montré pour la première fois qu'il est possible d'aligner les NTC dans des nanocomposites en matrice de céramique. Dans le travail [136], les auteurs ont élaboré des composites de NTC-Fe-Al₂O₃ par pressage à chaud où la quantité de NTC a été considérablement augmentée.

II. 4. 3. Composites de matrice métallique :

Des matériaux composites contenant des fibres conventionnelles de carbone dans une matrice métallique, telle que l'aluminium ou le magnésium, sont employés dans un certain nombre d'applications spécifiques [137, 138]. Un tel composite associe une faible densité avec une haute résistance et un important module d'élasticité. Ils deviennent particulièrement attrayants pour l'industrie aérospatiale. Il y a un intérêt croissant pour l'addition des nanotubes de carbone aux matrices métalliques, bien que seulement un nombre restreint d'études thermodynamiques aient été publiées jusqu'ici.

Kuzumaki et autres ont décrit la préparation d'un composite d'aluminium/nanotubes en 1998 [139]. Les résistances à la traction des fils de composites préparés étaient comparables à celle de l'aluminium pur, mais les fils de composite ont maintenu cette force après le recuit prolongé à 600°C, alors que la force de l'aluminium pur diminuait environ de 50% après ce traitement. Le même groupe a préparé des composites nanotube/titane qui ont montré une grande augmentation de la dureté et du module d'élasticité par comparaison avec ceux du titane pur [140].

Dans [141] ont montré que l'introduction de nanotubes de carbone améliore les propriétés thermodynamiques et structurelles du nanocomposite Al/NTC.

Chen et autres ont préparé des pellicules de nanotubes/nickel/phosphore sur des substrats d'acier inoxydable par une méthode de métallisation dans un bain chaud [142]. Les couches ont montré une résistance à l'usure plus élevée et des coefficients de frottement inférieurs à ceux des pellicules des composites SiC/ Ni/P et graphite/Ni/P. Le même groupe a préparé des composites de nanotubes/ cuivre par une technique de métallurgie des poudres et ont prouvé que la présence des nanotubes a encore eu comme conséquence des taux d'usage et des coefficients de frottement améliorés. Ces résultats suggèrent que les composites nanotubes/métal ont un potentiel important dans des applications tribologiques.

II. 4. 4. Composites de matrice polymère

L'idée d'améliorer les propriétés physiques des polymères avec des renforts en nanotubes de carbone fait l'objet de nombreux travaux. L'intérêt porté pour ce type de composite est dû principalement à la maîtrise de leur fabrication à l'échelle industrielle ainsi qu'à leur faible coût. Depuis la découverte des nanotubes de carbone (NTC) en 1991 par Iijima [4] ayant des propriétés uniques telles que physiques [143], y compris mécaniques, thermiques et électriques, beaucoup de chercheurs ont essayé d'élaborer des composites contenant des NTC présentant une ou plusieurs de ces propriétés. Par exemple, en tant que remplisseur conducteur dans les polymères, les CNT sont tout à fait efficaces comparés aux microparticules traditionnelles de charbon noir, principalement en raison de leurs allongements élevés. Le seuil de percolation électrique était récemment rapporté à 0.0025 % en poids de CNT et la conductivité à 2 S/m à 1.0 % poids CNT dans une matrice époxyde [147] (fig. 25).

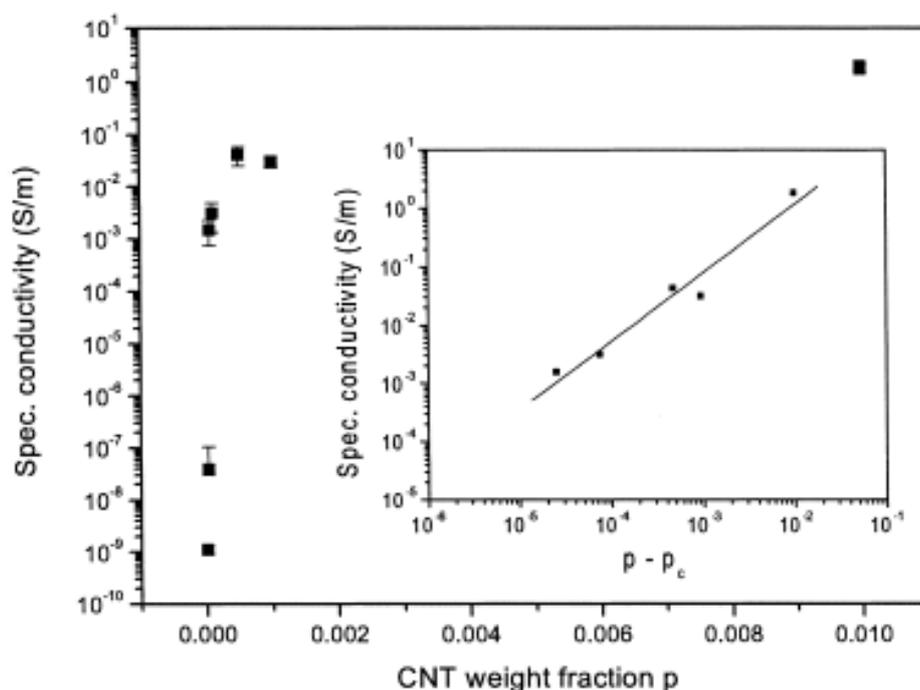


Fig. 25 : Notation de la conductivité spécifique du composite en fonction de la fraction massique p de nanotubes de carbone : L'insertion montre une parcelle de terrain log-log de la conductivité en fonction de $P - P_c$ avec un exposant t de 1.2 [144].

D'une façon similaire, les NTC possèdent une des conductivités thermiques les plus élevées connues [145]. Cet avantage suggère leur utilisation dans les composites pour la gestion thermique. Le NTC peut être considéré comme une fibre de carbone avec des

forces résistantes à la rupture dépassant 200 GPa et des modules élastiques de l'ordre de 1TPa [146]. Ceci, a fait augmenter considérablement (approximativement 500 fois plus par gramme) la section efficace. Cela a stimulé avec beaucoup d'intérêt l'emploi des NTC en tant que phase de renforcement dans les matrices de polymère. Une attention est accordée à l'interaction entre le NTC et la matrice environnante du polymère.

L'influence des nanotubes de carbone (NTC) sur les propriétés électriques et rhéologiques des composites des NTC-polypropylène ont été étudiées. La résistivité volumique de ces derniers diminue [147] lorsque la concentration des CNT augmente. Le seuil de percolation électrique est situé entre 1 et 2 W% CNT. Cela est dû à la formation des chaînes conductrices dans les composites (fig. 26). De même, la viscosité des composites a augmenté avec l'addition des CNTs, ce qui a accompagné l'amélioration des propriétés élastiques du nanomatériau (fig. 27). Ceci a pu être expliqué par l'allongement élevé des NTC. Les nanocomposites contenant plus de 2 W% NTC ont donné des courbes non newtoniennes.

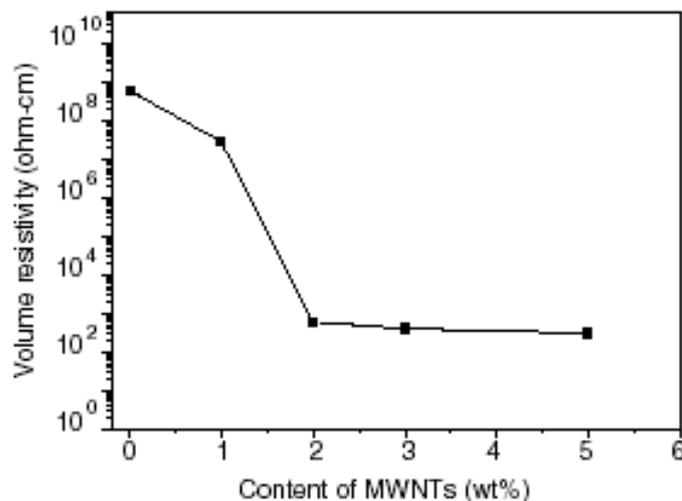


Fig. 26. Résistivité électrique volumique [147] des composites de MWNT/PP en fonction de contenu de nanotubes.

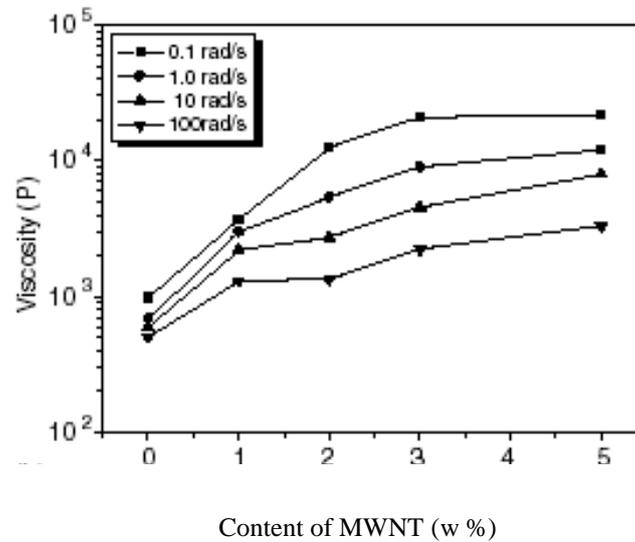


Fig. 27 La viscosité des composites de MWNT/PP mesuré à 170 °C [147].

Emilie et al. [148] ont constaté que le module et la limite d'élasticité ont augmenté avec l'addition de SWNT dans un composite polyamide /SWNT. L'augmentation était beaucoup plus importante que pour les échantillons sous forme de film mais beaucoup moins que ce qui a été prévue pour une fibre du composite renforcé. Ce bas niveau de l'amélioration était probablement dû à une dispersion inefficace et inachevée.

Des améliorations du renfort mécanique peuvent également être réalisées avec une matrice conçue pour favoriser une dispersion uniforme et pour améliorer l'interface de nanotube/matrice afin de maximiser le transfert de charge à travers l'interface.

Dans le système étudié par Pötschke [149], le masterbatch de PC/MWNT (15W %), les mesures électriques ont montré que le seuil de percolation était situé entre 1.0 et 1.5 % MWNT (en poids) (fig. 28).

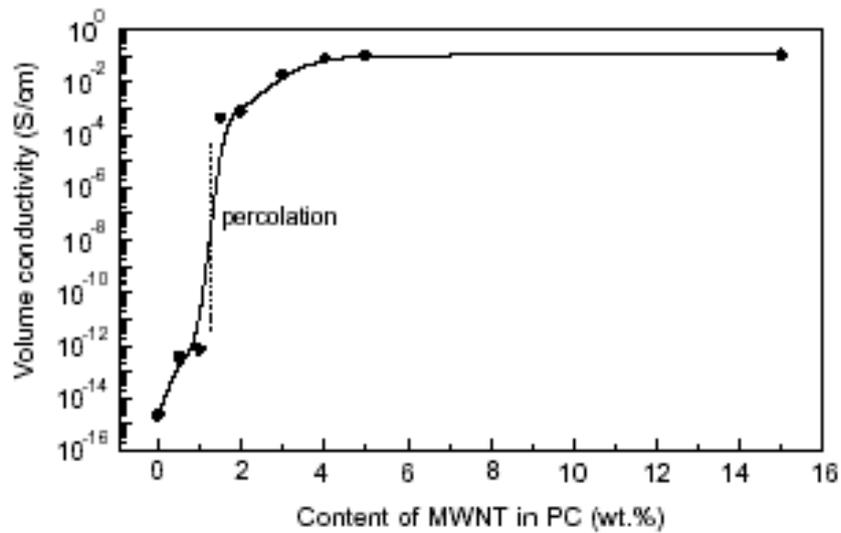


Fig. 28. Conductivité électrique [149] en fonction du contenu de MWNT pour des composites du PC MWNT.

Le copolymère polyacrylamide/nanotubes de carbone [150] (PAM/CNT) a été préparé par polymérisation en utilisant un rayonnement ultraviolet. Le coefficient de frottement a diminué de manière significative lorsqu'on ajoute des CNTs.

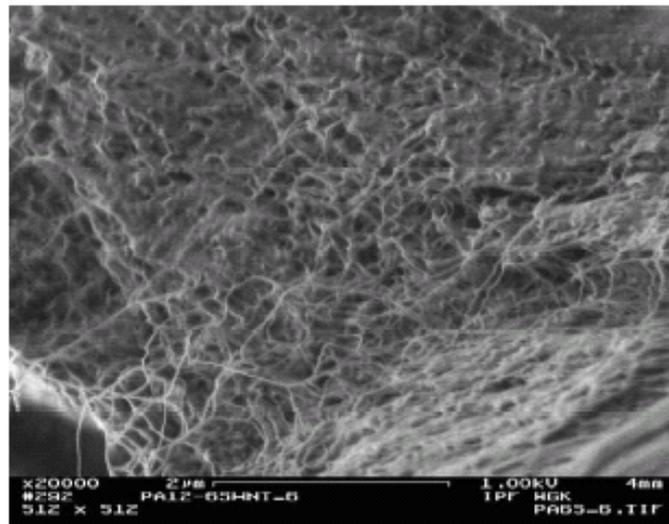


Fig. 29 : Image MEB du composite PA12+6 W% SWNT après l'essai de tension, secteur près de la surface de rupture [151].

Zou et autres [152] ont prouvé que pour la dispersion de MWNT dans une matrice polymère, les propriétés mécaniques améliorées sont obtenues pour une concentration critique en MWNT de 1.0 W%.

Shuying et autres [153] en utilisant l'analyse calorimétrique DSC, l'introduction de SWNT augmente la température de transition vitreuse.

Des améliorations significatives des propriétés mécaniques [154] des nanocomposites d'époxy/SWNT ont été obtenues (fig. 30).

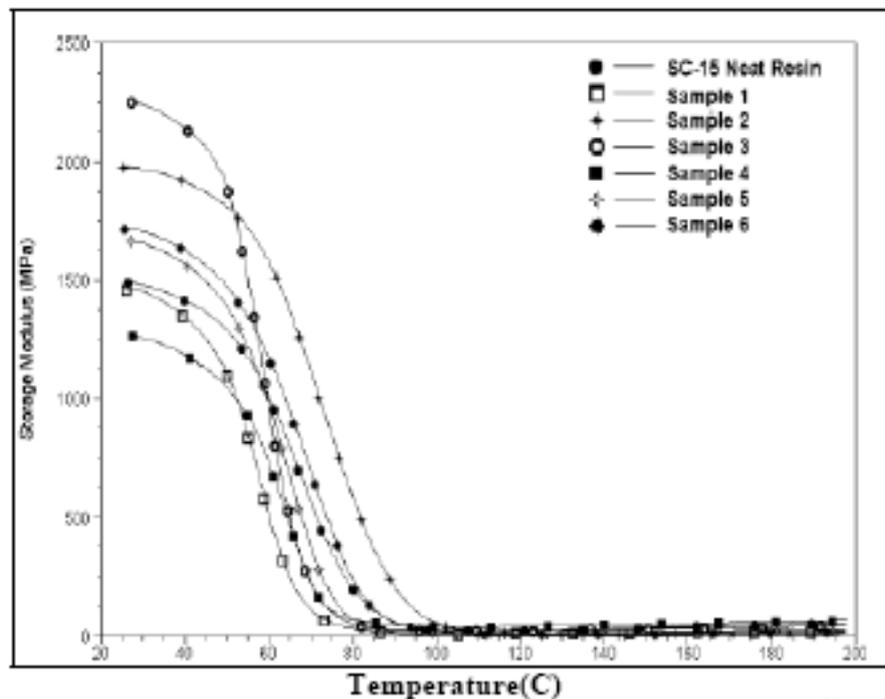


Fig. 30 Module de stockage des nanocomposites [154].

Les améliorations des propriétés mécaniques des nanocomposites contenant des nanotubes de carbone double-paroi [155] (DWCNT) dans une matrice époxyde ont été obtenues. Les auteurs ont pu observer une bonne dispersion de DWCNT et du noir de charbon (CN) dans une résine époxyde.

Les poly (méthacrylate méthylique) (PMMA) nanocomposites [156] contenant des nanofibres de carbone sont devenus plus stables.

Le nanocomposite de polystyrène [157] contenant des nanotubes simple-paroi avec des traitements appropriés ont permis une bonne dispersion des SWNT.

Ces derniers composites de la famille des nanocomposites à matrice polymère feront l'objet de l'étude dans cette thèse.

II. 5. LES COMPOSITES POLYMERE/NTC

II. 5. 1. Introduction

L'incorporation des nanotubes de carbone (NTC) dans une matrice de polymère est une manière très attrayante à combiner les propriétés physiques (mécaniques, électriques...etc) avec les avantages des plastiques. Les nanotubes de carbone sont la troisième forme allotropique de carbone et ont été synthétisés pour la première fois par Iijima en 1991 [158]. Leurs propriétés exceptionnelles dépendent de la perfection structurale et de leur ratio. Deux types des NTC: les nanotubes de carbone monocouches ou monoparois (SWCNTs) se composent d'une feuille simple de graphène enroulée sous la forme de tube cylindrique avec des diamètres s'étendant de 0.7 à 2nm et ont des longueurs de micromètres tandis que les nanotubes de carbone multiparois ou multicouches (MWCNTs), se composent d'ensembles de SWCNTs concentriques ayant de plus grands diamètres [159-162]. Les propriétés uniques des NTC individuels les rendent indispensables dans un certain nombre d'applications [163-166]. Plusieurs méthodes ont été utilisées pour élaborer des nanocomposites polymère/NTC ayant la bonne dispersion et le bon transfert de charge [157-169].

La dispersion relativement uniforme de NTC peut être réalisée dans les polymères polaires tels que le nylon, le polycarbonate et le polyimide à cause de l'interaction forte entre la partie polaire des chaînes de polymère et la surface des NTC [170-173]. Ils ont constaté la bonne dispersion de MWNTs dans le polystyrène PS et la formation d'une structure semblable à un réseau dû aux interactions des empilements π avec les groupes aromatiques des chaînes de PS [174]. Cependant, il est difficile de disperser les NTC dans une matrice non polaire de polymère comme des polyoléfines. Pour bénéficier des avantages des NTC, on doit maximiser l'interaction entre les nanotubes et le polymère. Malheureusement la technique dissolvante n'aide pas beaucoup pour réaliser ces objectifs et, en conséquence, un nanocomposite ayant des propriétés inférieures aux espérances théoriques obtenues. Par exemple, les propriétés mécaniques du polyéthylène (PE) renforcées par des nanotubes de carbone ne sont pas améliorées de manière significative [175-177]. Une stratégie pour augmenter la compatibilité entre les nanotubes et les polyoléfines consiste en un fonctionnement des parois latérales des NTC [175-187].

II. 5. 2. Méthodes de synthèse des composites de polymère/nanotubes de carbone :

Plusieurs méthodes de transformation disponibles pour fabriquer des composés de polymère/NTC sont basées sur les thermoplastiques ou les matrices thermodurcissables (fig. 31) [188-190].

II. 5. 2. 1. Mélange de solution

La méthode la plus courante pour préparer des composés de polymère/nanotubes est le mélange des nanotubes et le polymère dans un dissolvant approprié avant d'évaporer le dissolvant pour former un film (fig. 31a). Un des avantages de cette méthode, l'agitation de la poudre de nanotubes dans un dissolvant facilite leur dispersion. Presque toutes les méthodes de transformation de solution sont basées sur:

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

Généralement l'agitation est provoquée par un champ magnétique, le mélange de cisaillement, le reflux ou l'ultrasonication. La sonication peut être sous deux formes, sonication douce dans un bain ou sonication de haute puissance [191]. Par cette méthode, des concentrations allant jusqu'à 50wt% et des dispersions relativement bonnes ont été réalisés. Un certain nombre de papiers ont discuté la dispersion des nanotubes dans les solutions de polymère [192-194]. Ceci peut avoir comme conséquence une bonne dispersion même lorsque les nanotubes ne peuvent pas être dispersés dans le dissolvant ordonné. Coleman et autres [192] ont obtenu une bonne dispersion stable indéfiniment des MWCNT dans des solutions d'alcool polyvinylique.

Cadek et autres [194] ont prouvé que ce procédé pourrait également être appliqué aux MWCNT obtenus par la méthode de l'arc électrique, aux nanotubes à double paroi (DWNTs) et la conversion à haute pression de CO (HiPCO) SWCNTs. Ils ont également prouvé que ce procédé pourrait être employé pour épurer par sédimentation sélective lors de la production du composite.

II. 5. 2. 2. Mélange de fonte

C'est une technique valable pour la dispersion et la formation de composé de nanotube. Elle est peu convenable pour les nombreux types de polymères qui sont insolubles.

Le procédé de fonte est une méthode alternative commune, qui est particulièrement utile pour le traitement des polymères thermoplastiques (fig. 31-b). Cette gamme de techniques se sert du fait que les polymères thermoplastiques se ramollissent au chauffage. L'avantage de cette technique est sa simplicité et sa compatibilité avec des techniques industrielles standard [195, 196]. Tous les additifs, tels que des nanotubes de carbone peuvent être introduit dans la fonte par le mélange de cisaillement.

À hautes températures, les forces de cisaillement dans le fluide de polymère peuvent casser les paquets de nanotubes de carbone en affectant les propriétés de fonte telle que la viscosité, ayant pour résultat inattendu la dégradation de polymère [197]. Andrews et collègues [198] ont prouvé que les polymères commerciaux comme le polystyrène, le polypropylène et l'acrylonitrile-butadiène-styrène ont pu donner la fonte contenant des MWCNT obtenus par CVD pour former des composés. L'exemple de l'utilisation des techniques combinées a été démontré par Tang et autres [199].

II. 5. 2.3. Polymérisation in situ

Cette stratégie de fabrication commence par disperser des nanotubes de carbone en monomères de vinyle suivis d'une polymérisation des monomères (fig. 31-c). La polymérisation radicale in situ était appliquée pour la synthèse des composés PMMA Jia et autres [200].

Dubois et autres [201] ont appliqué la polymérisation in situ aux monomères d'oléfine. Les nanocomposites époxydes ont été obtenus par les méthodes de polymérisation in situ [292, 203], où les nanotubes sont d'abord dispersés dans la résine suivie d'un traitement de durcissement. Zhu et al [204] ont préparé les nanocomposites époxydes SWCNTs carboxylés pour produire un composé avec le module de tension amélioré (E est 30% plus haut avec 1 % poids SWCNT).

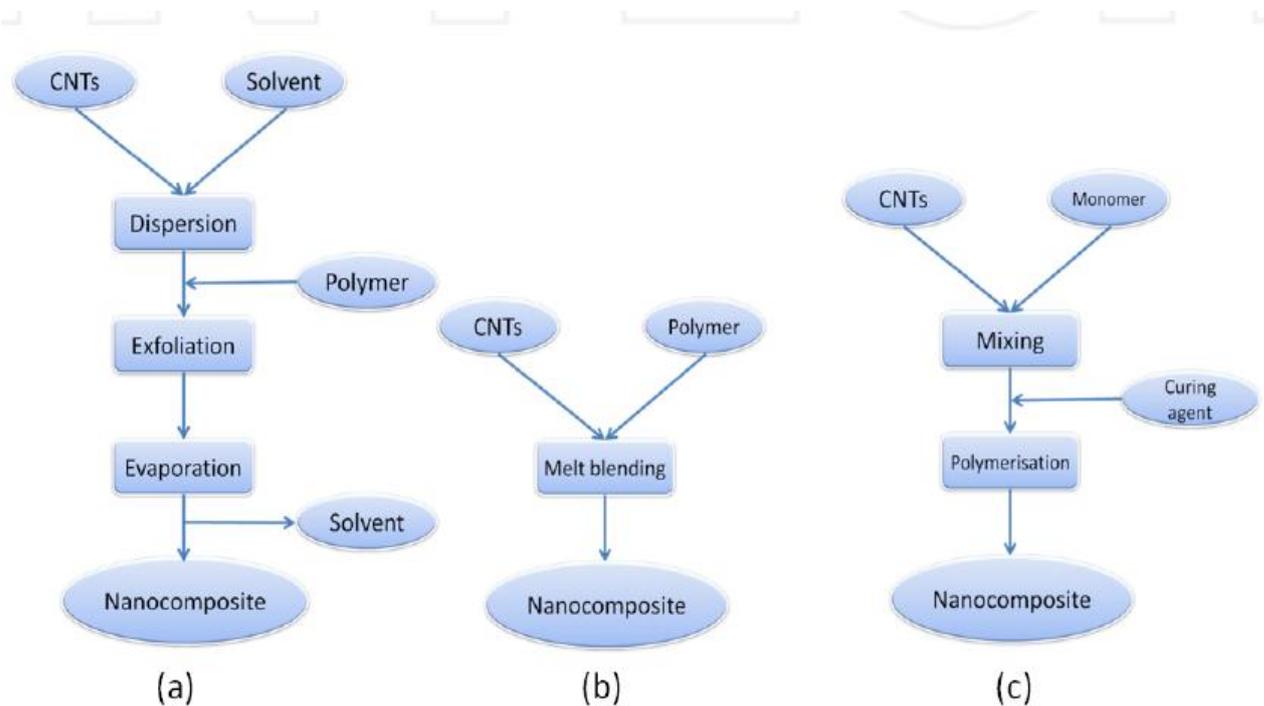


Fig. 31. Représentation schématique des différentes étapes du traitement de polymère/CNTs : (a) mélange de solution; (b) mélange de fonte; (c) polymérisation in situ.

II. 5. 2. 4. Méthodes novatrices

Une méthode innovatrice de fabrication de latex [205, 206] pour préparer des composites polymère/nanotubes a été employée. Cette méthode prometteuse peut être appliquée aux polymères qui peuvent être synthétisés par polymérisation d'émulsion [207]. En conclusion, pour obtenir des composites de polymère/nanotubes avec des chargements très élevés de nanotubes, Vigolo et autres [208] ont développé une méthode de rotation pour produire les fibres composées comportant une matière prédominante de nanotubes. Cette méthode disperse les SWNT en utilisant une solution d'agent tensio-actif, coagule les nanotubes dans une maille par le filage dans une solution liquide aqueuse poly (vinyle d'alcool) et convertir la maille dans une fibre pleine par un procédé d'aspiration lent. En outre, Mamedov et autres [209] ont développé une méthode de fabrication basée sur la mise en couches séquentielles de nanotubes chimiquement modifiés et les polyélectrolytes pour réduire la séparation de phase et les composés contenant des SWCNT dont le pourcentage dépasse 50 % en poids.

II. 5. 3. Modifications de surface des nanotubes de carbone avec les polymères

Les nanotubes de carbone sont considérés comme les matériaux idéaux pour renforcer les fibres à cause de leurs propriétés mécaniques exceptionnelles. Par

conséquent, les composés de polymère/nanotubes ont des applications potentielles dans la science aérospatiale où les matériaux robustes légers sont nécessaires [210]. On identifie largement que la fabrication des composites de polymère/nanotubes à haute performance dépend du transfert efficace de charge à partir de la matrice aux nanotubes. Le transfert de charge exige la dispersion homogène et une liaison interfaciale forte entre les deux composants [211].

Une dispersion des paquets de CNT s'appelle la « macrodispersion » tandis qu'une dispersion de différents CNT soient non-agglomérés [212,213]. Dans beaucoup d'applications, il est nécessaire de travailler sur la nature chimique des interfaces des nanotubes afin de tirer profit de leurs propriétés uniques.

II. 5. 4. Transfert des propriétés uniques des NTC à une matrice de polymère

Indépendamment de la méthode de préparation, il y a deux thèmes critiques fondamentaux liés à la translation ou à la transformation des propriétés uniques des nanotubes de carbone à une matrice de polymère. Premièrement, les nanotubes doivent être uniformément distribués et dispersés dans toute la matrice du polymère, deuxièmement, il doit y avoir une interaction entre le polymère et les nanotubes. Par exemple, n'importe quelle charge appliquée à la matrice de polymère devrait être transféré au nanotube [214]. Trois approches générales ont été adoptées pour modifier la surface de NTC et favoriser des interactions interfaciales; chimiques, électrochimiques et un traitement au plasma. Par exemple, Castaño et autres [215] ont placé différents groupes organiques sur les MWNT par une oxydation. Haiber et autres [216] ont modifié la surface de NTC par un traitement à basse pression de plasma d'oxygène. La spectroscopie de photoélectron de rayon X (XPS) a détecté l'hydroxyde, le carbonyle et la fonctionnalité carboxylique sur les couches extérieures du NTC.

II. 5. 5. Plusieurs défis à surmonter

Il y a plusieurs défis à surmonter lors du traitement des composites polymère/NTC. Si les paquets des SWNTs ou les agrégats de MWCNTs ont tendance à s'agglomérer, il est difficile de les séparer pendant le mélange. Tandis que les mélangeurs ultrasoniques de puissance élevée [217], les agents tensio-actifs, le mélange en solution [218] et la polymérisation in situ tous ont été employés pour produire des composites de polymère/nanotubes de carbone. Ces techniques ont beaucoup de limitations.

Quelques améliorations de rigidité des nanocomposites de HDPE/MWNT, qui ont été préparés par un procédé d'extrusion, ont été rapportées [219]. Andrews et autres [220] dans le cas de pauvre mélange, ils ont constaté une augmentation modeste du module élastique et une diminution de la résistance à la traction pour le polypropylène, le polystyrène et les composites d'acrylonitrile/butadiène /styrene/MWCNT. Les CNT ont été introduit pour changer la cinétique de cristallisation des polymères semi-cristallins [221, 222]. Plus récemment, Shaffer et autres [223] ont préparé un composite polyamide-12 mélangé avec des MWNTs et des fibres de carbone dans un mixeur pour produire des fibres nanocomposites. Ils ont montré que la qualité cristalline intrinsèque du nanocomposite et l'orientation des NTC sont des facteurs importants qui commandent les possibilités de renfort en NTC. Les composites de Nylon-6 renforcé par les NTC ont donné un module de tension et de force améliorés de 120% par rapport au Nylon 6 vierge Zhang et autres [224]. Pötschke et autres, ont étudié les propriétés de la morphologie [225], électriques [226] et rhéologiques [33] du polycarbonate (PC). Pour un mélange de PC/PE avec une addition de 0.41 vol % MWNT, la résistivité volumique a été réduite de $10^7 \Omega$ cm.

II. 5. 6. État de dispersion des NTC dans les composites de polymère/NTC

Les questions de l'agglomération/agrégation de NTC dans la matrice de polymère existent dans la plupart des cas indépendamment de la méthode de préparation du composite. À cet égard, il doit être précisé que le mélange de fonte soit la méthode préférée de la préparation des composites de polymère/NTC. La tendance à former les agrégats peut être réduite au minimum par application appropriée du cisaillement pendant le mélange de fonte (méthode mécanique). Dans ce contexte, deux manières d'incorporer les NTC dans des matrices de polymère ont été rapportées. Dans le premier cas, les NTC sont directement introduits dans la matrice de polymère [227,228], tandis que dans l'autre cas, les séries principales sont commercialement disponibles [229].

Les composites de Polyéthylène (PE) /SWNTs, polycarbonate (PC)/MWNTs [229], Polyamide6 (PA6) /MWNTs [230], Polyamide12 (PA12)/SWNTs [231], PA/SWNT, PMMA/SWNT [231-237] et beaucoup plus sont les quelques exemples où la technique de mélange de fonte a été utilisée. Bhattacharyya et autres [228] ont rapporté la présence d'agrégat de SWNTs dans les composites du polypropylène (pp) /SWNTs contenant 0.8 % poids SWNTs observée par la microscopie optique. Sur la figure 32, les taches noires indiquent les agrégats de SWNTs dans des composites de PP/SWNTs.

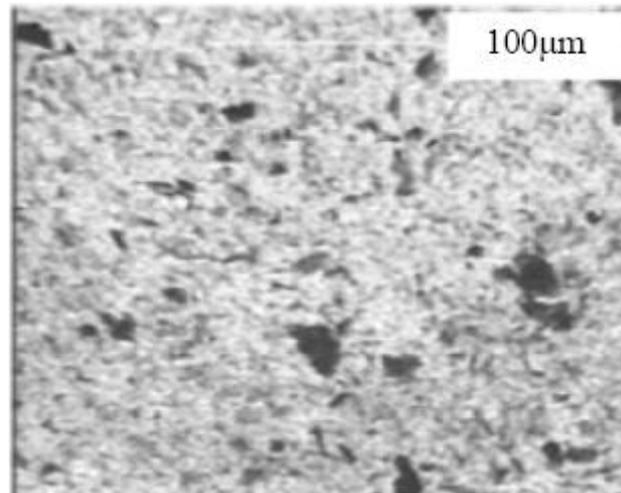


Fig. 32. Micrographie optique (sans croix-polars) du composé de polypropylène/SWNT contenant 0.8 % poids SWNT [228].

Plusieurs méthodes ont été employées pour modifier les surfaces des NTC chimiquement. Une approche est d'attacher les groupes chimiques. Malheureusement, cette stratégie crée des défauts dans le réseau des NTC, qui peut abaisser la conductivité électrique et thermique des NTC et compromettre leurs propriétés mécaniques.

Ces méthodes de modification de surface sont plus douces que l'approche covalente et causent habituellement peu d'interruption à la structure ou à la conductivité des NTC. L'idée de la modification chimique de NTC est d'augmenter l'adhérence interfaciale des composites de polymère/NTC et finalement le renforcement d'autres propriétés mécaniques des composites. Cela signifie que les surfaces des NTC doivent être modifiées avant d'être mélangés avec les polymères. Mais les structures presque parfaites des NTC rendent le processus plus provocant, car il n'y a aucun défaut sur lequel peut s'ancrer un groupe et les nanotubes sont chimiquement inertes [107].

Ajayan et autres [237] ont présenté trois méthodes pour la modification des NTC suivant les indications de la figure 33 ; a) des molécules aromatiques peuvent être apposées au NTC par certaines interactions non-covalentes (connues sous le nom d'interactions π - π) ; b) des interactions non-covalentes (interactions π - π , forces de van der Waals ; c) Les groupes chimiques peuvent être covalent-attachés aux NTC. En outre, Bose et autres [238] ont modifié les MWNTs à l'aide de divers modificateurs comme le procédé chimique de modification.

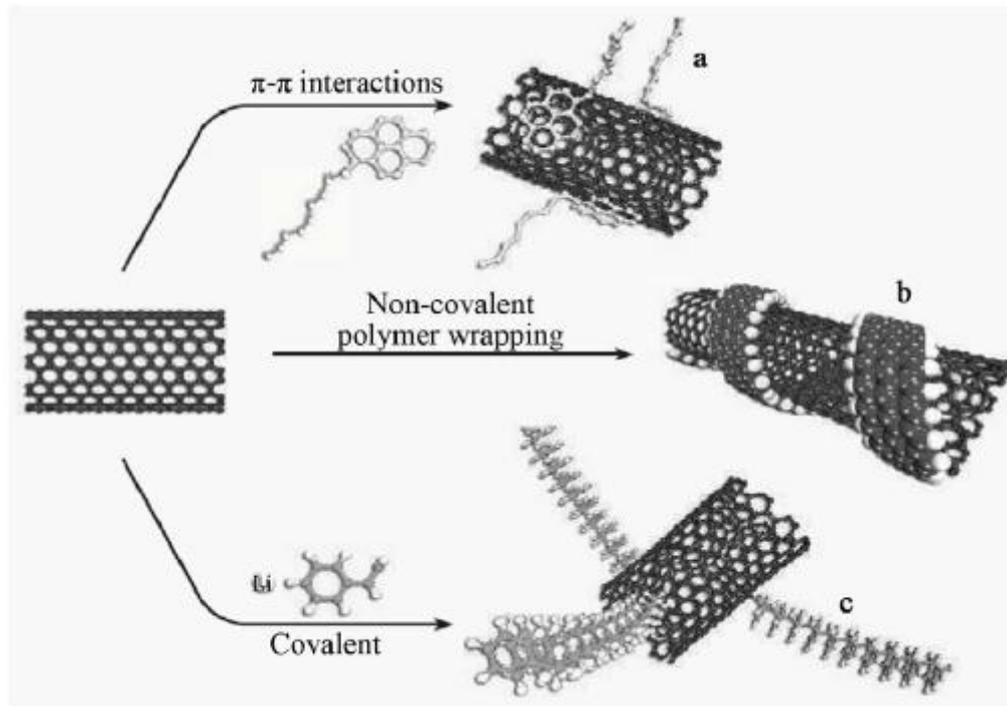


Fig. 33. Modification chimique des nanotubes de carbone [238].

Ils ont constaté que le Triphylle Bromide phosphorique d'Octadecyl (OTPB) MWNTs modifié indique une dispersion homogène et une suspension stable des MWNTs. La comparaison des modificateurs, le sel de sodium de l'acide 6 amino-hexanoïque (*Sodium salt of 6 amino hexanoic acid*) (Na-AHA) et la solution des MWNTs modifiés, semble noir par rapport aux autres modificateurs. Ils ont constaté que les images de microscopie électronique de transmission (MET) indiquent qu'une exfoliation substantielle des NTC dans le cas des MWNT modifié par OTPB par rapport aux autres modificateurs (fig. 34).

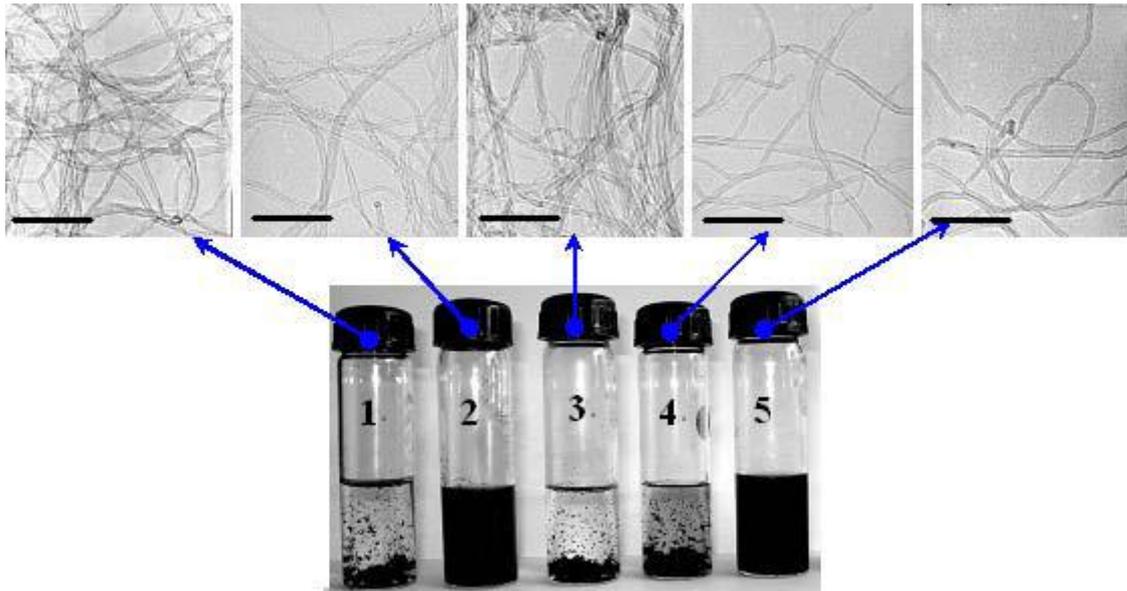


Fig. 34. Dispersion de (1 : 1) modificateur/mélange de MWNTs dans l'eau désionisée après la sonication : (1) MWNTs pur ; (2) MWNTs modifié par Na-AHA ; (3) MWNTs modifié par BTPC ; (4) MWNTs modifié par DTPB ; (5) MWNTs modifié par OTPB. L'encart montre des images de TEM du mélange respectif de dispersant de MWNTs/; barre de balance : 100 nanomètre [231].

En outre, pendant les processus de fabrication des nanocomposites, il n'y a aucune évidence de ségrégation des NTC dans l'échantillon et aucun alignement préféré des NTC. La figure 35 montre les micrographies de TEM des composites de polycarbonate (PC)/MWNTs [236]. Liu et autres [231] ont montré une dispersion homogène des MWNTs pour un (1 % poids) dans des composites de polyamide6 (PA6)/MWNTs. Il est rapporté que la dispersion aléatoire de NTC individuel est observée sur la figure 36, sans alignement ou orientation préférée après le mélange dans la matrice PA6 et sans l'évidence de l'agrégation des NTC. Ils ont également observé que la plupart des NTC restent incurvés dans les composites, indiquant la flexibilité extrême des NTC.

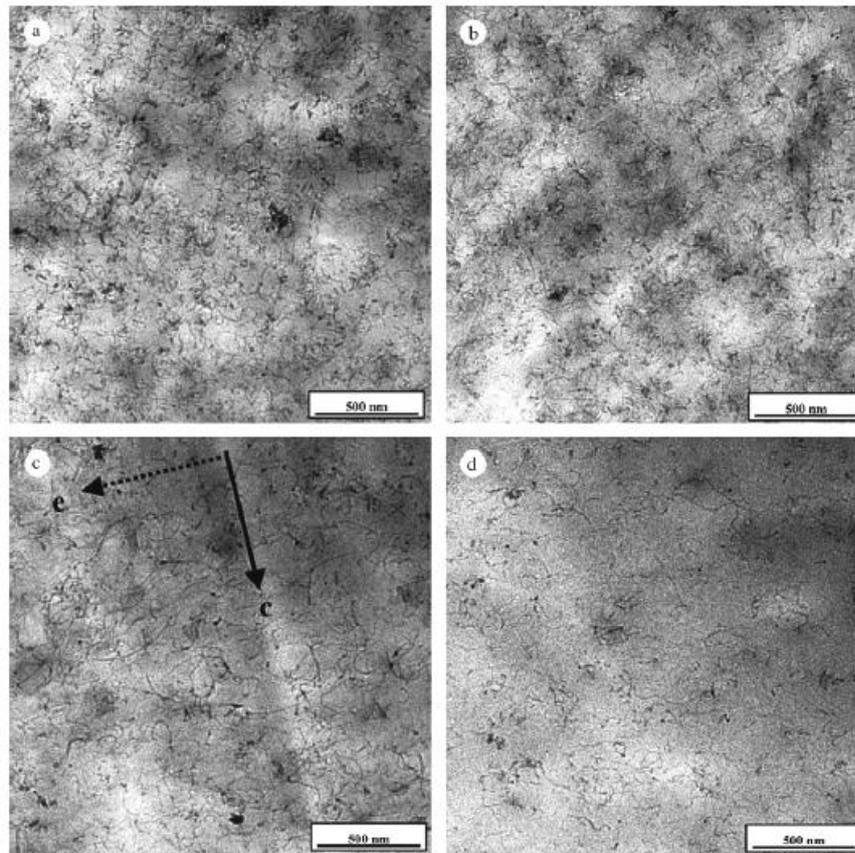


Fig. 35. Micrographes de MET des composites de PC/MWNTs (a) 5 % poids de MWNTs coupé perpendiculairement à l'extrusion (b) - (d) a coupé le long de la direction d'extrusion [236].

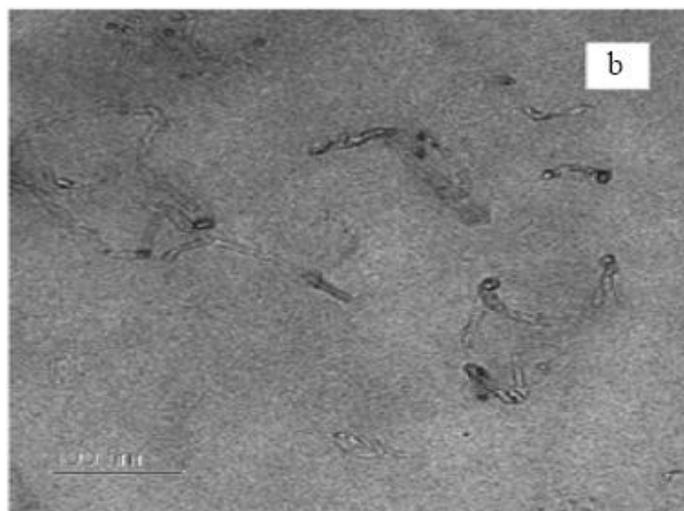


Fig. 36. Images de MET montrant la dispersion des NTC de la section ultra mince du nanocomposite PA6 contenant 1 % poids MWNT à un rapport optique plus élevé [231].

Indépendamment des méthodes directes (la microscopie électronique de transmission MET, la microscopie électronique à balayage MEB et la microscopie à force atomique MFA), des chercheurs ont utilisé des méthodes indirectes pour étudier l'état de

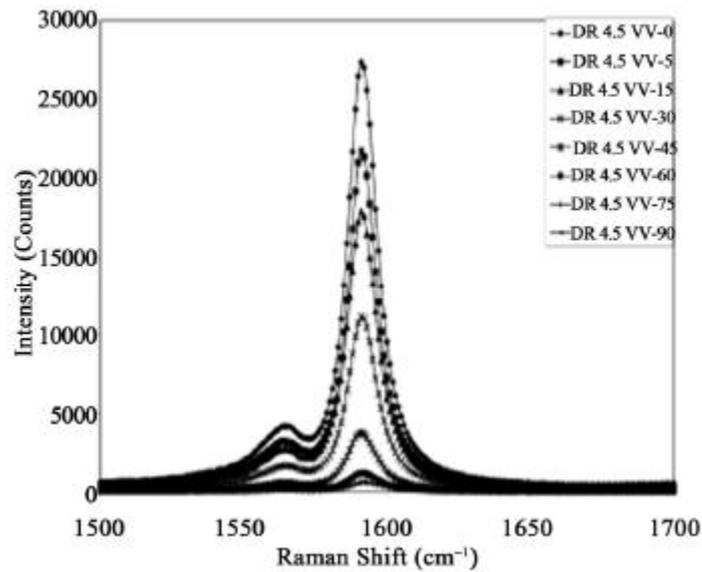
dispersion des NTC dans la matrice de polymère. Une de ces méthodes indirectes employées pour comparer l'état de dispersion des NTC pour une concentration donnée est la mesure de la conductivité électrique [243]. Sandler et al. [244] ont développé un procédé pour disperser des NTC dans une résine époxyde. Ces composites époxydes/CNTs ont montré une ductilité autour de 10^{-2} S/m avec une teneur inférieure à 0.1 vol.%.

L'observation microscopique directe de la dispersion des NTC dans les composites est difficile. Elle est due aux différences extrêmes entre les dimensions radiales et axiales des NTC. La microscopie optique (MO) évalue seulement les agglomérés très important de NTC et incapable d'analyser la dispersion à l'échelle submicronique. Les méthodes d'observation en surface, telles que la microscopie électronique à balayage (MEB) et la microscopie à force atomique (MFA) montrent une section transversale de l'arrangement tridimensionnel des NTC presque unidimensionnel. Ces problèmes rendent difficile les observations des NTC entiers ou distinguer les différents NTC.

Kumar et autres [230] ont observé la ségrégation dans les composites de PP/nanofibre. La figure 6 montre la dispersion des NTC dans la matrice de polymère. Le tétrahydrofurane (THF) est choisi comme dissolvant.

Safadi et autres [245] ont employé l'énergie ultrasonique pour obtenir une dispersion uniforme des MWNTs dans la matrice de polystyrène. Sandler et autres [244] ont également étudié des nanofibres de carbone dans le poly (ether ether ketone) PEEK/composites. Ils ont constaté que l'alignement des nanofibres de carbone était suivant la direction du flux pendant l'élaboration.

Bhattacharyya et autres [231] ont étudié l'orientation des SWNTs dans la matrice de polypropylène (pp) par la diffraction des rayons X (DRX) et l'analyse spectroscopique Raman. Ils ont constaté que l'orientation des SWNTs était élevée dans les fibres composées PP/SWNTs que les PP purs. Ils ont montré (fig.37) que les spectres tangentiels Raman des fibres de PP/SWNTs sont dans le rapport 4.5. Ils ont conclu que l'intensité Raman a une tendance monotone décroissante avec l'augmentation de l'angle entre l'axe de fibre et la direction de la polarisation.



La figure 37. Spectres tangentiels de Raman de mode de fibre composée de PP/SWNTs (rapport d'aspiration = 4.5) au-dessous de la configuration VV. De haut en bas, l'angle entre l'axe de fibre et la direction de polarisation est de 0, 5, 15, 30, 45, 60, 75 et 90 degrés [228].

II. 5. 7. Propriétés des composites de polymère/NTC

Le comportement mécanique des composites de polymère/NTC sont fortement liés à la contribution de chaque composant. La morphologie de la phase se développe pendant le mélange des NTC et du polymère ainsi que l'adhérence interfaciale entre les phases. L'élongation à la coupure, et la dureté sont les outils importants pour surveiller l'adhérence entre les phases (NTC/polymères) tandis que la résistance à la traction est affectée par la morphologie de la phase, la taille du domaine et l'homogénéité de taille, etc.

Cependant, les nanocomposites polymère/NTC changent les propriétés de performance (résistance à la traction, module de tension, la dureté, etc.). On a également observé des résultats prometteurs des composites PA12/SWNTs de Bhattacharyya et autres (fig. 38) [246].

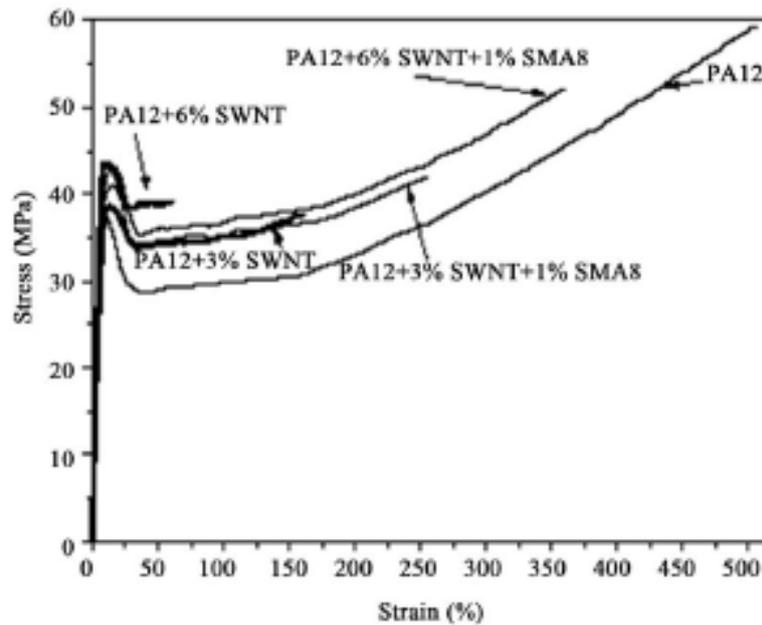
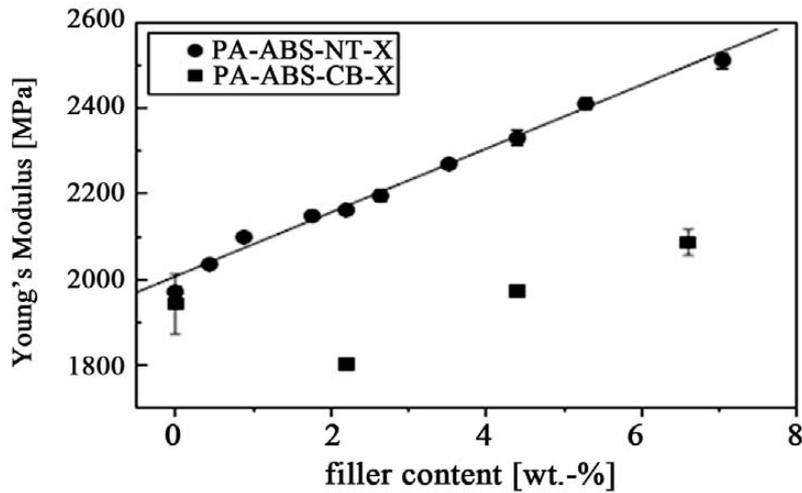


Fig. 38. La courbe représentative de contrainte-tension des composites de PA12/SWNTs et de SMA8 [246].

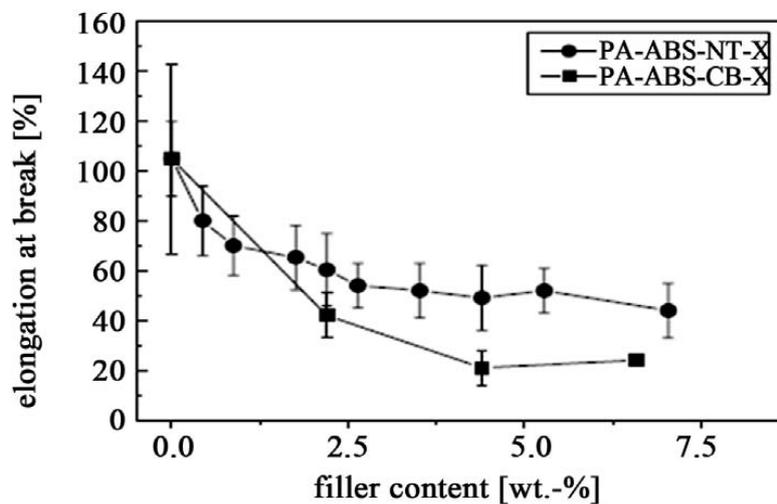
Jogi [247] a préparé le nanomatériau polymère/MWNTs par ultrasons dans l'anhydride maléique de styrène (SMA). Ils ont constaté que le polymère/MWNTs (particulièrement avec SMA) est bien dispersé dans la matrice de PA6 et une amélioration du module de stockage.

Meincke et autres [248] ont analysé des composés de polyamide6 (PA6)/NTC. Les essais de traction des composites montrent une croissance significative de 27% du module de Young. Cependant, l'élongation de ces matériaux diminue dramatiquement en raison d'une fragilisation du polyamide6. Des mélanges de PA6 avec du styrène de butadiène d'acrylonitrile (ABS) ont été préparés par l'extrusion. Les NTC introduit dans les mélanges ont améliorés les propriétés mécaniques obtenues lors des essais de traction. Ils ont également constaté que l'élongation à la coupure, comme indicateur de la dureté des matériaux, diminue nettement en présence de NTC ou de noir de carbone. (Fig. 39).

L'incorporation des NTC dans une matrice polymère améliore les propriétés mécaniques des matériaux des nanocomposites. Cependant, divers paramètres sont requis pour optimiser le comportement souhaitable des matériaux. Les paramètres peuvent être le type des CNTs (SWNTs et MWNTs), le diamètre du NTC, la chiralité du NTC et l'approche de préparation du composite et/ou des paramètres de machine.



(a)



(b)

Fig. 39. Module de Young (a) et élongation à la coupure (b) des échantillons de PA6/ABS/NTC-x [248].

II. 5. 8. Cristallisation des composites de polymère/NTC

Il est rapporté que les NTC agissent en tant qu'agent de nucléation hétérogène et influencent le taux de cristallisation et la température de cristallisation de la matrice semi-cristalline du polymère.

Khare et autres [249] ont étudié le comportement de cristallisation du mélange de polypropylène (pp)/mélange ABS en présence de MWNTs. Les figures 40 et 41 représentent les exothermes de cristallisation de PP (1W% MWNTs)/mélange ABS

montrent une légère augmentation de la température de cristallisation (T_c). Cependant, ils ont trouvé une croissance significative de T_c dans le cas du mélange PP anhydride maléique greffé (Pp-g-MA). Ils ont trouvé la bonne dispersion de MWNTs menant à un nombre plus élevé des sites de nucléation hétérogènes disponibles pour la cristallisation de PP dans le mélange contenant les composants polaires Pp-g-MA.

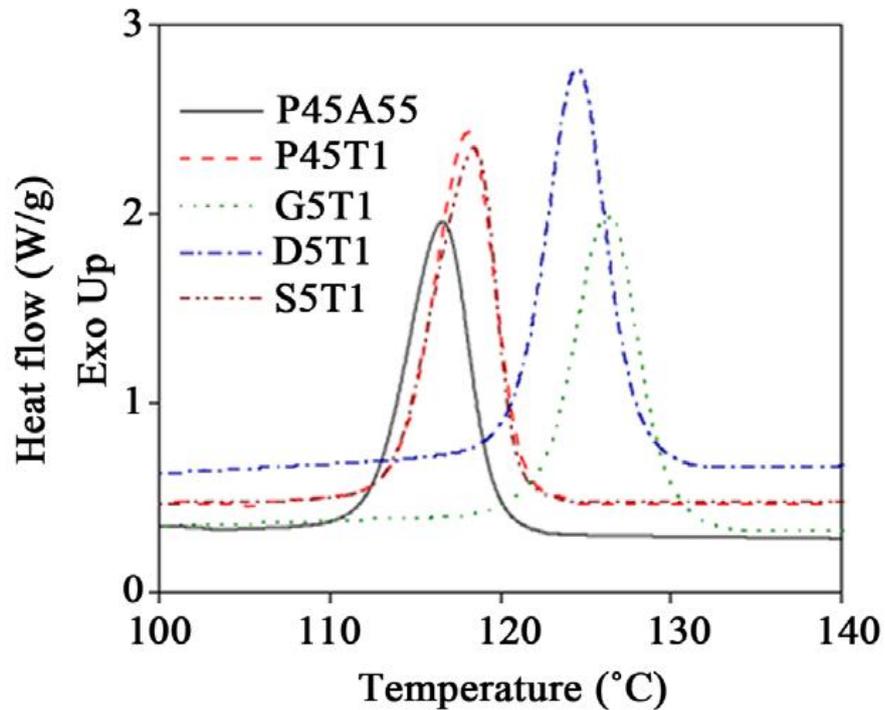
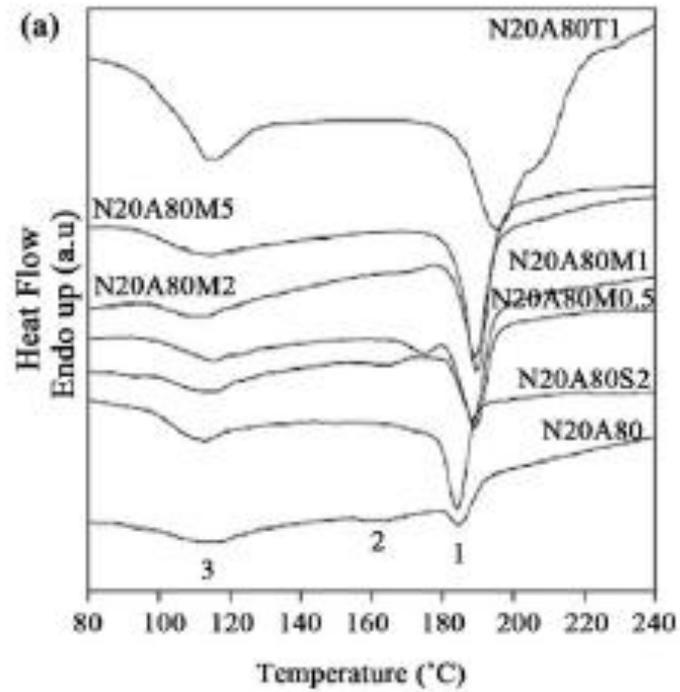
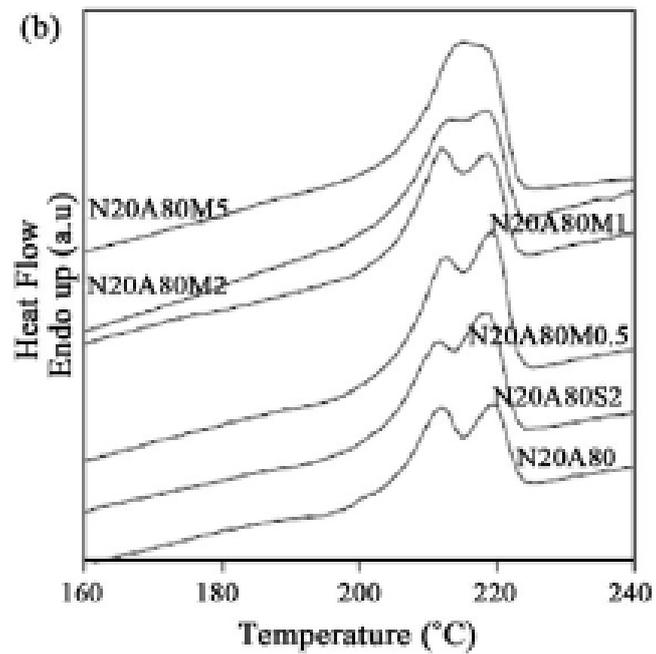


Fig. 40. DSC des transformations exothermiques de cristallisation pour les mélanges 45/55 (Wt/Wt) PP/ABS avec différentes additions et directions des MWNTs



(a)



(b)

Fig. 41. DSC : (a) refroidissement (b) chauffage. Balayage des mélanges de PA6/ABS avec et sans SMA MWNTs modifiés [243].

Bose et autres [243] ont étudié la cristallisation fractionnée dans un mélange 20/80 PA6/ABS avec ou sans SMA et les composites modifiés par SMA. Ils ont observé que le contenu de SMA et de MWNTs influencent crucialement la cristallisation. Il conclut également que les MWNTs agissent en tant que centre d'hétérogénéité (nucléation) qui se manifeste par une augmentation de la température de cristallisation.

Manchando et autres [250] ont rapporté une croissance significative dans la température de transition vitreuse (T_g) des composites de caoutchouc naturel incorporant des SWNTs qui se sont avérés des accélérateurs de la réaction de vulcanisation.

III. LA PARTIE EXPERIMENTALE :

Plusieurs publications concernant les propriétés électriques, électroniques et mécaniques des polymères contenant des nanotubes de carbone ont été et font l'objet d'intenses travaux de recherche de par le monde. Nous avons constaté un manque de données caractérisant le comportement thermodynamique et surtout une absence de travaux concernant l'étude dilatométrique des nanocomposites contenant des NTC.

Nous nous sommes intéressés au polymère appelé « polyéthylène ». Dans ce matériau, nous avons introduit différentes concentrations en nanotubes de carbone multiparois. Ce nanocomposite présente une perspective intéressante dans le domaine de sciences des matériaux. Il peut remplacer des matériaux métalliques lourds et coûteux. Son abondance et sa présence en Algérie (dérivé du pétrole) nous incite à prendre en considération cet avantage.

Dans le présent travail, nous avons étudié les grandeurs thermodynamiques (la calorimétrie et la dilatométrie) et structurales (Raman, Infrarouge et microdureté) du polyéthylène contenant plusieurs concentrations en NTC.

- Nous avons utilisé le polyéthylène haute densité (HDPE) comme matrice mère.
- Nous avons introduit trois différentes concentrations en nanotubes de carbone multiparois (NTCMP). Les échantillons préparés contiennent 0, 0.5, 1 et 2.5% NTCMP.
- Les nanotubes ont été préparés par le procédé CVD dans un réacteur rotatif. Al_2O_3 - MoO_3 - Fe_2O_3 ont été utilisés comme catalyseur [251].

Pour mesurer le coefficient de dilatation thermique nous avons prélevé deux échantillons l'un selon la direction radiale et l'autre suivant la direction longitudinale. Le dilatomètre utilisé est du type Netzsch 402C.

La vitesse de chauffage est de $10^\circ\text{C}/\text{mn}$. Les coefficients de dilatation thermique ont été mesurés dans l'intervalle de température $25-110^\circ\text{C}$ avec une précision égale à $10^{-7}^\circ\text{C}^{-1}$.

- Nous avons utilisé plusieurs autres techniques complémentaires :

*** La calorimétrie différentielle à balayage :**

Elle a été faite en utilisant un calorimètre Netzsch STA 449 F3 Jupiter.

L'analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC) permet de mesurer les absorptions et les dégagements de quantité de chaleur qui ont lieu dans un échantillon. Ces variations de quantité de chaleur sont représentatives des modifications microstructurales.

Le calorimètre différentiel est de marque Netzsch STA 449 F3 Jupiter équipé d'un processeur (fig. 42), d'une cellule de mesure et d'un traceur qui permet de suivre les séquences de précipitations et de déterminer les températures de transitions de phases.



Fig. 42: L'appareil d'analyse calorimétrique différentielle Netzsch STA 449 F3 Jupiter.

– Principe de la méthode :

La méthode calorimétrique différentielle (DSC) est une technique précise et est utilisée pour l'étude des transformations des phases à l'état solide, la détermination des

énergies d'activation et les fractions volumiques des phases qui sont proportionnelles au changement d'enthalpie. Ces dernières sont données par la mesure de l'aire de chaque pic. Toutefois, ces aires dépendent de la ligne de base de la courbe de DSC où il n'est pas facile de la tracer à partir de l'apparition de deux types de pics l'un endothermique lié aux processus de dissolution et l'autre exothermique lié aux processus de précipitation de ces dernières.

*** La spectroscopie Raman :**

La spectroscopie Raman nous renseigne sur la qualité et la quantité de défauts dans les nanotubes. Les analyses des bandes D et G sont importantes. Elles informent sur l'ordre et le désordre, la présence de défauts et la liaison C-C [252].

La bande G ($\approx 1580\text{cm}^{-1}$) correspond aux modes de vibration tangentielle dans le plan des atomes de carbone.

La bande D ($\approx 1350\text{cm}^{-1}$) peut fournir une évolution de la densité de défauts dans les nanotubes. Elle renseigne sur la qualité de l'échantillon. Il est un mode double résonant lié principalement à des défauts dans la structure du réseau d'atomes de carbone. Ce mode se retrouve principalement dans le graphite (1970). Son intensité augmente avec le nombre de défaut [252]. Quand la bande D est faible cela signifie que le nanomatériau contient peu de défauts.

La qualité des nanotubes (donc la quantité des défauts) est estimée couramment par le rapport des intensités des bandes D et G. Cette donnée peut nous renseigner sur la quantité des défauts dans les nanotubes. Donc, cette grandeur est directement liée à l'estimation de la qualité des nanotubes de carbone [252, 253].

Les mesures sont effectuées à l'aide d'un spectromètre Raman de type Bruker SENTERRA du laboratoire de céramique de l'université Constantine 1 (fig. 43).



Fig. 43. Spectromètre Raman.

* FTIR

- Principe de la méthode :

Il existe de nombreuses interactions entre un rayonnement infrarouge (IR) incident et une molécule. Un phénomène de résonance peut intervenir lorsque le rayonnement IR traverse la molécule ou s'y réfléchit. Si la fréquence de résonance du rayonnement est différente de celle des vibrations moléculaires rencontrées, la radiation n'est pas absorbée. Dans le cas contraire, la radiation perd une partie de son énergie : la molécule (ou une partie de molécule) dont les atomes sont animés d'un mouvement de fréquence identique, absorbe cette énergie. Cette absorption se traduit par un accroissement de l'amplitude de la vibration de la molécule dans le réseau.

Les fréquences d'apparition des bandes d'absorption dépendent entièrement des atomes et de leurs liaisons. Ainsi, le spectre IR d'un échantillon apparaît comme un moyen d'identification du matériau. Il s'agit donc avant tout d'une analyse qualitative. Cependant, une analyse quantitative est également possible en considérant les intensités des bandes d'absorption. En effet, l'absorption de la lumière par un échantillon, à une fréquence donnée, est proportionnelle à la concentration (loi de Beer-Lambert).

Nous avons utilisé un spectromètre de marque Jasco FT/IR-6300, disponible dans le laboratoire de céramique de l'université Constantine 1 (fig. 44).



Fig. 44. Spectromètre infrarouge.

IV. Résultats et discussion :

Les variations dimensionnelles du polyéthylène pur (Fig.45) suivant les directions radiale et longitudinale sont différentes.

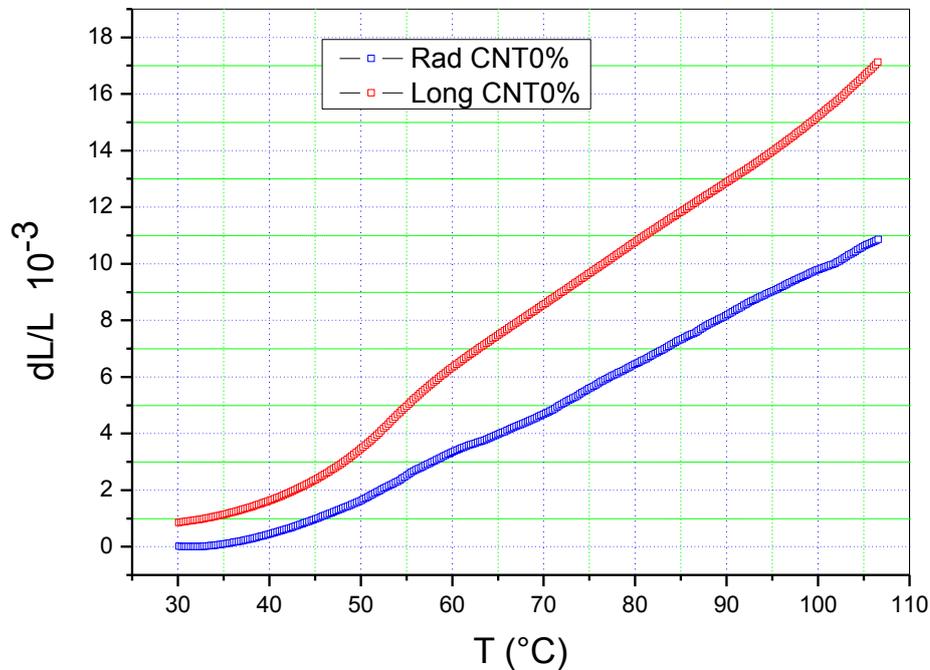


Fig. 45. Les variations relatives de l'élongation $\Delta L/L$ du polyéthylène pur suivant les directions longitudinale et radiale.

Le matériau est anisotrope. $\Delta L/L$ selon la direction longitudinale est supérieure à $\Delta L/L$ suivant la direction radiale sur l'ensemble du domaine de température 25-110°C.

L'écart entre les deux courbes augmente avec l'augmentation de la température. A 110°C, le ratio $(\Delta L/L_R)/(\Delta L/L_L)$ dépasse 40%.

L'introduction de 0.5% de nanotubes de carbone dans le polyéthylène modifie le comportement de $\Delta L/L$ (Fig. 46)

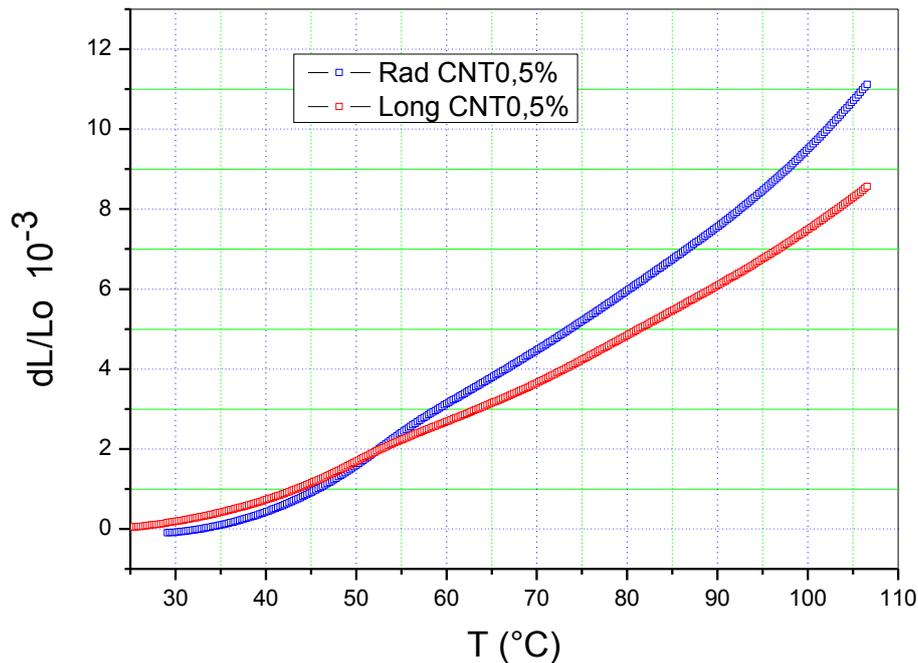


Fig. 46. Les variations relatives $\Delta L/L$ du polyéthylène contenant 0,5 % de nanotubes de carbone multiparois suivant les directions radiale et longitudinale.

Deux domaines distincts sont présents. A basses températures, $\Delta L/L_R$ est inférieur à $\Delta L/L_L$ jusqu'à 45°C. A 52°C, nous remarquons que les deux courbes se coupent. A partir de 53°C, $\Delta L/L_R$ devient supérieur à $\Delta L/L_L$ sur le reste de l'intervalle de température. A 110°C, le ratio $(\Delta L/L_R)/(\Delta L/L_L)$ est de l'ordre de 120%.

Nous constatons que la différence entre les deux courbes devient moins importante devant celle du polyéthylène pur. De la même manière l'anisotropie est présente mais son intensité a diminué par rapport au matériau pur. L'ajout de 0.5% de nanotubes a diminué la variation relative de l'élongation du nanocomposite. Cette diminution est beaucoup plus importante selon la direction longitudinale. A 110°C, la composante $\Delta L/L_{L(0.5\%)}$ a chuté du moitié devant celle du matériau pur.

Quand la concentration passe à 1%, le comportement du nanomatériau change complètement selon la direction radiale (Fig. 47).

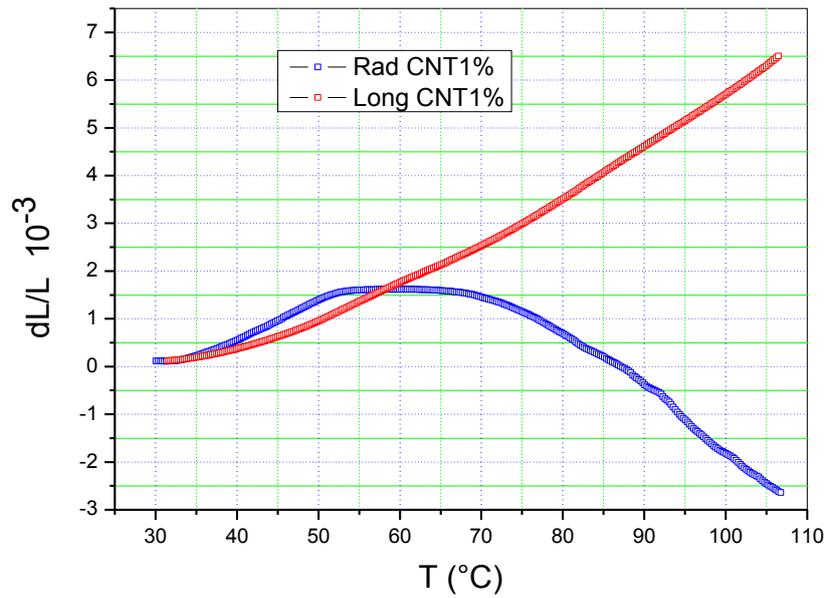


Fig. 47. Les variations relatives $\Delta L/L$ du polyéthylène contenant 1 % de nanotubes de carbone multiparois suivant les directions radiale et longitudinale.

$\Delta L/L_R$ change de pente à partir de 60°C. Le nanocomposite se contracte. Selon la direction longitudinale, $\Delta L/L_L$ conserve la même allure que les courbes précédentes mais son intensité a encore diminué.

L'addition de 2.5% de nanotubes fait changer totalement les variations relatives $\Delta L/L$ (Fig.48).

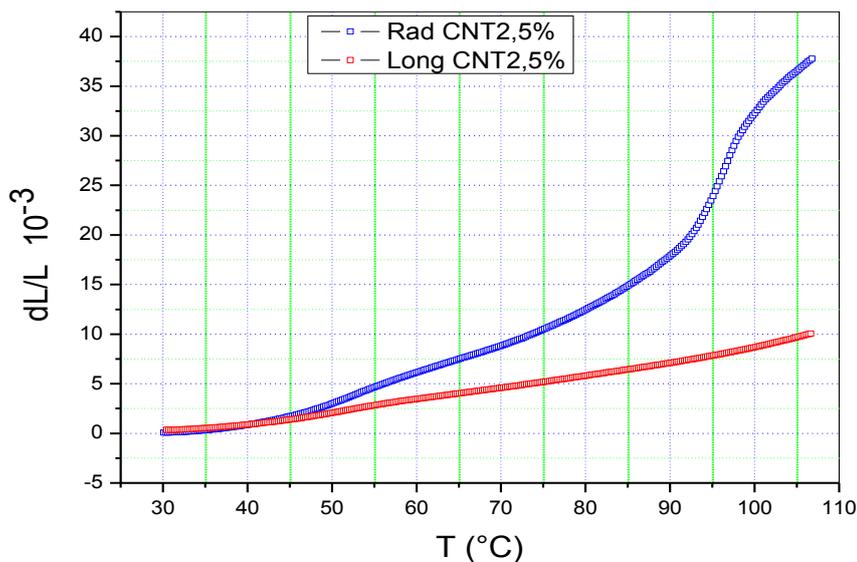


Fig. 48. les variations relatives $\Delta L/L$ du polyéthylène contenant 2,5 % de nanotubes de carbone multiparois suivant les directions radiale et longitudinale

De 25 à 45°C, les deux courbes sont confondues. Au-delà de 50°C, la différence entre les deux courbes augmente fortement avec l'élévation de la température. Elles n'ont plus la même allure. $\Delta L/L_L$ est pratiquement linéaire sur tout l'intervalle de températures. Ce comportement peut être exploité dans des applications pratiques.

A 110°C, le ratio $(\Delta L/L_R)/(\Delta L/L_L)$ dépasse 400%. L'anisotropie devient elle aussi très intense.

Les deux figures suivantes (fig. 49, fig. 50) illustrent les variations relatives $\Delta L/L$ du polyéthylène contenant 0, 0.5, 1, 2,5 % de nanotubes de carbone multiparois suivant les directions radiale et longitudinale respectivement.

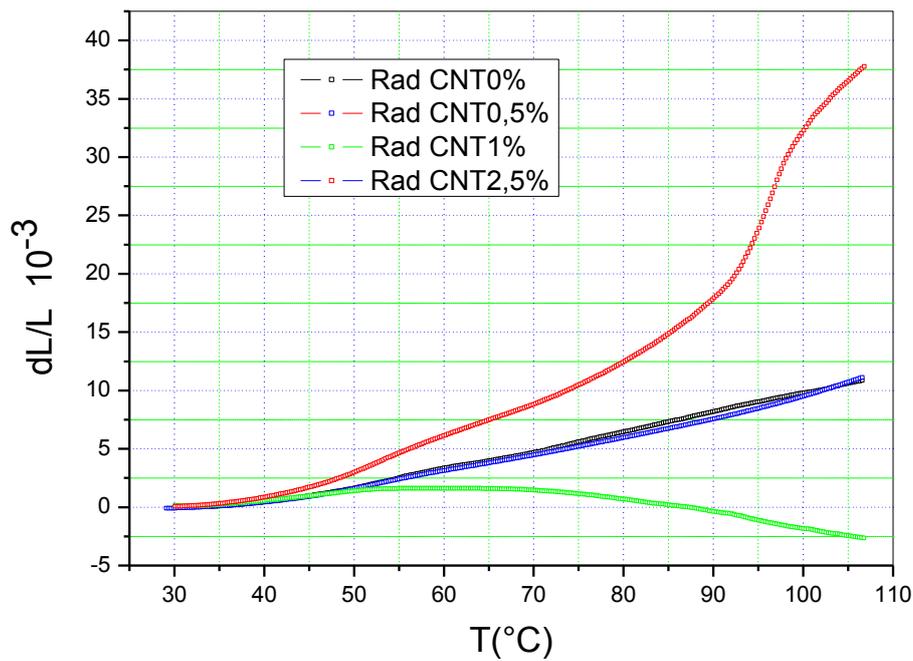


Fig. 49. les variations relatives $\Delta L/L$ du polyéthylène contenant 0, 0.5, 1, 2,5 % de nanotubes de carbone multiparois suivant la direction radiale.

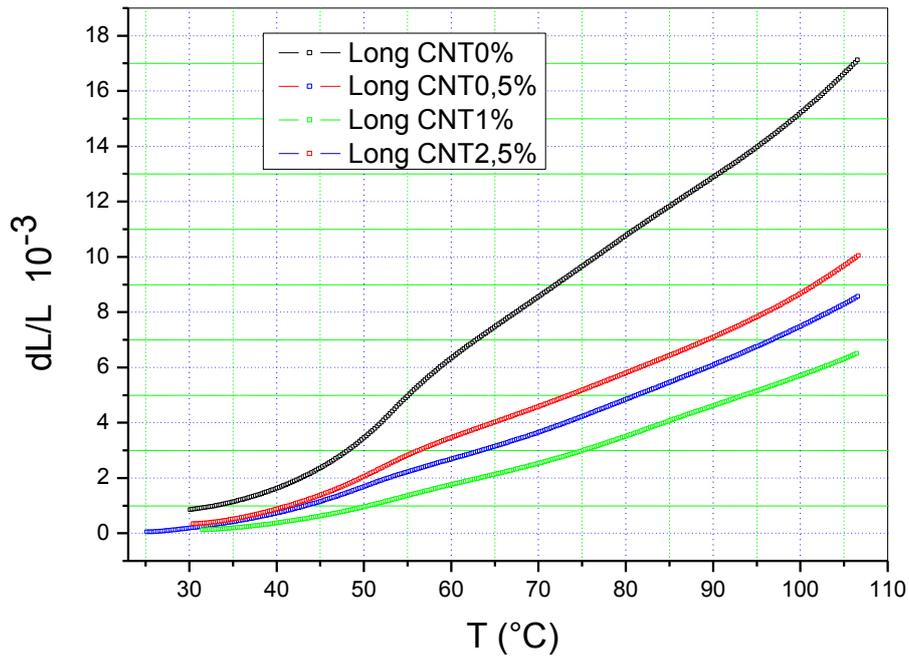


Fig. 50. les variations relatives $\Delta L/L$ du polyéthylène contenant 0, 0.5, 1, 2,5 % de nanotubes de carbone multiparois suivant la direction longitudinale.

Les variations dimensionnelles des quatre échantillons dépendent fortement de la direction de mesure.

La variation relative de PE+1% NTC suivant la direction longitudinale est la plus faible sur l'ensemble du domaine de température étudié. De la même manière, suivant la direction radiale, le même nanocomposite présente la plus faible variation dimensionnelle par rapport aux autres.

La deuxième grandeur thermodynamique utilisé pour la réalisation de ce travail donnant d'importantes informations sur les séquences de transitions de phases, sur l'anharmonicité de vibration et sur l'anisotropie est le coefficient de dilatation thermique en fonction de la température.

La figure 51 représente les variations dilatométriques du polyéthylène pur suivant les directions radiale et longitudinale.

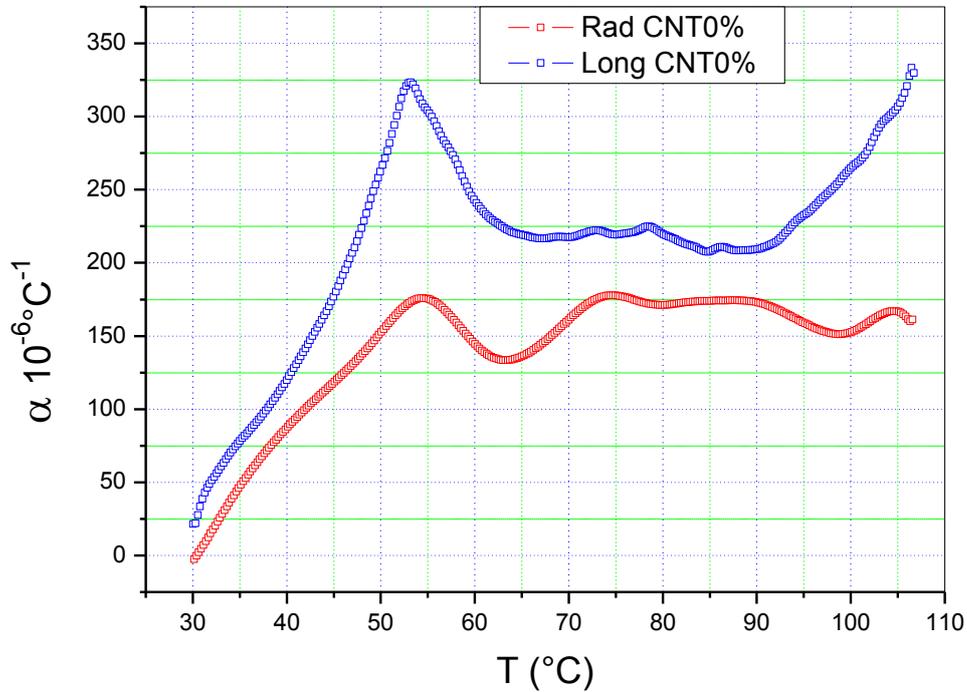


Fig. 51. Coefficient de dilatation thermique $\alpha(T)$ suivant les directions radiale et longitudinale du polyéthylène pur

Nous remarquons que le comportement de $\alpha(T)$ est fortement anisotrope. L'intensité de l'anomalie dilatométrique suivant la direction longitudinale est deux fois plus intense que celle de la direction radiale. Elles apparaissent toutes les deux pratiquement à la température égale à 53°C. A partir de 90°C les coefficients s'écartent fortement. A 110°C, le ratio α_L/α_R dépasse 230%.

Lorsqu'on ajoute 0,5% de nanotubes de carbone, les allures des courbes changent (fig. 52).

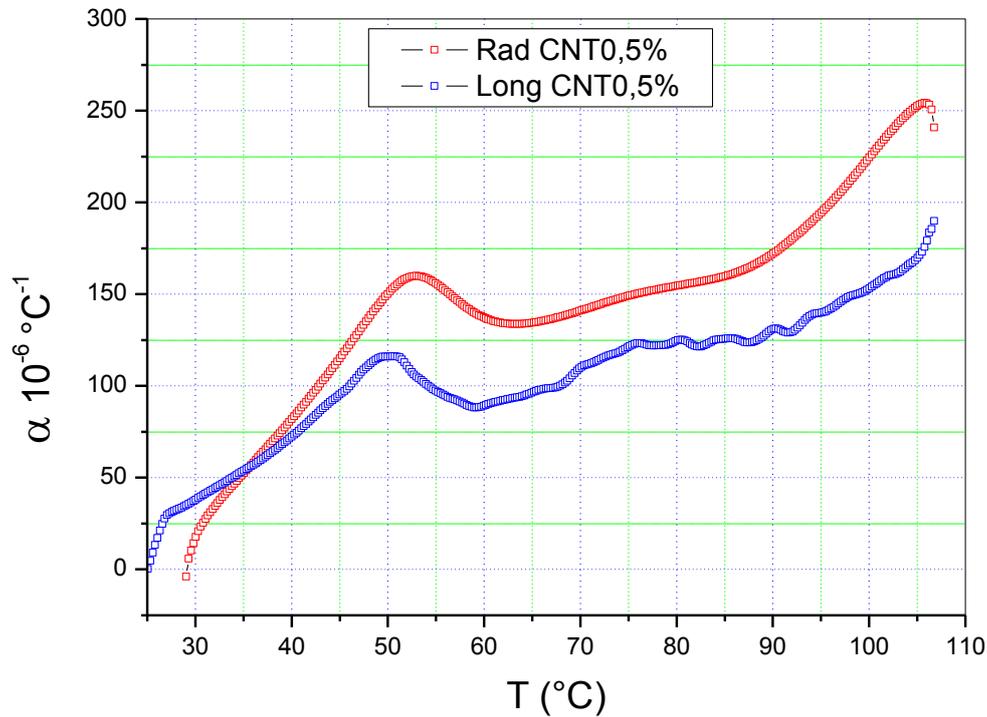


Fig. 52. Coefficient de dilatation thermique $\alpha(T)$ suivant les directions radiale et longitudinale du polyéthylène contenant 0,5% nanotubes de carbone multiparois.

Elles ont la même forme. Le pic dilatométrique est présent dans les deux courbes. Son apparition s'est légèrement décalée vers les basses températures. Suivant la direction radiale, son intensité a diminué faiblement. Par contre selon la direction longitudinale, l'intensité de l'anomalie du nanocomposite a chuté de 300%. A partir de 40°C, α_L est inférieur à α_R et les courbes ont la même forme.

L'ajout de 1% de NTC a complètement modifié le comportement dilatométrique du nanocomposite (Fig. 53).

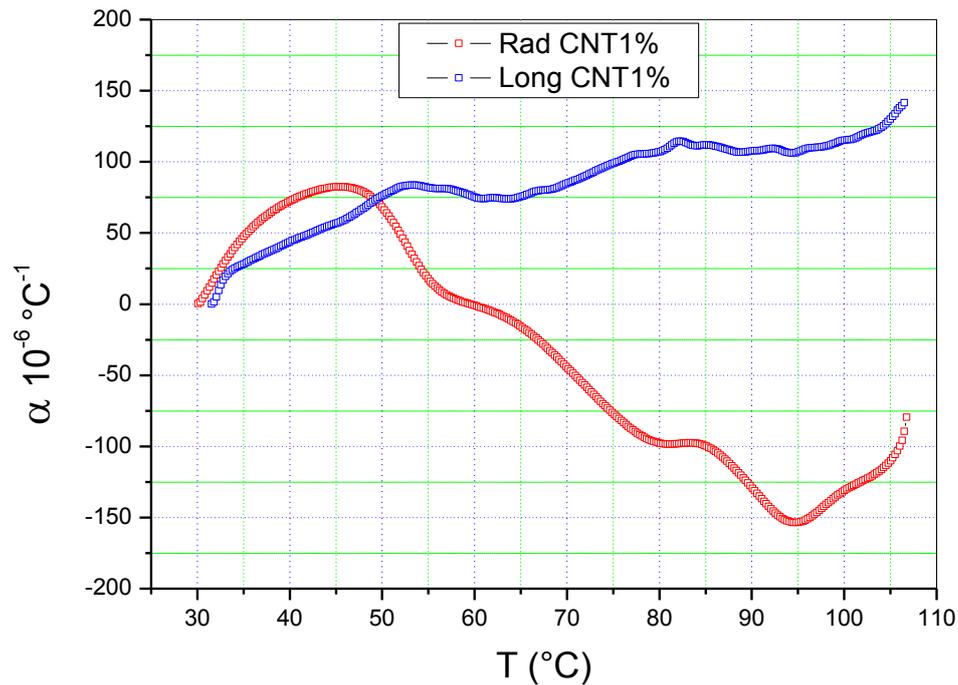


Fig. 53. Coefficient de dilatation thermique $\alpha(T)$ suivant les directions radiale et longitudinale du nanocomposite contenant 1% nanotubes de carbone multiparois.

De 25 à 60°C, α_R est positif. Au-delà de ce domaine, α_R devient négatif. Nous constatons l'apparition d'une anomalie vers 95°C inexistante dans α_L . α_L est positif sur l'ensemble de l'intervalle de température. Sa variation est pratiquement monotone. L'introduction de 1% de NTC a intensifié l'anisotropie, le nanomatériau est devenu fortement anisotrope.

L'augmentation de la concentration de nanotubes de carbone fait changer les allures des courbes $\alpha(T)$ (Fig. 54).

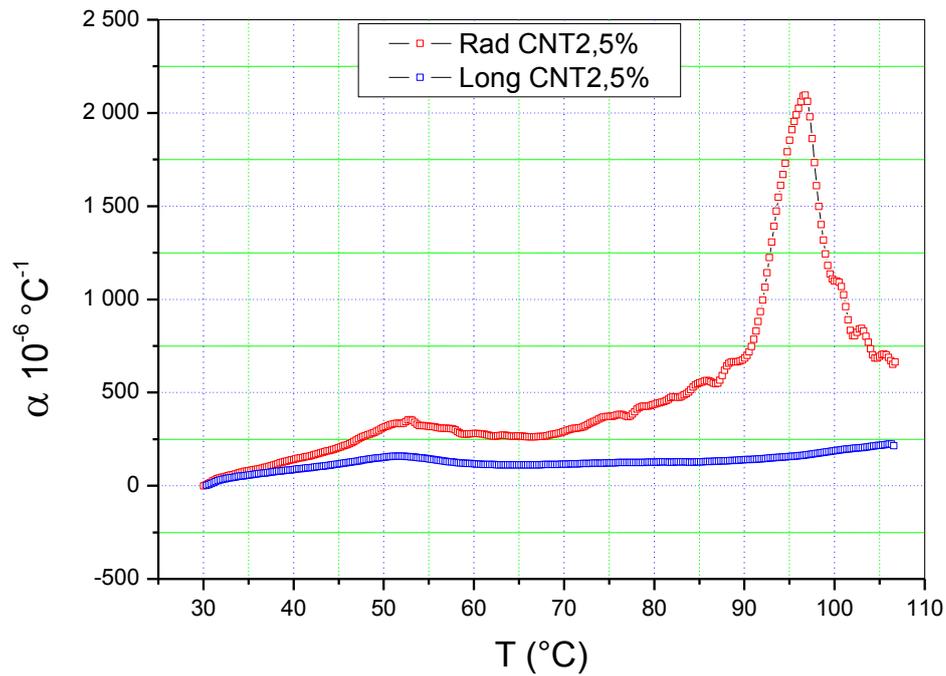


Fig. 54. Coefficient de dilatation thermique $\alpha(T)$ suivant les directions radiale et longitudinale du nanomatériau polyéthylène contenant 2,5% nanotubes de carbone multiparois.

L'anomalie observée dans les cas précédents apparaissant à basses températures est présente mais son intensité a diminué fortement. Par contre, il y a apparition d'un important pic de forte intensité à haute température (95 $^\circ\text{C}$), uniquement suivant la direction radiale.

Le comportement de $\alpha_L(T)$ est totalement différent de celui de $\alpha_R(T)$. Sa variation est linéaire. A 110 $^\circ\text{C}$, son intensité ne dépasse pas $200 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$.

La figure 55 représente les variations du coefficient de dilatation thermique suivant la direction radiale en fonction de la température des quatre échantillons.

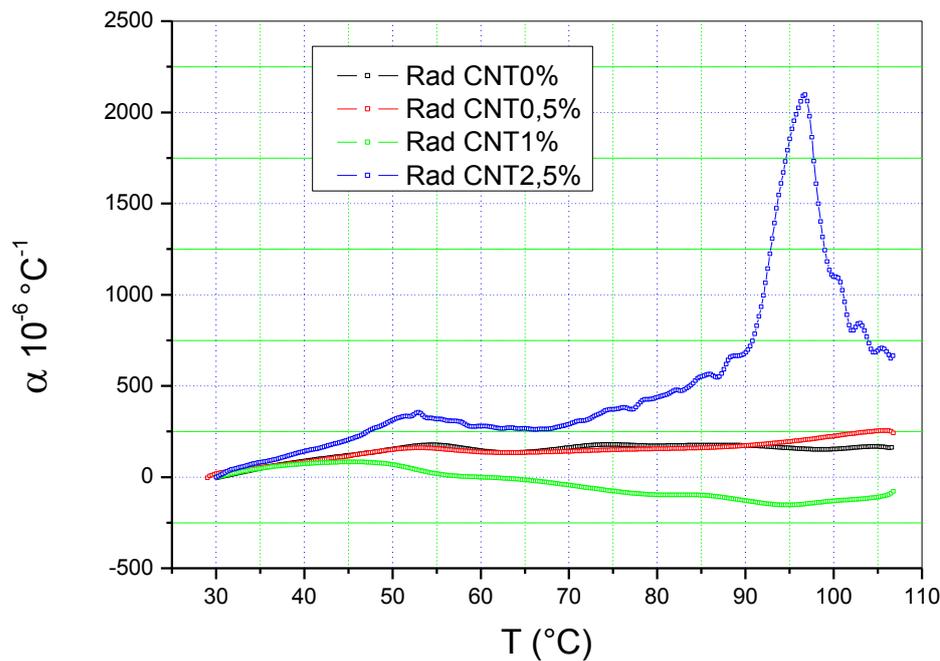


Fig. 55. Coefficient de dilatation thermique $\alpha(T)$ radiale du Polyéthylène contenant 0, 0.5, 1, 2,5 % nanotubes de carbone multiparois.

A partir de cette figure, nous allons analyser le rôle du changement de la concentration (0, 0.5, 1, 2.5% NTC) en nanotubes dans le polyéthylène. Nous remarquons que la quantité la plus élevée de nanotubes dans la matrice est à l'origine d'un pic très intense aux environs de 96°C. Son intensité dépasse $2000 \cdot 10^{-6} \text{ °C}^{-1}$. Dans le cas des échantillons pur et celui contenant 0.5% NTC, les courbes dilatométriques se chevauchent. $\alpha_R^{0.5}$ ou α_R^0 sont tous les deux sensiblement égaux à $250 \cdot 10^{-6} \text{ °C}^{-1}$. Leur variation est pratiquement linéaire. Au-delà de 95°C, $\alpha_R^{0.5}$ se détache et devient supérieur à α_R^0 .

* Lorsque la concentration est de 1%, α_R^1 est inférieur aux trois autres dans l'intervalle 45-110°C. Par contre, $\alpha_R^{2.5}$ est supérieur à α_R^0 , $\alpha_R^{0.5}$ et α_R^1 pratiquement sur l'ensemble du domaine de température étudié.

Les coefficients de dilatation mesurés selon la direction longitudinale des quatre échantillons changent de forme devant ceux étudiés selon la direction radiale (fig. 56)

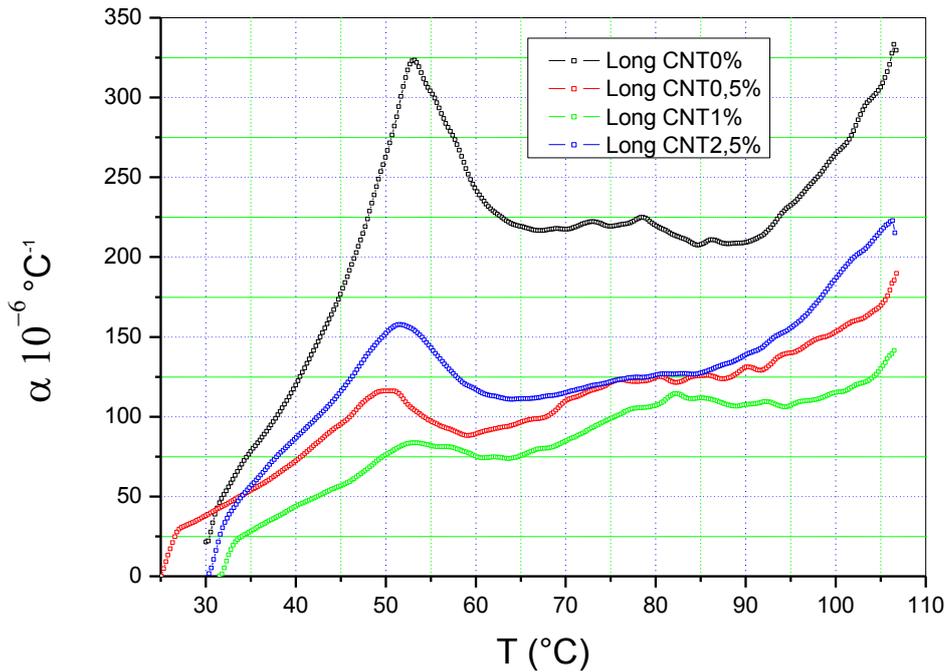


Fig. 56. Coefficient de dilatation thermique $\alpha(T)$ longitudinal du Polyéthylène contenant 0, 0.5, 1, 2,5% nanotubes de carbone multiparois.

Toutes les courbes contiennent une anomalie dilatométrique dont l'intensité et la température d'apparition dépendent de la concentration en nanotubes dans le polyéthylène pur. Le coefficient de dilatation thermique du matériau pur est largement supérieur à ceux des trois autres sur l'ensemble du domaine de température étudié. Le pic dilatométrique apparaissant, à basses températures, de l'échantillon pur est très intense devant les trois autres. Les ratios sont très importants :

$$\frac{\alpha_L^0}{\alpha_L^{0.5}} = 280\%, \quad \frac{\alpha_L^0}{\alpha_L^1} = 400\%, \quad \frac{\alpha_L^0}{\alpha_L^{2.5}} = 200\%$$

Nous remarquons, lorsque la concentration est de 1% en NTC, α_L^1 est inférieur aux autres coefficients sur tout le domaine de températures. Quand la concentration est égale à 0.5% en NTC, le coefficient de dilatation thermique est intermédiaire entre $\alpha_L^{2.5\%}$ et α_L^1 . Dans le domaine des hautes températures, les ratios deviennent :

$$\frac{\alpha_L^0}{\alpha_L^{0.5}} = 180\%, \quad \frac{\alpha_L^0}{\alpha_L^1} = 280\%, \quad \frac{\alpha_L^0}{\alpha_L^{2.5}} = 140\%$$

L'étude suivante est consacrée à l'étude de la calorimétrie différentielle à balayage.

D'après la courbe de la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) du polyéthylène pur (fig.1), on constate que la DSC de ce dernier augmente jusqu'à atteindre une valeur maximale à 100°C. Au-delà de cette température, elle diminue jusqu'à 105°C, puis elle chute brusquement (fig. 57).

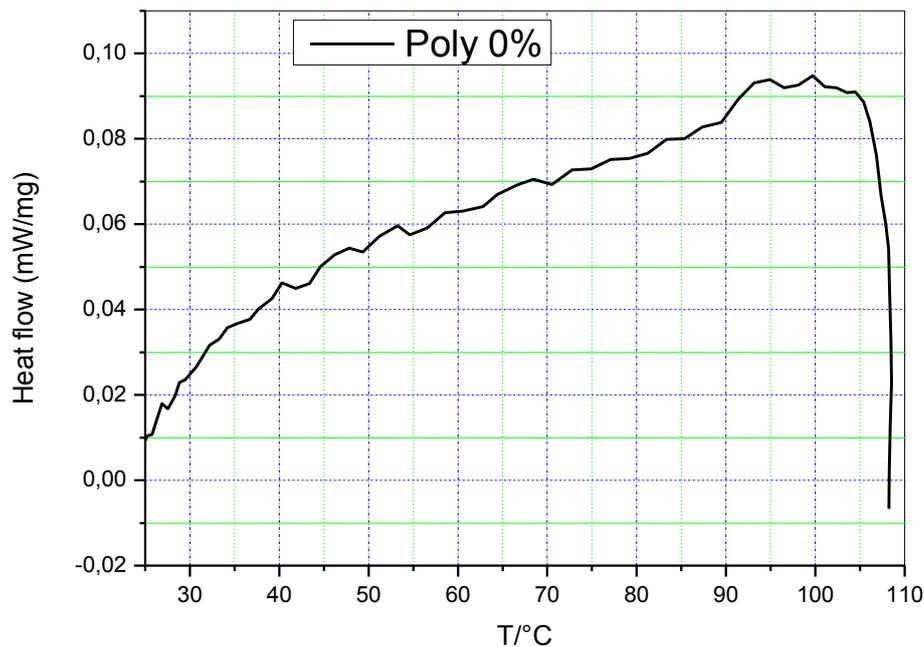


Fig. 57. La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) du Polyéthylène pur.

Nous constatons que la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) du nanocomposite polyéthylène +0.5% nanotubes de carbone à la même allure que celle du polyéthylène pur. Mais les intensités sont différentes jusqu'à 105°C. De 20 jusqu'à 105°C, les valeurs de la DSC du nanomatériau sont nettement supérieures à celles du matériau pur. A partir de 105°C, les deux courbes chutent brusquement (fig. 58). Le ratio $(DSC_{0\%})/(DSC_{0.5\%}) = 87\%$ à 100°C.

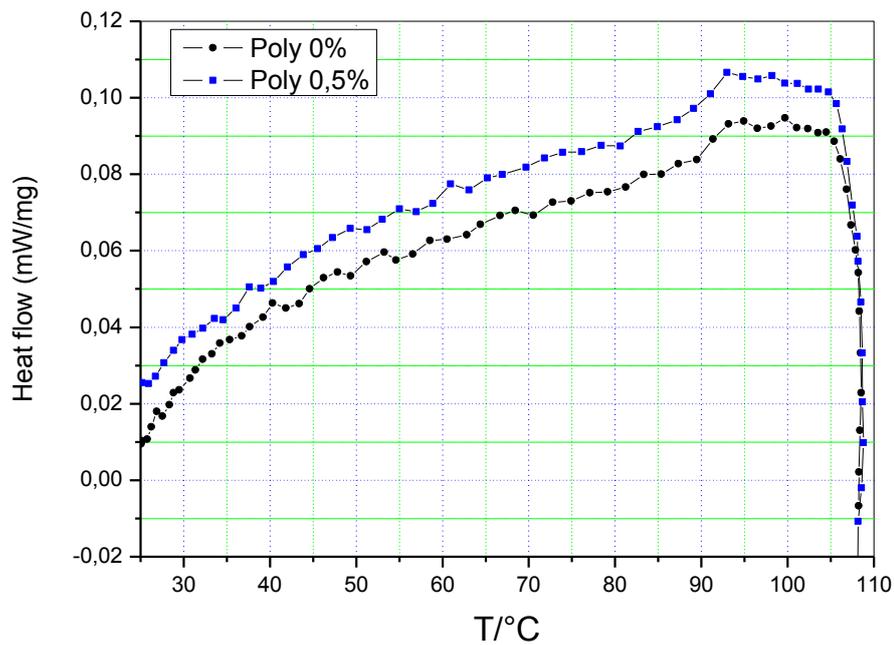


Fig. 58. La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) du Polyéthylène contenant 0,5 % nanotubes de carbone multiparois.

Pour l'ajout de 1% de nanotubes de carbone, nous constatons que la calorimétrie différentielle à balayage DSC du nanocomposite et celle du matériau pur ont conservés la même allure que dans le cas précédente. Mais les intensités des DSC ne sont pas les même (fig. 59).

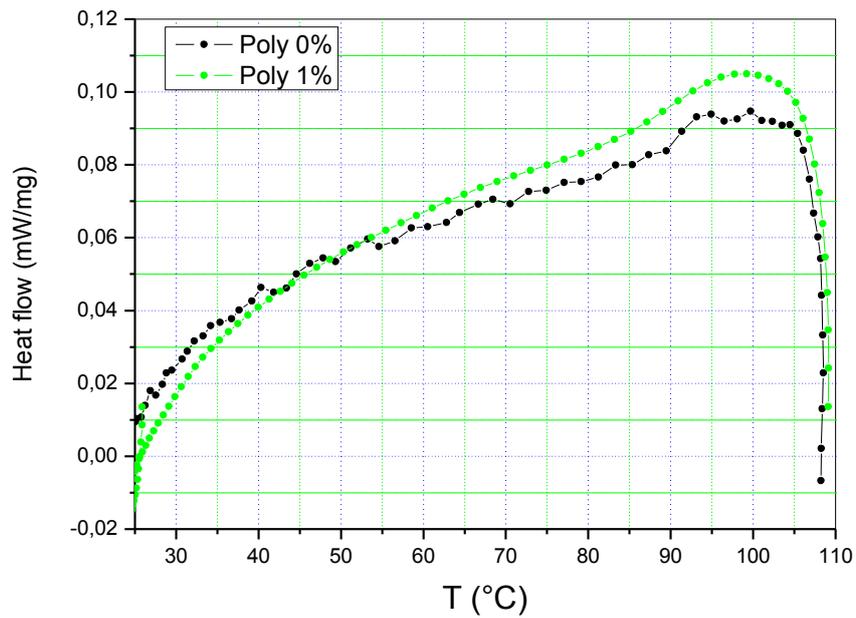


Fig. 59. La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) du Polyéthylène contenant 1 % nanotubes de carbone multiparois.

La DSC du nanocomposite PE+1%NTC est inférieure à celle de l'échantillon pur jusqu'à 50°C, puis elle devient supérieure jusqu'à 105°C. A partir de cette dernière, les deux courbes se confondent et chutent brusquement. A 105°C, le ratio (DSC 0%) / (DSC 1%)=83%

Quant à l'étude comparative de la 16^{ième} figure concernant la DSC du matériau pur et celui contenant 2.5% NTC, les deux courbes sont confondues jusqu'à 70°C (fig. 60).

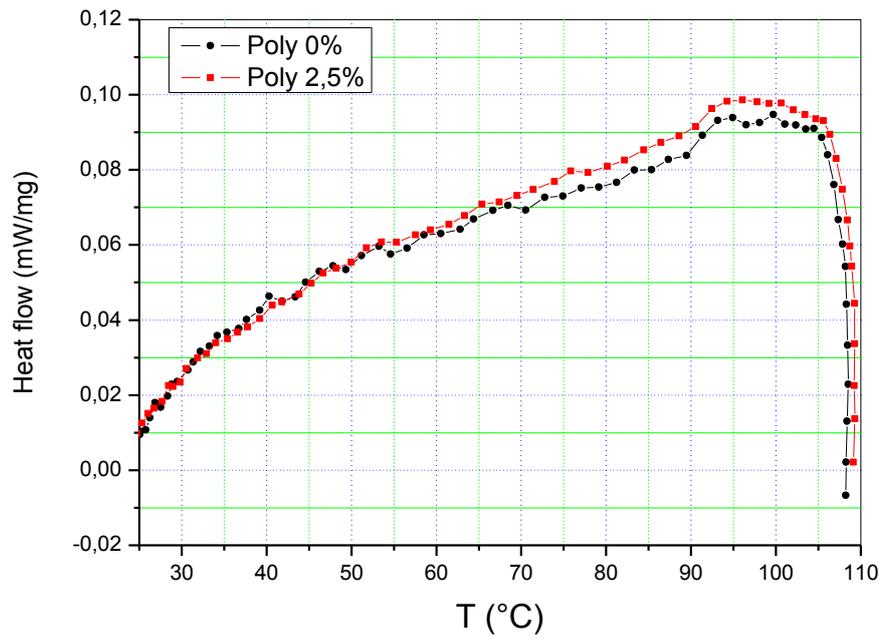


Fig. 60. La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) du Polyéthylène contenant 2,5 % nanotubes de carbone multiparois.

A partir de 70°C, la courbe DSC du nanocomposite PE+2.5%NTC devient supérieure sur le reste du domaine de température. Les maximums des deux courbes sont situés aux environs de 95°C, comme se fut dans les cas précédents. A partir de 105°C, les deux courbes chutent sans que celles-ci ne soient confondues

La figure suivante (fig. 61) est la DSC du Polyéthylène contenant 0, 0.5, 1, 2,5% nanotubes de carbone multiparois.

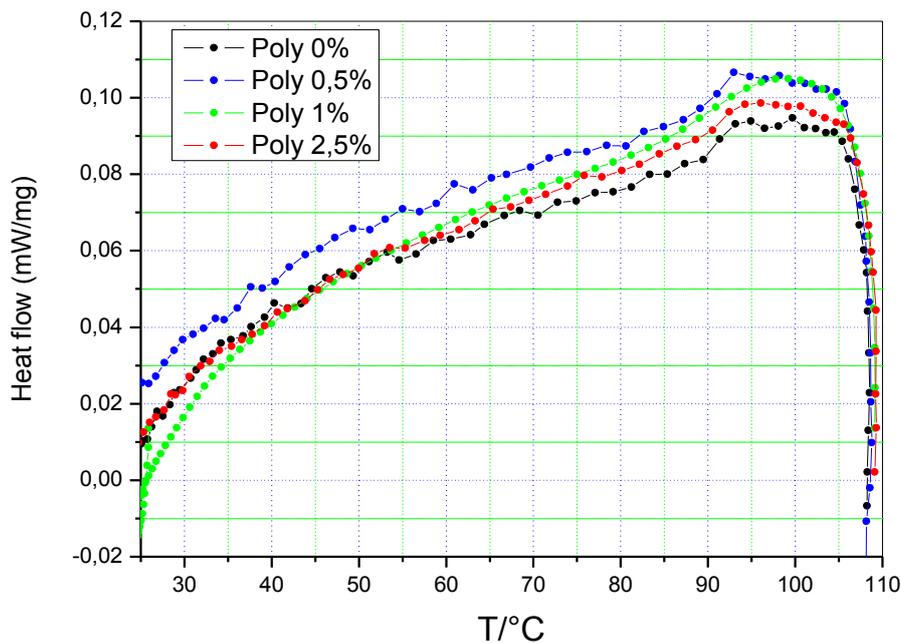


Fig. 61. La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) du Polyéthylène contenant 0, 0.5, 1, 2,5% nanotubes de carbone multiparois.

Nous remarquons que les courbes de la calorimétrie différentielle à balayage des quatre échantillons ont la même forme. Leurs allures sont pratiquement confondues. Néanmoins, celle de l'échantillon contenant 0.5% de nanotubes de carbone est supérieure à toutes les autres jusqu'à la température dépassant 90°C. Elles contiennent chacune une anomalie calorimétrique apparaissant lorsque la température atteint 95°C. Au-delà de 100°C, les intensités des quatre échantillons chutent brusquement et se confondent totalement.

Pour les analyses thermogravimétriques (TG), nous remarquons que la TG du polyéthylène pur augmente sur l'ensemble du domaine de température. La variation moyenne est pratiquement linéaire (fig. 62).

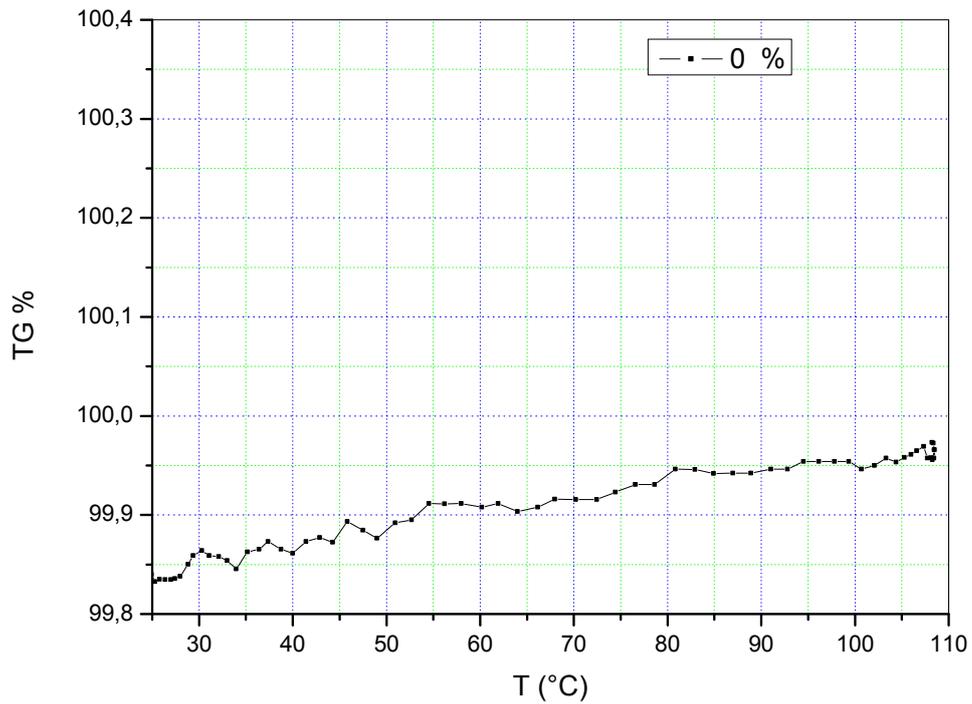


Fig.62. La thermogravimétrie du Polyéthylène pur.

La figure 63 représente la variation de la TG du matériau et du nanocomposite contenant 0.5% de nanotubes de carbone multiparois (MWNT).

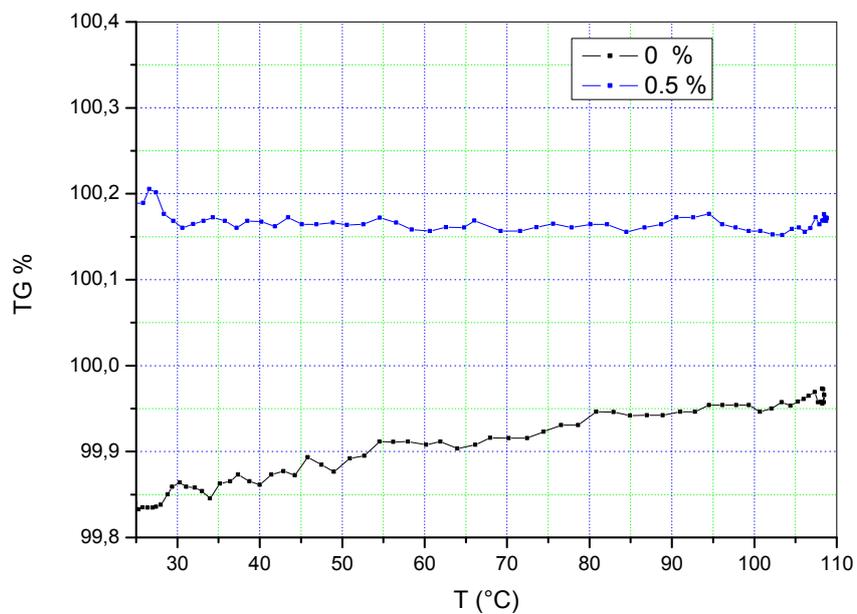


Fig. 63. La thermogravimétrie du Polyéthylène avec 0.5% nanotubes de carbone multiparois.

Nous constatons que la courbe du polyéthylène est inférieure à celle du nanocomposite PE+0.5%NTC sur l'ensemble du domaine de température et sa variation est monotone et pratiquement linéaire.

La figure 64 représente les variations thermogravimétriques du polyéthylène pur et du nanocomposite contenant 1% de nanotubes de carbone. La courbe TG du nanomatériau a augmenté et varie faiblement devant celle du matériau pur.

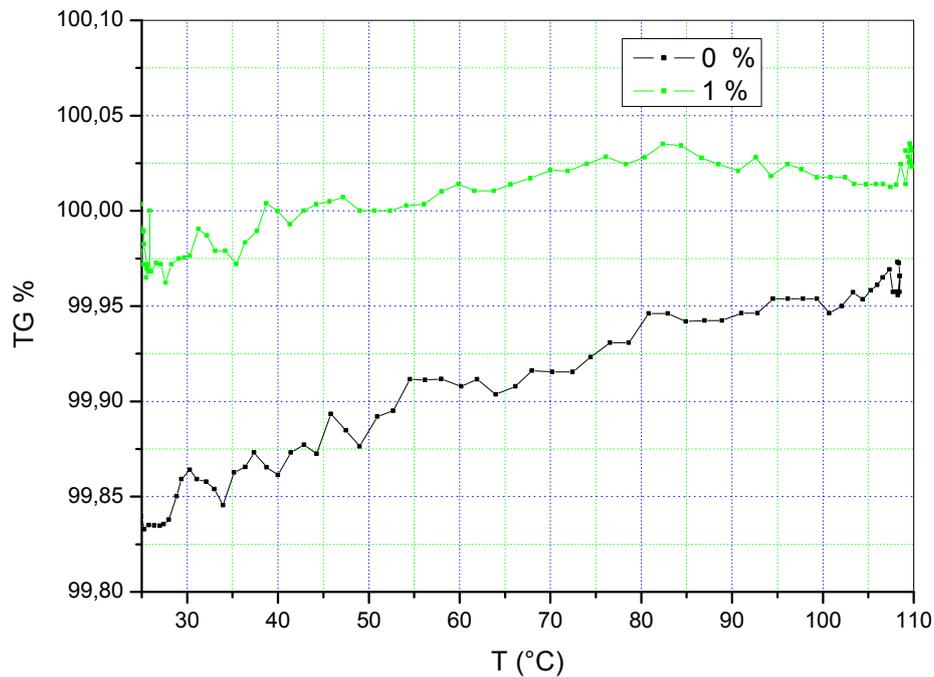


Fig. 64. La thermogravimétrie du Polyéthylène avec 1% nanotubes de carbone multiparois.

La figure suivante (fig. 65) représente la thermogravimétrie du Polyéthylène avec 2.5% nanotubes de carbone multiparois:

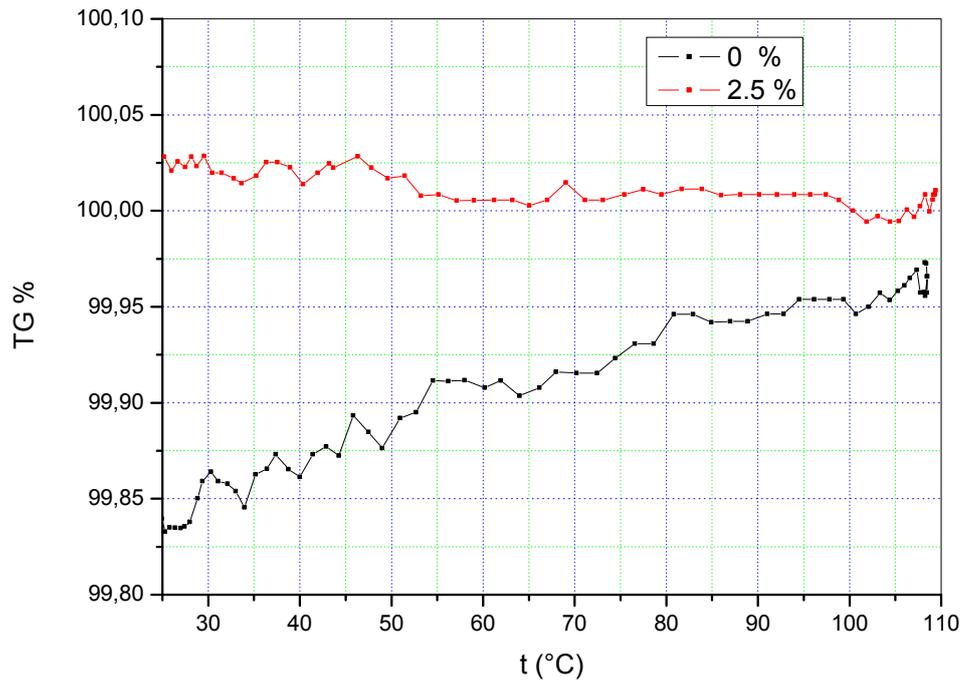


Fig. 65. La thermogravimétrie du Polyéthylène avec 2.5% nanotubes de carbone multiparois.

Nous constatons que la courbe TG du nanocomposite dans lequel on a introduit 2.5% de NTC, est supérieure à celle du matériau sans NTC et que sa variation moyenne est constante.

Concernant la thermogravimétrie, les trois courbes représentant les nanocomposites contenant les différentes concentrations en NTC, ont pratiquement les mêmes formes (fig. 66).

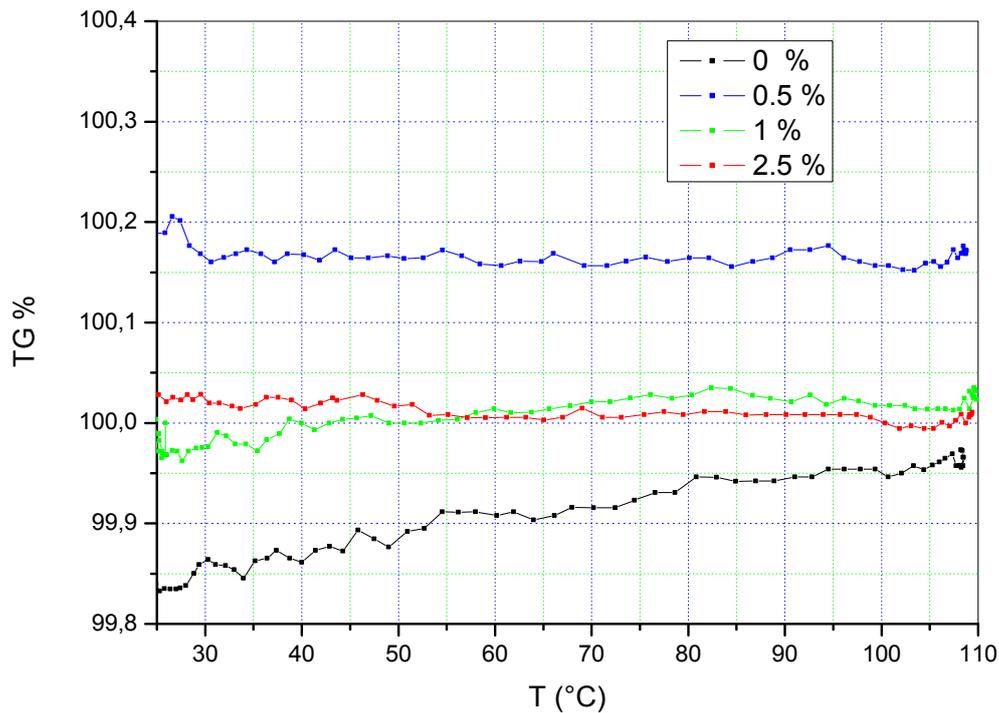


Fig. 66. La thermogravimétrie du Polyéthylène avec 0, 0,5, 1, 2,5 % nanotubes de carbone multiparois.

Les deux nanomatériaux contenant respectivement 1 et 2,5% NTC présentent des courbes qui se chevauchent et ont des intensités sensiblement les mêmes. Quant à l'échantillon contenant 0,5% NTC, sa TG est très intense devant les deux autres sur tout le domaine de température étudié. Nous remarquons aussi que quel que soit la concentration en NTC, elles sont toutes les trois supérieures à celle du matériau pur. Mais à partir de 100°C, elle rejoint celles des deux nanocomposites contenant 1 et 2,5% NTC.

Pour caractériser les propriétés mécaniques de nos échantillons, des essais mécaniques ont été faits. Les quatre échantillons sont soumis à des différentes contraintes.

La figure suivante (fig. 67) montre les courbes de la contrainte en fonction de la déformation des quatre échantillons.

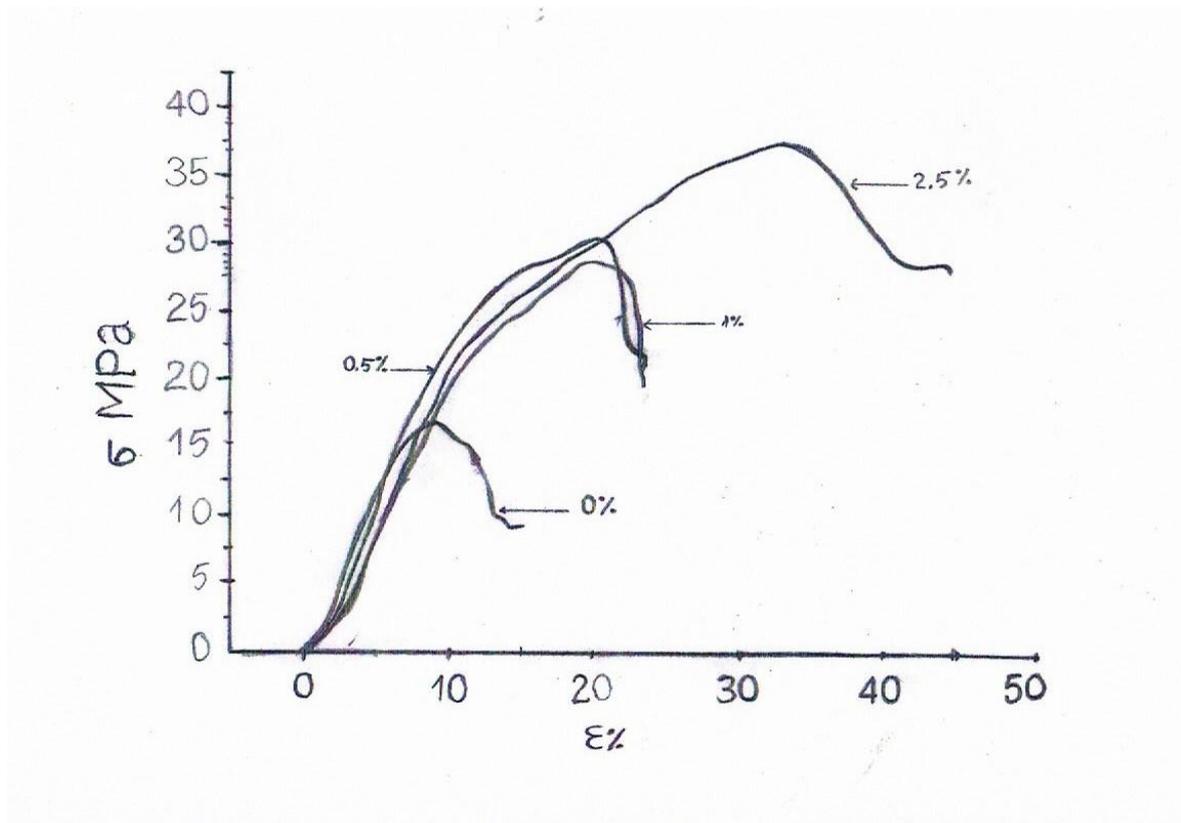


Fig. 67. La contrainte en fonction de la déformation du polyéthylène contenant 0, 0,5, 1, 2,5% nanotubes de carbone multiparois.

Nous constatons que le nanocomposites PE+2.5%NTC a la valeur de la contrainte à la rupture et la limite d'élasticité les plus élevées, puis vient celles du nanomatériau contenant 0.5%NTC, de PE+1%NTC et en dernier ceux de l'échantillon pur.

Ces résultats permettent de nous donner des informations très importantes sur l'amélioration des propriétés mécaniques due à l'introduction des nanotubes de carbone dans la matrice le polyéthylène pur.

On passe aux méthodes de caractérisation spectroscopiques. Nous avons fait les spectroscopies Raman et l'infrarouge (FTIR).

Concernant la spectroscopie Raman, la figure 68 représente le spectre Raman du Polyéthylène pur:

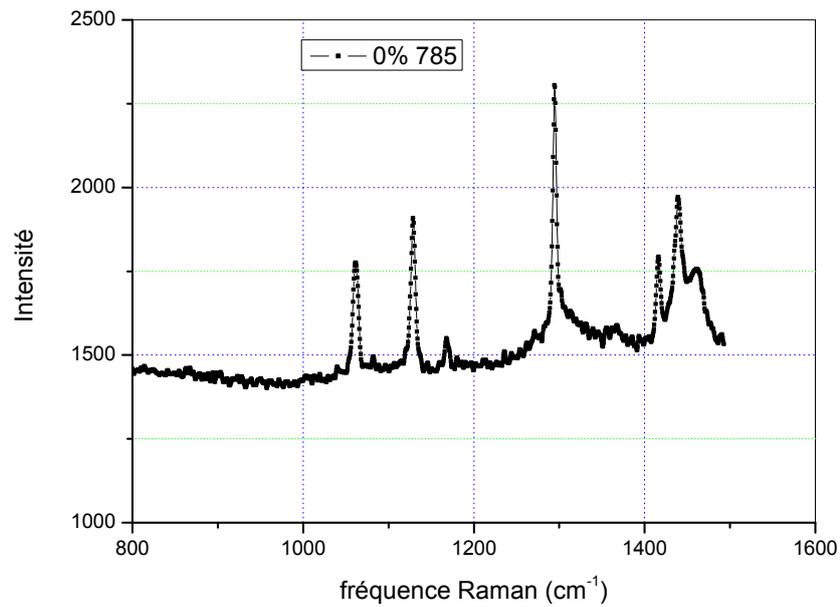


Fig. 68. La spectroscopie Raman du Polyéthylène pur.

Nous remarquons la présence de différentes anomalies dont les intensités changent d'un pic à un autre.

Sur la figure suivante (fig. 69) est représenté le spectre Raman du nanocomposite PE+0.5% de nanotubes de carbone multiparois.

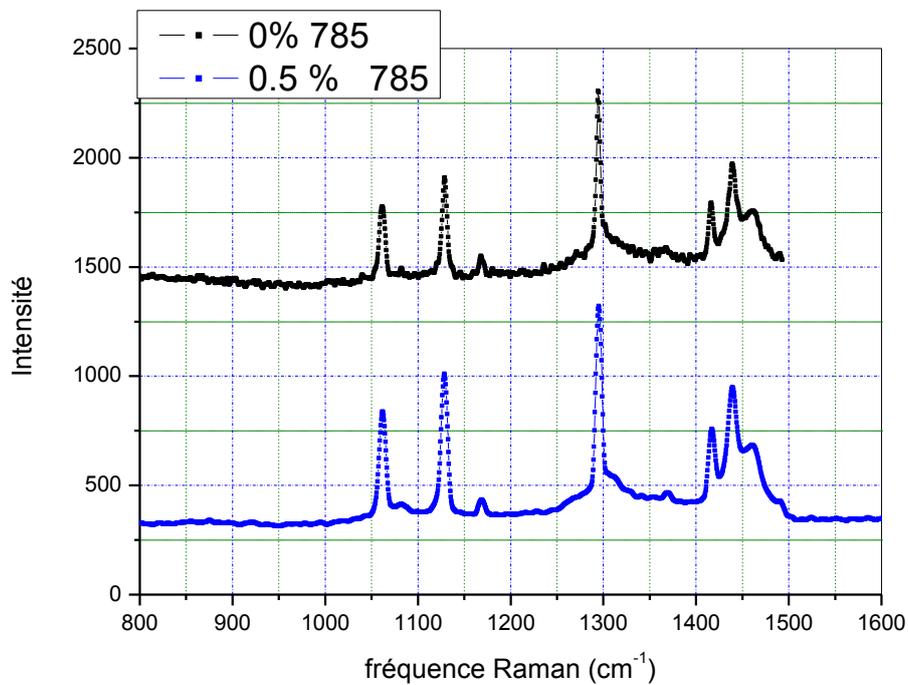


Fig. 69. La spectroscopie Raman de Polyéthylène avec 0,5 % de nanotube

L'introduction de 0.5% NTC fait augmenter les intensités de tous les pics du spectre par rapport à ceux du polyéthylène pur. La bande D apparait clairement, par contre la bande G est faible.

Le rapport I_D/I_G est de l'ordre de 180%.

Une très nette diminution des intensités des anomalies du spectre Raman du nanomatériau PE+1%NTC devant ceux du matériau sans nanotubes (fig. 70).

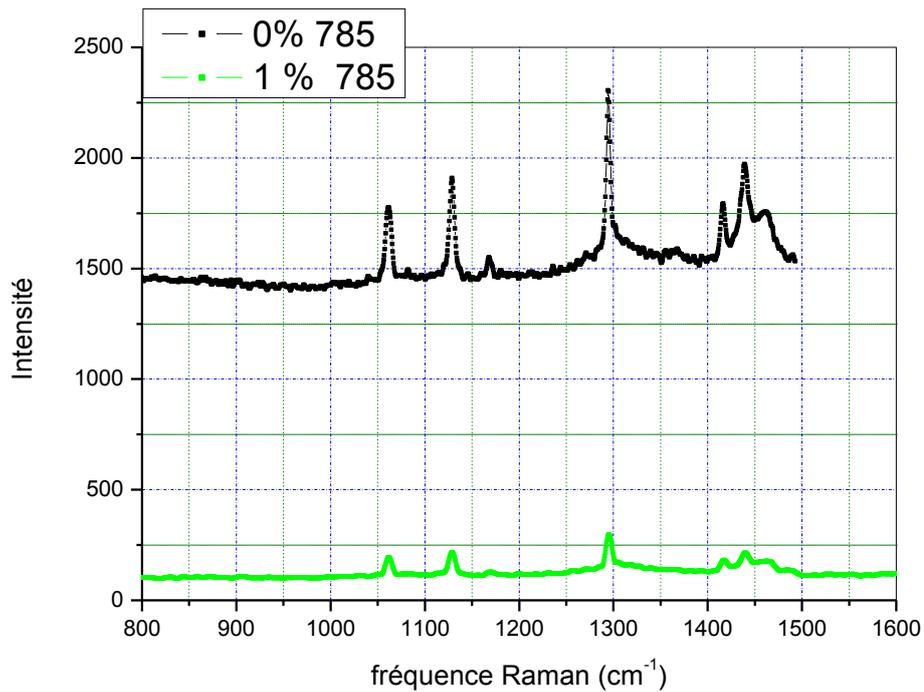


Fig. 70. La spectroscopie Raman de Polyéthylène avec 1 % de nanotube

Citons l'exemple de l'intensité de la bande D, celle de PE+1%NTC est quatre fois moins intense que celle du polyéthylène pur. Le rapport $I_D/I_G \approx 120\%$.

La figure 71 représente les spectres Raman du nanocomposite PE+2.5%NTC et du polyéthylène pur.

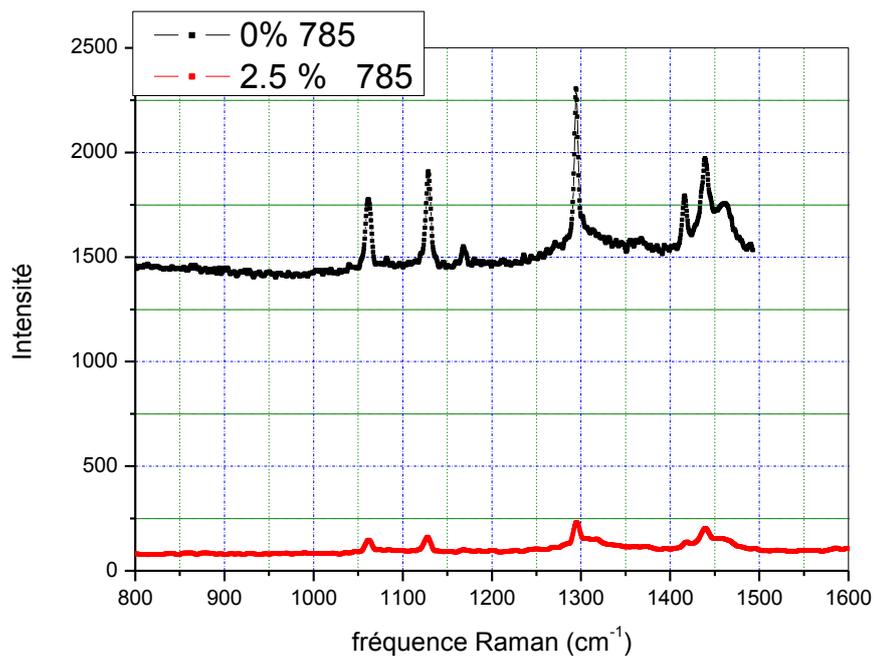


Fig. 71. La spectroscopie Raman de Polyéthylène avec 2,5 % de nanotube

Elle confirme bien la diminution de l'intensité du spectre. Donc, l'introduction d'une importante quantité de nanotubes fait baisser davantage les intensités de toutes anomalies.

Le rapport $I_D/I_G \approx 105\%$.

La figure (fig. 72) ci-dessous représente les spectres Raman des différents échantillons.

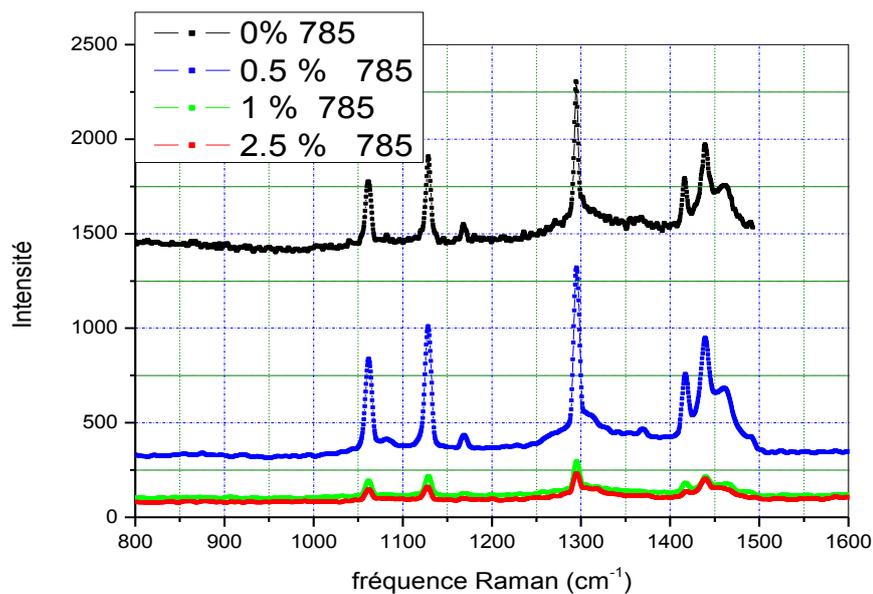


Fig. 72. La spectroscopie Raman du Polyéthylène contenant différentes concentrations 0, 0.5, 1, 2,5 % en nanotubes de carbone.

D'après le spectre Raman de tous les échantillons, nous constatons que les intensités des différents pics présents sur les quatre courbes varient fortement en fonction de la concentration en nanotubes. Les courbes de l'échantillon pur et celui contenant 0.5% NTC sont superposables. Les anomalies du nanocomposite PE+0.5% NTC sont supérieures à celles du matériau pur. Quant aux spectres des échantillons contenant 1 et 2.5% NTC, ils ont la même forme et sont superposables. Les deux spectres contiennent le même nombre d'anomalies apparaissant aux mêmes fréquences. Mais les intensités de tous les pics du nanocomposite PE + 1%NTC sont clairement supérieures à celles du nanomatériau PE+ 2,5%NTC.

L'intensité Raman du nanomatériau PE+2.5% NTC est inférieure aux trois autres.

La dernière partie expérimentale de cette thèse a été réservée à la spectroscopie infrarouge.

La figure 73 représente le spectre infrarouge du polyéthylène pur.

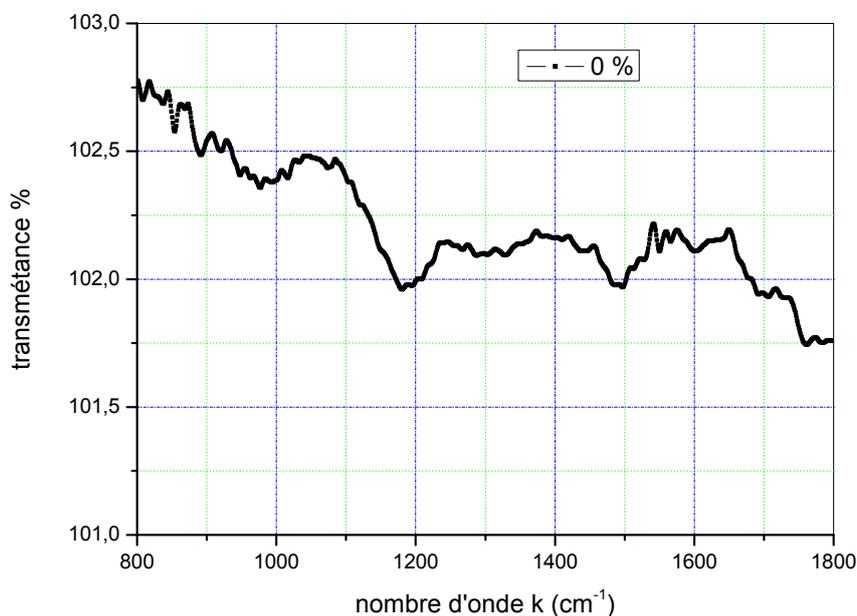


Fig. 73. FTIR du Polyéthylène avec 0 % de nanotube

Il contient différentes anomalies dont les formes et les intensités changent en fonction du nombre d'onde.

La figure 74 représente les deux spectres infrarouge du nanocomposite PE+0.5%NTC et celui de la matrice.

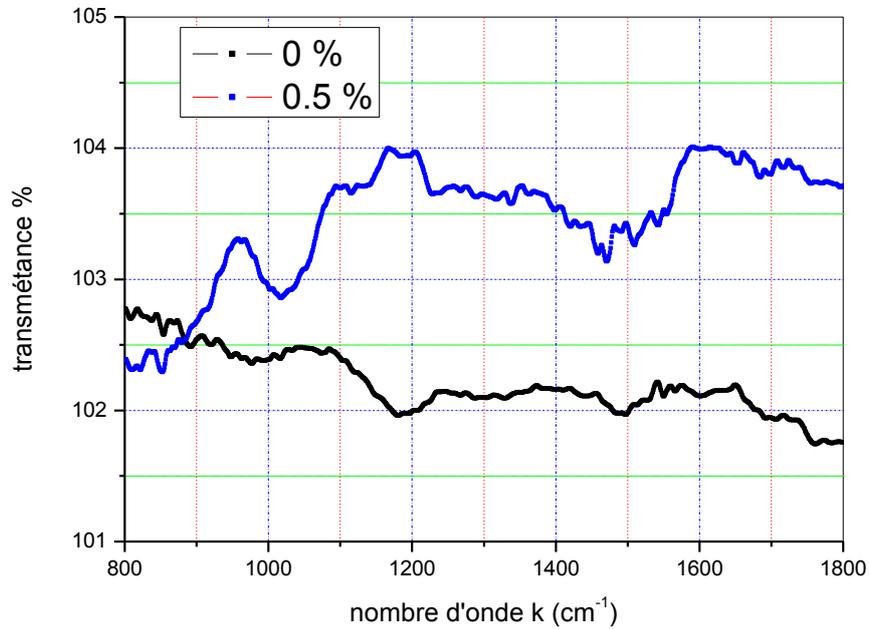


Fig. 74. FTIR de Polyéthylène avec 0,5 % de nanotube

L'introduction de 0.5%NTC dans le polyéthylène a modifié l'allure de la courbe du nanocomposite. Elle est responsable de l'apparition de nouvelles anomalies et d'une intensification significative du spectre.

Dans la figure 75 est illustrée les spectres infrarouges du nanomatériau PE+1%NTC et du matériau pur.

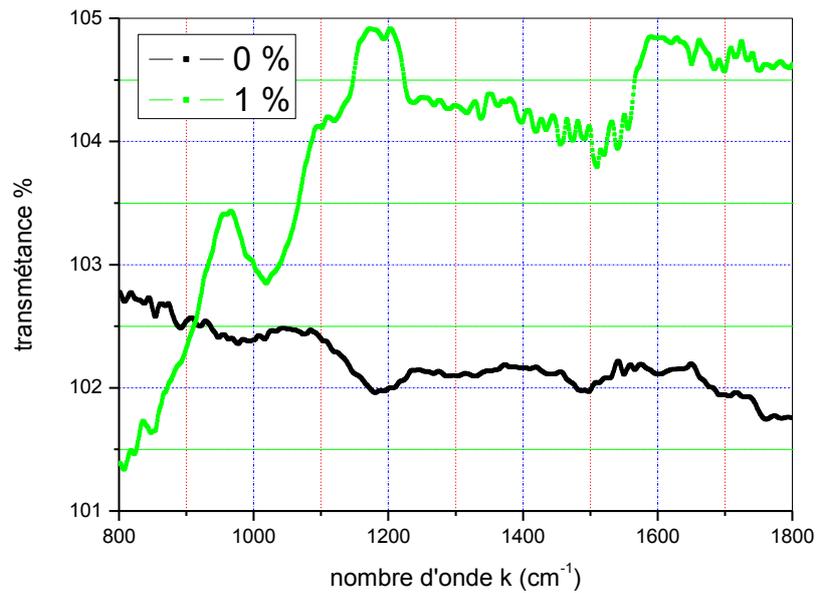


Fig. 75. FTIR de Polyéthylène avec 1 % de nanotube

La quantité 1%NTC introduite dans le polyéthylène a complètement modifiée le spectre infrarouge. Il est devenu très intense et de nouveaux pics sont apparus.

Sur la figure 76, on voit les spectres de PE+2.5%NTC et du matériau pur.

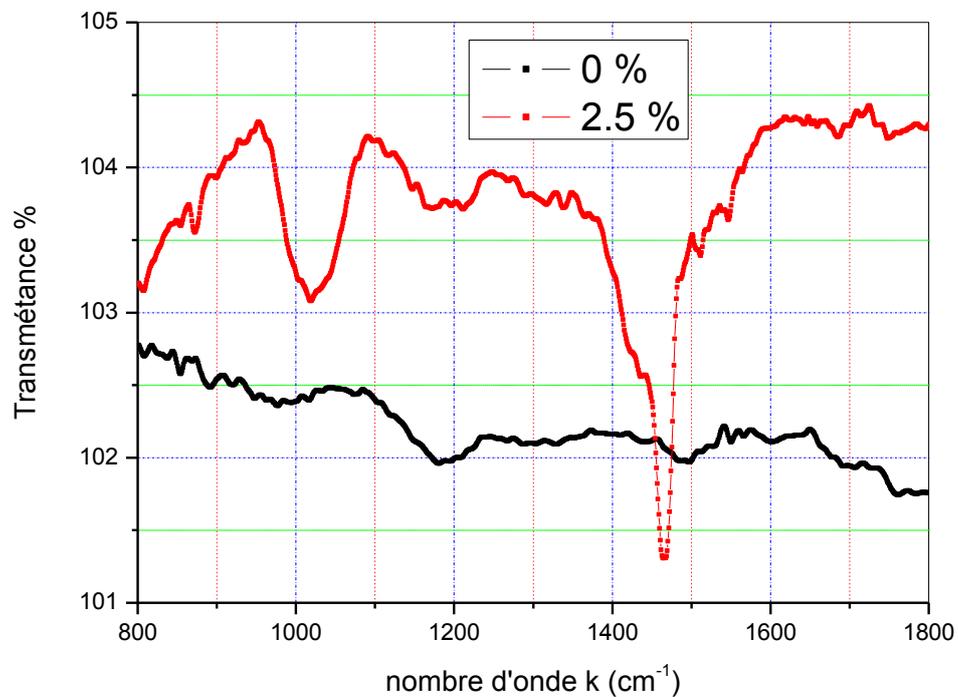


Fig. 76. FTIR de Polyéthylène avec 2,5 % de nanotube

La concentration de 2.5%NTC dans la matrice a fait naître une anomalie très intense. Les autres anomalies sont devenues plus étendues.

La dernière figure (fig. 77) représente les spectres infrarouges des trois nanomatériaux et celui du polyéthylène pur.

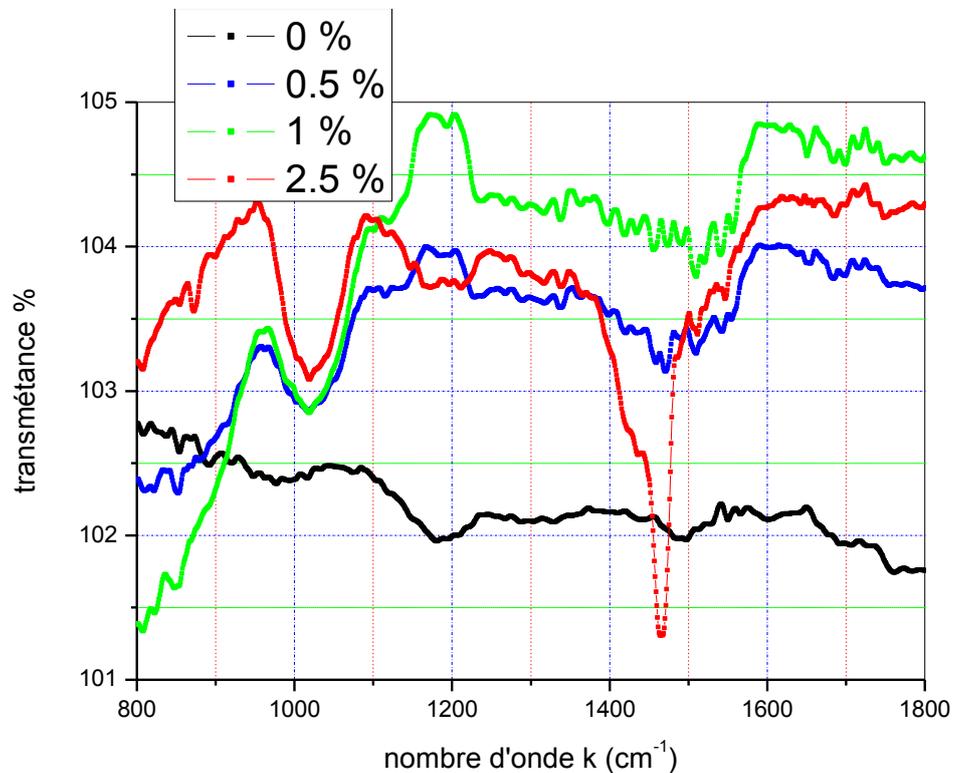


Fig. 77. FTIR de Polyéthylène avec 0, 0.5, 1, 2,5 % de nanotube

Les analyses spectroscopiques obtenues par l'infrarouge révèlent une importante intensification des spectres due à l'introduction des nanotubes de carbone dans le polyéthylène. Les allures des courbes des trois échantillons contenant des nanotubes de carbone ont changé de forme et sont devenues plus intenses. Celle du nanomatériau PE+ 1% NTC a la plus grande intensité. Aux hautes valeurs du nombre d'onde (k), les spectres infrarouges des trois nanocomposites ont la même forme, mais les intensités sont en fonction de la concentration. L'augmentation de la concentration de 0.5 à 1%NTC intensifie le spectre. En augmentant encore plus la concentration, le passage de 1 à 2.5%NTC, on constate l'effet inverse. Le spectre de PE+2.5%NTC diminue d'intensité [254].

V. CONCLUSION

Nous estimons que l'ensemble des résultats qui font l'objet de ce travail sont d'un apport certain dans le domaine des sciences des matériaux.

Concernant la dilatométrie, nous avons montré que la concentration de 1% (concentration intermédiaire entre 0.5 et 2.5% NTC) en nanotubes de carbone multiparois dans le polyéthylène donne la plus faible dilatation. Cela implique une importante utilisation de ce nanomatériau dans les divers domaines de l'industrie.

Concernant les essais mécaniques, l'injection de nanotubes de carbone multiparois dans le polyéthylène ont fait augmenter le domaine élastique.

Concernant la calorimétrie différentielle à balayage, l'insertion de différentes concentrations de nanotubes de carbone multiparois dans le polyéthylène ne change pas la forme des courbes DSC. Ces dernières contiennent chacune une anomalie calorimétrique apparaissant à 95°C.

L'utilisation de la spectroscopie Raman a montré que l'élévation de la concentration fait diminuer la quantité de défauts, améliore les qualités des nanocomposites, renforce la liaison C-C et conduit à une structure ordonnée.

Nous avons constaté une intensification importante des spectres obtenus par infrarouge des nanocomposites, le polyéthylène contenant des nanotubes de carbone multiparois. Les allures des courbes des trois nanocomposites, ont changé de forme et elles sont devenues plus intenses par rapport à celle du polyéthylène pur. La concentration moyenne 1% NTC donne une grande intensité.

Tous les résultats obtenus dans ce mémoire sont d'une importance certaine et témoignent du rôle positif de l'introduction des nanotubes de carbone multiparois. Ils sont devenus incontournables dans le domaine des sciences des matériaux puisqu'ils permettent la substitution des matériaux lourds et coûteux dans les différents domaines de l'industrie.

VI. REFERENCES

- [01] H. Frölich. Theory of dielectrics: dielectric constant and dielectric loss, 2nd ed. Clarendon Press, Oxford. 1958.
- [02] N.E El Bounia, P.M. Piccione, Experimental investigation of the rheological and electrical properties of poly (vinylidene fluoride) composites based on carbon black and carbon nanotubes synergy, *J. Polym. Eng.* 28: 141. 2008.
- [03] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley, C60: Buckminsterfullerene. *Nature*, 318: 162. 1985.
- [04] S. Iijima, Helical microtubules graphitic carbon. *Nature*, 354: 56. 1991.
- [05] A-C. Brosse, Dispersion des nanotubes de carbone à l'aide de copolymères triblocs dans des matrices en polyamide: Relation morphologie-propriétés électriques, Thèse de Doctorat. Univ. Pierre et Marie CURIE. 2009.
- [06] I. Teraoka, Polymer Solutions, An introduction to physical properties, Ed. Polytechnic University Brooklyn, New York. 2002.
- [07] Introduction-polymères-composites. Etudier.com. à partir de:
<http://www.etudier.com/dissertations/Introduction-Polymères-Composites/519312.html>
- [08]"Polymère" Microsoft ® Encarta ® 2007.
- [09] F. Moingeon, Synthèse de polymères dendronisés par polymérisation anionique vivante et fonctionnalisation de leur surface. Thèse de Doctorat; Université Louis Pasteur, Strasbourg I. 2006.
- [10] D.A. Tomalia, J. M. J. Fréchet. *Polym. Chemistry*, *J. Polym. Sci.* 40: 2719. 2002.
- [11] P.J. Flory. *Principles of Polymer Chemistry*; Ithaca, NY: Cornell University Press. 11: 521. 1953.
- [12] E. Buhleier, W. Wehner, F. Vögtle, Cascade and Nonskid-chain-like Synthesis of Molecular Cavity Topologies. *Synthesis*, 9:155. 1978.
- [13] Tomalia, D. A. Baker, H. Dewald, J. Hall, M. Kallos, G. Martin, S. Roeck, J. Ryder, J. Smith. *Polym.* Vol.17: 117, 1985.
- [14] G.R. Newkome, Z.Q. Yao, Baker, V.K.G. Gupta, Micelles. Part 1. Cascade molecules: a new approach to micelles, *J. Org. Chem.* Vol. 1985: 50. 2003.
- [15] S. Jouenne. Structuration et renforcement du polystyrène par des copolymères styrène/butadiène à gradient de composition, Thèse de Doctorat; Université Pierre et Marie Curie. 2005.

- [16] "Différents types de matières plastiques":
http://capsciences.net/upload/differents_plastiques
- [17] J.P. Mercier, E. Maréchal, *Traité des Matériaux, Chimie des Polymères*, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, vol. 13. 1993.
- [18] M. Fontanille et V. Jean-Pierre, *Polymérisation, Traité plastiques et composites*, Technique de l'Ingénieur, A3040, 1994.
- [19] F. Rault. *Les polymères solides*, Edition CEPADUES, Toulouse, France. 2002.
- [20] J. Audureau. *Synthèse industrielle des polyéthylènes*, Initiation à la chimie et à la physicochimie macromoléculaires, Edition Groupement français d'étude et d'application des polymères (GFP), 4: 1. 1982.
- [21] M. Hert. *Propriétés physiques et mécaniques des polyéthylènes*, Initiation à la chimie et à la physico-chimie macromoléculaires, Groupement français d'étude et d'application des polymères (GFP), 459: 100. 1982.
- [22] J.P. Trotignon, J. Verdu, A. Dobracginsky et M. Piperaud, *Matières Plastiques; structures-propriétés, mise-en-oeuvre, normalisation*, Edition Nathan, Paris, France. 22, 23. 1996.
- [23] M. Carrega, J.F. Agassant, M. Biron, C. Clozza, C. Duval, J.M. Haudin, C. Houdret, J.P. Machon, J.P. Queslel, B. Seguela, B. Villoutreix, R. Wirth, *Matériaux industriels – Matériaux polymères*, Dunod, Paris, France 2000.
- [24] Green wood, Earn Shaw, *Chemistry of the Elements*, 2nd edition, Butterworth Einmann. 1997.
- [25] J. E. Brady, J. R. Holumn, *Fundamentals of Chemistry*, 3rd edition, John Wiley & Sons, New York. 1998.
- [26] F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 5th edition, John Wiley & Sons, New York. 1998.
- [27] H. O. Pierson. *Handbook of carbon, graphite, diamond and fullerenes: properties, processing and applications*. Noyes Publications. Park Ridge. 1993.
- [28] B. I. Yakobson, R. E. Smalley, *Fullerene Nanotubes: C_{1,000,000} and Beyond*, *American Scientist*, 85: 324. 1997.
- [29] P. M. Ajayan. *Nanotubes from carbon*, *Chem. Rev.* 99: 1787. 1999.
- [30] <http://cnst.rice.edu/pics.html>
- [31] H. Kroto; *A Post-Buckminsterfullerene View of carbon chemistry*, *School of Chemistry and Molecular Sciences, University of Sussex, Brighton, UK*, 318: 162.1985.
- [32] <http://www.planetseed.com/fr/relatedarticle/prix-nobel-de-chimie-1996>

- [33] E. A. Rohlfing, D. M. Cox, A. Kaldor, production and characterization of supersonic carbon cluster beams, *J. Phys. Chem.* 81: 3322. 1984.
- [34] A. D. J. Haymet, Footballene: a theoretical prediction for the stable, truncated icosahedral molecule C₆₀, *J. Am. Chem. Soc.* 108: 319. 1986.
- [35] J. R. Heath, S. C. O'Brien, Q. Zhang, Y. Liu, R. F. Curl, H. W. Kroto, F. K. Tittel, R. E. Smalley, J. Am. Lanthanum complexes of spheroidal carbon shells. *Chem. Soc.* 107: 7780. 1985.
- [36] W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman Solid C₆₀: a new form of carbon . *Nature*, 347: 354. 1990.
- [37] A. F. Hebard, M. J. Rosseinsky, R. C. Haddon, D. W. Murphy, S. H. Glarum, T. T. M. Palstra, A. P. Ramirez, A. R. Kortan, Superconductivity at 18 K in potassium-doped C₆₀, *Nature*, 350: 600. 1992.
- [38] M. N. Regueiro, P. Monceau, J.-L. Hodeau, Crushing C₆₀ to diamond at room temperature. *Nature*, 355: 237. 1992.
- [39] T. W. Ebbesen, P. M. Ajayan. Large-scale synthesis of carbon nanotubes. *Nature*, 358: 220. 1992.
- [40] S. Iijima, T. Ichihashi. Single-shell carbon nanotubes of 1 nm diameter, *Nature*, 363: 603.1993.
- [41] D. S. Bethune, C. H. Kiang, M. S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez, R. Beyers. Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer wall. *Nature*, 363: 605. 1993.
- [42] S. Iijima, Direct observation of the tetrahedral bonding in graphitized carbon black by high resolution electron microscopy. *J. Cryst. Growth*, 5: 675. 1980.
- [43] H. W. Kroto. Carbon onions introduce new flavour to fullerene studies. *Nature*, vol. 363: 603. 1992.
- [44] D. Ugarte, Curling and closure of graphitic networks under electron beams. *Nature*, 359: 707. 1992.
- [45] <http://www.pa.msu.edu/cmp/csc/nttimeline.html>
- [46] M. Kociak, A. Y. Kasumov, S. Guéron, B. Reulet, I. I. Khodos, Y. B. Gorbatov, V. T. Volkov, L. Vaccarini, H. Bouchiat, *Phys. Rev. Lett.* 86: 2416. 2001.
- [47] C. Journet, W. K. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, M. Lamy de la Chapelle, S. Lefrant, P. Deniard, R. Lee, J. E. Fischer. Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique, *Nature*, 388: 756. 1997.

- [48] A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y. Hee Lee, S. Gon Kim, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, G. E. Scuseria, D. Tománek, J. E. Fischer, R. E. Smalley. Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes. *Science*, 273: 483. 1996.
- [49] Ya-Li Li, Ian A. Kinloch, Milo S.P. Sha.er, Junfeng Geng, Brian Johnson, Alan H. Windle. *Chemical Physics Letters*, 384: 98. 2004.
- [50] N .Valentin, Popov. Carbon nanotubes: properties and application, *Mat Sci and Eng. R* 43: 61. 2004.
- [51] S. Iijima, T. Ichihashi, Single-Shell Carbon Nanotubes of 1-Nm Diameter. *Nature*, 363: 603. 1993.
- [52] D.S. Bethune, C.H. Kiang, M.S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez, R. Beyers, Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls. *Nature*, 363: 605.1993.
- [53] A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, et al. Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes. *Science*, 273: 483. 1996.
- [54] M.J. Yacaman, M.M. Yoshida, L. Rendon, J.G. Santiesteban, Catalytic Growth of Carbon Microtubules with Fullerene Structure. *Appl. Phys. Lett.* 62: 202. 1993.
- [55] T.W. Ebbesen, P.M. Ajayan, Large Scale Synthesis of Carbon Nanotubes. *Nature*, 358: 220. 1992.
- [56] C. Journet, W.K. Maser, P. Bernier, et al. Large Scale Production of Single Walled Carbon Nanotubes by the Electric Arc Technique. *Nature*, 388: 756. 1997.
- [57] S. Farhat, M. Lamy de la Chapelle, A. Loiseau, C. D. Scott, S. Lefrant, C. Journet, P. Bernier, J. Chem. Diameter control of single-walled carbon nanotubes using argon-helium mixture gases. *Phys.* 115: 9606. 2001.
- [58] J. M. Lambert, P. M. Ajayan, P. Bernier, J. M. Planeix, V. Brotons, B. Coq, J. Castaing, Improving conditions towards isolating single-shell carbon nanotubes, *Chem. Phys. Lett.* 226: 364. 1994.
- [59] Z. Shi, Y. Lian, X. Zhou, Z. Gu, Y. Zhang, S. Iijima, L. Zhou, K. T. Yue, S. Zhang. Mass-production of single-wall carbon nanotubes by arc discharge method. *Carbon*, 37: 1449. 1999.
- [60] M. Takizawa, S. Bandow, M. Yudasaka, Y. Ando, H. Shimoyama, S. Iijima. Change of tube diameter distribution of single-wall carbon nanotubes induced by changing the bimetallic ratio of Ni and Y catalysts, *Chem. Phys. Lett.* 326: 351. 2000.

- [61] R. E. Smalley, A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y. Hee Lee, S. Gon Kim, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, G. E. Scuseria, D. Tománek, J. E. Fischer. Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes, *Science*, 273: 483. 1996.
- [62] S. Fan, W. Liang, H. Dang, N. Franklin, T. Tombler, M. Chapline. *Phys. E: Low-Dimensional Syst Nanostructures*, 8: 179. 2000.
- [63] Z.K. Tang, L. Zhang, N. Wang, X.X. Zhang, G.H. Wen, G.D. Li, Superconductivity in 4 angstrom single-walled carbon nanotubes. *Science*, 292: 2462. 2001.
- [64] H. Ago, S. Obshima, K. Uchida, M. Yumura, Nanotechnology and nanostructured materials: trends in carbon nanotubes. *J Phys. Chem. B* 105: 10453.2001.
- [65] C. Journet, P. Bernier. Production of carbon nanotubes, *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, A 67: 1. 1998.
- [66] A.G. Mamalis, L.O.G. Vogtländer, A. Markopoulos, Nanotechnology and nanostructured materials: trends in carbon nanotubes. *Precision Engineering*, 28: 16. 2004.
- [67] Kirsten Edgar, L. John, Aerosol-based synthesis of carbon nanotubes. *Spencer Current Applied Physics*, 4: 121. 2004.
- [68] S. Xie, W. Li, Z. Pan, B. Chang, L. Sun, Carbon Nanotube arrays. *Mater Sci Eng. A* 286: 11. 2000.
- [69] W.Z. Li, S.S. Xie, L.X. Qian, B.H. Chang, B.S. Zou, W.Y. Zhou, Large-Scale Synthesis of Aligned Carbon Nanotubes. *Science*, 274: 1701. 1996.
- [70] R. Khare and S. Bose, "Carbon Nanotube Based Composites- A Review," *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering*, Vol. 4 No. 1, 2005, pp. 31-46.
- [71] J. Livage. *Solid State Ionics*, Proceedings of the 10th International Conference on Solid State Ionics. 86: 935. 1996.
- [72] Jieshan Qiu, Yongfeng Li, Yunpeng Wang, Wen Li, Production of carbon Nanotubes from coal. *Fuel Processing Technology*, 85: 1663. 2004.
- [73] Mingwang Shao, Debao Wang, Guihua Yu, Bing Hu, Weichao Yu, Yitai Qian, The synthesis of Carbon Nanotubes at low temperature. *Carbon*, 42: 183. 2004.
- [74] R. Khare, S. Bose, Carbon Nanotube Based Composites- A Review. *Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering*, 4: 31. 2005.
- [75] Ming-wei Li, Zheng Hu, Xi-zhang Wang, Qiang Wu, Yi Chen, Yi-Ling Tian, Low-temperature synthesis of carbon nanotubes using corona discharge plasma at atmospheric pressure. *Diamond and Related Materials*, 13: 111. 2004.
- [76] C.N.R. Rao, A. Govindaraj, Gautam Gundiah, S.R.C. Vivekchand, Nanotubes and nanowires. *Chemical Engineering Science*, 22: 4665. 2004.

- [77] K. B. Shelimov, R. O. Esenaliev, A. G. Rinzler, C. B. Huffman, R. E. Smalley. Purification of single-wall carbon nanotubes by ultrasonically assisted filtration, *Chem. Phys. Lett.* 282: 429. 1998.
- [78] T. W. Ebbesen, P. M. Ajayan, H. Hiura, H. Tanigaki. Purification of nanotubes, *Nature*, 367: 519. 1994.
- [79] Tohji, K. Goto, T. Takahashi, H. Shinoda, Y. Shimizu, N. Jeyadevan, B. Matsuoka, I. Saito, Y. Kasuya, A. Ohsuna, T. Hiraga, K. Nishina, Purifying Single-Walled Nanotubes, *Nature*, 383: 679. 1996.
- [80] M. Monthieux, B. W. Smith, B. Burtiaux, B. Claye, J. E. Fischer, D. E. Luzzi, Sensitivity of single-wall carbon nanotubes to chemical processing: an electron microscopy investigation, *Carbon*, 39: 1251. 2001.
- [81] Zhou, O. Gao, B. Bower, C. Fleming, L. Shimoda, H. Structure and electrochemical properties of carbon nanotube intercalation compounds. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 340: 541. 2000.
- [82] Monthieux, M. Smith, B. W. Burtiaux, B. Claye, A. Fischer, J. E. Luzzi, D. E. Sensitivity of single-wall carbon nanotubes to chemical processing: an electron microscopy investigation, *Carbon*, 39: 1251. 2001.
- [83] O. Zhou, H. Shimoda, B. Gao, S. Oh, L. Fleming, G. Yue. Materials Science of Carbon Nanotubes: Fabrication, Integration, and Properties of Macroscopic Structures of Carbon Nanotubes. Curriculum in Applied and Materials Sciences, and Department of Physics and Astronomy, University of North Carolina, Chapel Hill, North Carolina 27599. 35: 1045. 2002
- [84] W. Z. Li, S. S. Xie, L. X. Qian, B. H. Chang, B. S. Zou, W. Y. Zhou, R. A. Zhao, G. Wang. Large-scale synthesis of aligned carbon nanotubes, *Science*, vol. 274, 1701.1996.
- [85] W. A. de Heer, W. S. Bacsa, A. Châtelain, T. Gerfin, R. Humphrey-Baker, L. Forró, D. Ugarte. Aligned carbon nanotube films: production and optical and electronic properties, *Science*, 268: 845.1995.
- [86] L. Henrard, A. Loiseau, C. Journet, P. Bernier. What is the chirality of single wall nanotubes produced by arc discharge? An electron diffraction study, *Synthetic Metals*, 103: 2533. 1999.
- [87] T.W. Odom, J.L. Huang, P. Kim, C.M. Lieber. Atomic structure and electronic properties of single-walled carbon nanotubes, *Nature*, 391: 62. 1998.
- [88] J.W.G. Wildöer, L.C. Venema, A.G. Rinzler, R.E. Smalley, C. Dekker. Electronic structure of atomically resolved carbon nanotube. *Nature*, 391: 59. 1998.

- [89] A. Hassanien, M. Tokumoto, Y. Kumazawa, H. Kataura, Y. Maniwa, S. Suzuki, Y. Achiba. Atomic structure and electronic properties of single-wall carbon nanotubes probed by scanning tunneling microscopy at room temperature, *App. Phys. Lett.* 73: 3839. 1998.
- [90] G. S. Duesberg, W. Blau, H. J. Byrne, J. Muster, M. Burghard, S. Roth. Chromatography of carbon nanotubes. *Synth. Met.* 103: 2484. 1999.
- [91] G. S. Duesberg, J. Muster, V. Krstic, M. Burghard, S. Roth. Chromatographic size separation of single-wall carbon nanotubes. *Applied Physics A: Materials Science & Processing, A* 67: 117. 1998.
- [92] E. T. Mickelson, I. W. Chiang, J. L. Zimmerman, P. J. Boul, J. Lozano, J. Liu, R. E. Smalley, R. H. Hauge, J. L. Margrave. Solvation of fluorinated single-wall carbon nanotubes in alcohol solvents, *J. Phys. Chem.* 103: 4318. 1999.
- [93] M. Holzinger, O. Vostrowsky, A. Hirsch, F. Hennrich, M. Kappes, R. Weiss, F. Jellen. Side wall functionalization of carbon nanotubes, *Angew. Chem. Int. Ed.* 40: 4002. 2000.
- [94] J. Liu, M. J. Casavant, M. Cox, D. A. Walters, P. Boul, W. Lu, A. J. Rimberg, K. A. Smith, D. T. Colbert, R. E. Smalley. Controlled deposition of individual single-walled carbon nanotubes on chemically functionalized templates, *Chem. Phys. Lett.* 303: 125. 1999.
- [95] K. H. Choi, J. P. Bourgoin, S. Auvray, D. Esteve, G. S. Duesberg, S. Roth, M. Burghard. Controlled deposition of carbon nanotubes on a patterned substrate. *Surface Science*, 462 : 195. 2000.
- [96] C. Journet, W. K. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, M. Lamy de la Chapelle, S. Lefrant, P. Deniard, R. Lee, J. E. Fischer. Large scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric arc technique, *Nature*, 388: 756. 1997.
- [97] A. G. Rinzler, J. Liu, H. Dai, P. Nikolaev, C. B. Huffman, F. J. Rodríguez-Macías, P. J. Boul, A. H. Lu, D. Heymann, D. T. Colbert, R. S. Lee, J. E. Fischer, A. M. Rao, P. C. Eklund, R. E. Smalley. Large-scale purification of single-wall carbon nanotubes: process, product and characterization, *App. Phys.* 67 : 29. 1998.
- [98] L. Duclaux, K. Méténier, J. P. Salvetat, P. Lauginie, S. Bonnamy, F. Béguin, Electronic and structural properties of alkali doped SWNT. *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.* 340: 769. 2000.
- [99] P. Launois, A. Marucci, B. Vigolo, P. Bernier, A. Derré, P. Poulin, J. Nanosci. Structural characterization of nanotube fibers by X-Ray scattering, *Nanotech.* 1: 125. 2000.

- [100] B. W. Smith, Z. Benes, D. E. Luzzi, J. E. Fischer, D. A. Walters, M. J. Casavant, J. Schmidt, R. E. Smalley. Structural anisotropy of magnetically aligned single-wall carbon nanotube films, *App. Phys. Lett.* 77: 663. 2000.
- [101] M. Lamy de la Chapelle. Etude des nanotubes de carbone par spectroscopie Raman, thèse de doctorat de l'Université de Nantes. 1998.
- [102] A. M. Rao, E. Richter, S. Bandow, B. Chase, P. C. Eklund, K. A. Williams, S. Fang, K. R. Subbaswamy, M. Menon, A. Thess, R. E. Smalley, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus. Diameter-selective Raman scattering from vibrational modes in carbon nanotubes, *Science*, 275: 187. 1997.
- [103] H. Kataura, Y. Kumazawa, Y. Maniwa, I. Umezu, S. Suzuki, Y. Ohtsuka, Y. Achiba. Optical properties of single-wall carbon nanotubes, *Synth.Met.* 103: 2555. 1999.
- [104] M. Takizawa, S. Bandow, M. Yudasaka, Y. Ando, H. Shimoyama, S. Iijima. Change of tube diameter distribution of single-wall carbon nanotubes induced by changing the bimetallic ratio of Ni and Y catalysts, *Chem. Phys. Lett.* 326: 351. 2000.
- [105] M. Lamy de la Chapelle, S. Lefrant, C. Journet, W. Maser, P. Bernier, A. Loiseau. Raman studies on single walled carbon nanotubes produced by the electric arc technique, *Carbon*, 36: 705. 1998.
- [106] E.T. Mickelson, C.B. Huffman, A.G. Rinzler, R.E. Smalley, R.H. Hauge, J.L. Margrave. Fluorination of single-wall carbon nanotubes, *Chem. Phys. Lett.* 296: 188. 1998.
- [107] J. L. Bahr, J. Yang, D. V. Kosynkin, M. J. Bronikowski, R. E. Smalley, J. M. Tour, J. Am. Functionalization of carbon nanotubes by electrochemical reduction of aryl diazonium salts : a bucky paper electrode, *Chem. Soc.* 123: 6536. 2001.
- [108] P. J. Boul, E. T. Mickelson, C. B. Huffman, L. M. Ericson, I. W. Chiang, K. A. Smith, D. T. Colbert, R. H. Hauge, J. L. Margrave, R. E. Smalley. Reversible side wall functionalization of buckytubes, *Chem. Phys. Lett.* 310: 367. 1999.
- [109] I. W. Chiang, B. E. Brinson, A. Y. Huang, P. A. Willis, M. J. Bronikowski, J. L. Margrave, R. E. Smalley, R. H. Hauge. Purification and characterization of single-wall carbon nanotubes (SWNTs) obtained from the gas-phase decomposition of CO (HiPco Process), *J. Phys. Chem.* 105: 8297. 2001.
- [110] Z. Shi, Y. Lian, F. Liao, X. Zhou, Z. Gu, Y. Zhang, S. Iijima. Purification of single-wall carbon nanotubes, *Solid State Communications*, 112: 35. 1999.
- [111] Sander J. Tans, Alwin R. M. Verschueren, Cees Dekker, Room temperature transistor based on a single carbon nanotube. *Nature*, 393: 49. 1998.

- [112] B.Q. Wei, Reliability and current carrying capacity of carbon nanotubes. *Appl Phys Lett* 79:1172. 2001.
- [113] D.H. Robertson, D.W. Brenner, J.W. Mintmire, Energetics of nanoscale graphitic tubules. *Phys. Rev. B* 45: 12592. 1992.
- [114] S. Revo, A. Alekseev, E. Ivanenko, T. Labii, A. Boubertakh, S. Hamamda. Structure, tribotechnical, and thermophysical characteristics of the fluoroplastic carbon nanotubes material. *Nanoscale Research Letters*, 9: 213. 2014.
- [115] M.M.J. Treacy, T.W. Ebbesen, J.M. Gilson, Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes. *Nature*, 381: 678. 1996.
- [116] A. Krishnan, E. Dujardin, T.W. Ebbesen, P.N. Yianilos, M.M.J. Treacy, Young's modulus of single-walled nanotubes. *Phys. Rev. B* 58: 14013. 1998.
- [117] M.F. Yu, O. Lourie, M.J. Dyer, K. Moloni, T.F. Kelly, R.S. Ruoff, Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load. *Science*, 287: 637. 2000.
- [118] M.F. Yu . *Phys*, Tensile Loading of Ropes of Single Wall Carbon Nanotubes and their Mechanical Properties. *Rev. Lett.* 84: 5552. 2000.
- [119] B.I. Yakobson, C.J. Brabec, J. Bernholc, Nanomechanics of Carbon Tubes: Instabilities beyond Linear Response. *Phys. Rev. Lett.* 76: 2511. 1996.
- [120] J. Hone, Phonons and Thermal Properties of Carbon Nanotubes. *Applied Physics*, 80: 273. 2001.
- [121] W. Yi, L. Lu, D.L. Zhang, Z.W. Pan, S.S. Xie, Linear specific heat of carbon nanotubes. *Phys. Rev. B* 59: 9015. 1999.
- [122] A. Mizel, L.X. Benedict, M.L. Cohen, S.G. Louie, A. Zettl, N.K. Budraa, W.P. Beyermann, Analysis of the low-temperature specific heat of multiwalled carbon nanotubes and carbon nanotube ropes. *Phys. Rev.* 289: 1730. 1999.
- [123] J.C. Lasjaunias, K. Biljakoviæ, Z. Benes, J.E. Fischer, P. Monceau, Low-temperature specific heat of single-wall carbon nanotubes. *Phys. Rev. B* 65: 113409. 2002.
- [124] J. Hone, M. Whitney, C. Piskoti, A. Zettl, Thermal conductivity of single-walled carbon nanotubes. *Phys. Rev. B* 59: 2514.1999.
- [125] P. Kim, L. Shi, A. Majumdar, P.L. Mc Euen, Thermal Transport Measurements of Individual Multiwalled Nanotubes. *Phys. Rev. Lett.* 87: 215502. 2001.
- [126] L. X Benedict, S. G Louie, M.L. Cohen, Heat capacity of carbon nanotubes. *Solid State Comm.* 100: 177. 1996.

- [127] N. Popov, Low-temperature specific heat of nanotube systems. *Phys. Rev. B* 66: 153408. 2002.
- [128] J. Hone, I. Ellwood, M. Muno, A. Mizal, M.L. Cohen, A. Zettl, A.G. Rinzler, R.E. Smalley, Thermo-electric power of single-walled carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.* 80: 1042. 1998.
- [129] M. Tian, F. Li, L. Chen, Z. Mao, Thermoelectric power behaviour in carbon nanotubes bundles from 4.2 to 300K. *Phys. Rev. B* 58: 1166. 1998.
- [130] L. Grigorian, G.U. Sumanasekera, A.L. Loper, S.L. Fang, J.L. Allen, P.C. Eklund, Giant thermopower in carbon nanotubes: A one-dimensional Kondo system. *Phys. Rev. B* 60: 11309. 1999.
- [131] Jose-Yacaman M, L. Rendon, J. Arenas, M.C.S. Puche. "Maya Blue Paint: An Ancient Nanostructured Material." *Science* 273. 5272: 223. 1996 .
- [132] S. Padovani, C. Sada, P. Mazzoldi, B. Brunetti, I.B.A. Sgamellotti, A. Giulivi, A. D'Acapito, G. Battaglin. Copper in glazes of Renaissance luster pottery: Nanoparticles, ions, and local environment. *Journal of Applied Physics* 93, 12: 10058. 2003.
- [133] A. Peigney, Ch. Laurent, E. Flahaut, A. Rousset, Carbon nanotubes in novel ceramic matrix nanocomposites. *Ceramics International*, 26: 677. 2000.
- [134] S. Rul, F. Lefèvre-schlick, E. Capria, Ch. Laurent, A. Peigney, Percolation of single-walled carbon nanotubes in ceramic matrix nanocomposites. *Acta Materialia*, 26: 677. 2004.
- [135] A. Peigney, E. Flahaut, Ch. Laurent, F. Chastel, A. Rousset, Aligned carbon nanotubes in ceramic-matrix nanocomposites prepared by high temperature extrusion. *Chemical Physics Letters*, 352: 20. 2002.
- [136] E. Flahaut, A. Peigney, Ch. Laurent, Ch. Marlie Re, F. Chastel And A. Rousset, Carbon Nanotube–Metal–Oxide Nanocomposites: Microstructure, electrical conductivity and mechanical properties . *Acta Mater*, 48: 3803. 2000.
- [137] D. D. L. Chung. *Carbon fiber composites*, Boston, Butter worth-Heinemann; chap. 7. 1994.
- [138] S. Rawal, *Metal-Matrix Composites for Space Applications*. *JOM*, 53: 14. 2001.
- [139] T. Kuzumaki, K. Miyazawa, H. Ichinose, K. Ito. *J. Mater*, Processing of Carbon nanotube reinforced Aluminium Composites. *Res.* 13: 2445. 1998.

- [140] T. Kuzumaki, O. Ujiie, H. Ichinose, K. Ito, Mechanical Characteristics and Preparation of Carbon Nanotube Fiber-Reinforced Ti Composite. *Adv. Eng. Mater.* 2: 416 2000.
- [141] S. Revo, S. Hamamda, K. Ivanenko, O. Boshko, A. Djarri and A. Boubertakh. *Nanoscale Research Letters*, 10: 170. 2015.
- [142] W. X. Chen, J. P. Tu, L. Y. Wang, H. Y. Gan, Z. D. Xu and X. B. Zhang, Tribological application of carbon nanotubes in a metal-based composites coating and composites. *Carbon*, 41: 215. 2003.
- [143] R. Andrews, M.C. Weisenberger. *Current Opinion in Solid State and Material Science*, 8: 31. 2004.
- [144] J.K.W. Sandler, J.E. Kirk, I.A. Kinloch, M.S.P. Sha, A.H. Windle, Ultra-low electrical percolation threshold in carbon nanotube-epoxy composites. *Polymer*, 44: 5893. 2003.
- [145] P. Kim, L. Shi, A.Majumdar, P.L. McEuen, Thermal Transport Measurements of Individual Multiwalled Nanotubes. *Phys Rev Lett.* 87: 2155021. 2001.
- [146] K.T.Lau, D.Hui, Composites, The revolutionary creation of new advanced materials-carbon nanotubes. *B* 33: 263. 2002.
- [147] Min-Kang Seo, Soo-Jin Park, Electrical resistivity and rheological behavior of carbon nanotubes-filled polypropylene composites. *Chemical Physics Letters*, 395: 44. 2004.
- [148] J. Emilie, Siochia, C. Dennis Working, Cheol Park, T. Peter Lilleheia, T. Jason Rouse, C. Crystal Topping, Arup R. Bhattacharyya, Satish Kumar. *Composites*, B 35: 439. 2004.
- [149] Petra Pötschke, A.R. Bhattacharyya, Andreas Janke, Melt mixing of polycarbonate with multiwalled carbon nanotubes: Microscopic studies on the state of dispersion. *European Polymer Journal*, 40: 137. 2004.
- [150] Rupesh Khare, Suryasarathi Bose, Carbon Nanotube Based Composites- A Review. *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering*, 4: 1. 2005
- [151] A.R. Bhattacharyya, Petra Pötschke, Mahmoud Abdel-Goad, Dieter Fischer, Effect of encapsulated SWNT on the mechanical properties of melt mixed A12/SWNT composites. *Chemical Physics Letters*, 392: 28. 2004.
- [152] Yaobang Zou, Yongcheng Feng, Lu Wang, Xiaobo Liu, Processing and properties of MWNT/HDEP composites. *Carbon*, 42: 271. 2004.

- [153] Shuying Yang, Jose Rafael Castilleja, E.V. Barrerab, Karen Lozanoa, Thermal analysis of an acrylonitrile–butadiene–styrene/SWNT composite. *Polymer Degradation and Stability*, 83: 383. 2004.
- [154] Yu-Hsuan Liao, Olivier Marietta-Tondin, Zhiyong Liang, Chuck Zhang, Ben Wang, Investigation of the dispersion process of SWNTs/SC-15 epoxy resin nanocomposites. *Materials Science and Engineering, A* 385: 175. 2004.
- [155] F.H. Gojny, M.H.G. Wichmann, U. Kopke, B. Fiedler, K. Schulte, Carbon nanotube-reinforced epoxy-composites: enhanced stiffness and fracture toughness at low nanotube content. *Composites Science and Technology*, 64: 2363. 2004.
- [156] Jijun Zeng, Bethany Saltysiak, W.S. Johnson, A. David Schiraldi, Satish Kumar, Processing and properties of poly(methyl methacrylate)/carbon nano fiber composites . *Composites, B* 35: 173. 2004.
- [157] A. Cynthia, L.Jeffrey, Sivaram Arepalli, James M. Tour, R. Krishnamoorti, Dispersion of Functionalized Carbon Nanotubes in Polystyrene. *Macromolecules*, 35: 8825. 2002.
- [158] S. Iijima, Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 354: 56. 1991.
- [159] R. H. Baughman, A.A. Zakhidov, W. A. de Heer. Carbon Nanotubes: the Route Toward Applications. *Science*, 297: 787. 2002.
- [160] M. Moniruzzaman, K.I. Wine. Polymer Nanocomposites Containing Carbon Nanotubes. *Macromolecules*, 39: 5194. 2006.
- [161] N. Grossiord, J. Loos, O. Regev, Koning. Toolbox for dispersing carbon nanotubes into polymers to get conductive nanocomposites. *Chemistry of Materials*, 18: 1089. 2006.
- [162] F. Ciardelli, S. Coiai, E. Passaglia, A. Pucci, G. Ruggeri. Nanocomposites based on polyolefins and functional thermoplastic materials. *Polymer International*, 57: 805. 2008.
- [163] P. Judeinstein, C. Sanchez, Hybrid organic-inorganic materials:A land of multi-disciplinarity *Journal of Materials Chemistry*, 6: 511. 1996.
- [164] M.O. Connell, Carbon Nanotubes. Properties and Applications, 1ed: 360. CRC Press. Taylor & Francis Group, LLC. 2006.
- [165] Y. Gogotsi. Carbon Nanomaterials. CRC Press, 360, 9780849327483. 2006.
- [166] Z. Spitalsky, D. Tasis, K. Papagelis, C. Galiotis. Carbon nanotube-polymer composites: Chemistry, processing, mechanical and electrical properties. *Progress in Polymer Science*, 35: 357. 2010.

- [177] S. Osswald, S. Flahaut, Y. Gogotsi. In situ Raman spectroscopy study of oxidation of double and single-wall carbon nanotubes. *Chemistry of Materials*, 18: 1525. 2006.
- [178] Q. Yang, L. Wang, W. Xiang, J. Zhu, J. Li. Grafting polymers onto carbon black surface by trapping polymer radicals. *Polymer*, 48: 2866. 2007.
- [169] X. Deng, G. Jia, H. Wang, H. Sun, X. Wang, S. Yang, T. Wang, Y. Liu. Translocation and fate of multi-walled carbon nanotubes in vivo. *Carbon*, 45: 1419. 2007.
- [170] T. X. Liu, T. X. Phang, L. Shen, S.Y. Chow, W. D. Zhang. Morphology and mechanical properties of multiwalled carbon nanotubes reinforced nylon-6 composites. *Macromolecules*, 37: 7214. 2004.
- [171] E.J. Siochi, D. C. Working, C. Park, P. T. Lillehei, J. H. Rouse, C. C. Topping. Melt processing of SWCNT-polyimide nanocomposite fibers. *Composites*, 35: 439. 2004.
- [172] P. Potschke, T.D. Fornes, D.R. Paul. Rheological behavior of multiwalled carbon nanotube / polycarbonate composites. *Polymer*, 43: 3247. 2002.
- [173] C. Li, Q. Zhao, H. Deng, C. Chen, K. Wang, Q. Zhang, F. Chen, Q. Fua. Preparation, structure and properties of thermoplastic olefin nanocomposites containing functionalized carbon nanotubes. *Polymer international*, 60: 1629. 2011.
- [174] Z. N. Zhang, J. Zhang, P. Chen, B. Q. Zhang, J. S. He, G. H. Hu. Enhanced interactions between multi-walled carbon nanotubes and polystyrene induced by melt mixing. *Carbon*, 44: 692. 2006.
- [175] M. L. Shofner, V. N. Khabashesku, E.V. Barrera, Processing and mechanical properties of fluorinated single-wall carbon nanotube polyethylene composites. *Chemistry of Materials*, 18: 906. 2006.
- [176] H. Mahfuz, A. Adnan, V. K. Rangari, S. Jeelani. Manufacturing and characterization of carbon nanotube/polyethylene composites. *International Journal of Nanoscience*, 4: 55. 2005.
- [177] S. L. Ruan, P. Gao, T. X. Yu. Ultra-strong gel-spun UHMWPE fibers reinforced using multiwalled carbon nanotubes. *Polymer*, 47: 1604. 2006.
- [178] J. L. Bahr, J.M. Tour. Processing and mechanical properties of fluorinated single-wall carbon nanotube-polyethylene composites. *Chemistry of Materials*, 13: 3823. 2001.
- [179] V. Georgakilas, K. Kordatos, M. Prato, D.M. Guldi, M. Holzinger, A.J. Hirsch. Organic functionalization of carbon nanotubes. *Journal of the American Chemical Society*, 124: 760. 2002.

- [180] H. Peng, P. Reverdy, V.N. Khabashesku, J.L. Margrave. Sidewall functionalization of single-walled carbon nanotubes with organic peroxides. *Chemical Communications*, 362. 2003.
- [181] S. Qin, D. Qin, W.T. Ford, D.E. Resasco, J.E. Herrera, Functionalization of single-walled carbon nanotubes with polystyrene via grafting to and grafting from methods. *Macromolecules*. 37: 752. 2004.
- [182] J. E. Riggs, Z. Guo, D.L. Carroll, Y. Sun-P. Strong luminescence of solubilized carbon nanotubes. *Journal of the American Chemical Society*, 122: 5879. 2000.
- [183] P. Umek, J.W. Seo, K. Hernadi, A. Mrzel, P. Pechy, D.D. Mihailovic, L. Forro. Addition of carbon radicals generated from organic peroxides to single wall carbon nanotubes. *Chemistry of Materials*, 15: 4751. 2003.
- [184] Y. K. Liu, Z. L. Yao, A. Adronov. Functionalization of single-walled carbon nanotubes with well-defined polymers by radical coupling. *Macromolecules*, 38: 1172. 2005.
- [185] M.S.P. Shaffer, K. Koziol. Polystyrene grafted multi-walled carbon nanotubes. *Chemical Communications*, 2074. 2002.
- [186] H. Kong, C. Gao, D.Y. Yan. Controlled functionalization of multiwalled carbon nanotubes by in situ atom transfer radical polymerization. *Journal of the American Chemical Society*, 126: 412. 2004.
- [187] D. Baskaran, J.W. Mays, M.S. Bratcher. Polymer-grafted multiwalled carbon nanotubes through surface-initiated polymerization. *Angewandte Chemie International Edition*, 43: 2138. 2004.
- [188] O. Breuer, U. Sundararaj. Polymer/carbon nanotube composites. *Polymer Composites*, 25: 630. 2004.
- [189] I. Tiwari, K.P. Singh. M. Singh. An insight review on the application of polymer-carbon nanotubes based composite material in sensor technology. *Russian Journal of General Chemistry*, 79: 2685. 2009.
- [190] A.L. Martínez-Hernández, C. Velasco-Santos, V.M. Castaño. Carbon Nanotubes Composites: Processing, Grafting and Mechanical and Thermal Properties. *Current Nanoscience*, 6: 12. 2010.
- [191] L. Jin, C. L. Bower, O. Zhou, Alignment of carbon nanotubes in a polymer matrix by mechanical stretching. *Applied Physics Letters*, 73: 1197. 1998.

- [192] J. N. Coleman, M. Cadek, R. Blake, V. Nicolosi, K.P. Ryan, C. Belton. High performance nanotube-reinforced plastics: Understanding the mechanism of strength increase. *Advanced Functional Materials*, 14: 791. 2004.
- [193] M. Cadek, J.N. Coleman, K.P. Ryan, V. Nicolosi, G. Bister, A. Fonseca. Reinforcement of polymers with carbon nanotubes: The role of nanotube surface area. *Nano Letters*, 4: 353. 2004.
- [194] M. Cadek, J.N. Coleman, V. Barron, K. Hedicke, W. J. Blau. Morphological and mechanical properties of carbon-nanotube-reinforced semicrystalline and amorphous polymer composites. *Applied Physics Letters*, 81: 5123. 2002.
- [195] R. Andrews, D. Jacques, M. Minot, T. Rantell. Fabrication of carbon multiwall nanotube/polymer composites by shear mixing. *Macromolecular. Materials and Engineering* 287: 395. 2002.
- [196] O. Breuer, U. Sundararaj. Big returns from small fibers. A review of polymer/carbon nanotube composites. *Polymer Composites*, 25: 630. 2004.
- [197] P. Potschke, A.R. Bhattacharyya, A. Janke, H. Goering. Melt mixing of polycarbonate/multi-wall carbon nanotube composites. *Composite Interfaces* 10: 389. 2003.
- [198] R. Andrews, D. Jacques, D.L. Qian, T. Rantell. Multiwall carbon nanotubes: Synthesis and application. *Accounts of Chemical Research*, 35: 1008. 2002.
- [199] W. Tang, M.H. Santare, S.G. Advani. Melt processing and mechanical property characterization of multi-walled carbon nanotube/high density polyethylene (MWNT/HDPE) composite films. *Carbon*, 41: 2779. 2003.
- [200] Z. Jia, Z. Wang, C. Xu, J. Liang, B. Wei, D. Wu. Study on poly(methyl methacrylate)/carbon nanotube composites. *Materials Science and Engineering A*, 271: 395. 1999.
- [201] D. Bonduel, M. Mainil, M. Alexandre, F. Monteverde, P. Dubois. Supported coordination polymerization: a unique way to potent polyolefin carbon nanotube nanocomposites. *Chemical Communications*, 41: 781. 2005.
- [202] M.B. Bryning, D.E. Milkie, M.F. Islam, J.M. Kikkawa, A.G. Yodh. Thermal conductivity and interfacial resistance in single-wall carbon nanotube epoxy composites. *Applied Physics Letters*, 87: 161909. 2005.
- [203] M. Moniruzzaman, F. Du, N. Romero, K.I. Winey. Increased flexural modulus and strength in SWNT/epoxy composites by a new fabrication method. *Polymer*, 47: 293. 2006.

- [204] J. Zhu, J. Kim, H. Peng, J.L. Margrave, V.N. Khabashesku, E.V. Barrera. Improving the dispersion and integration of single-walled carbon nanotubes in epoxy composites through functionalization. *Nano Letters*, 3: 1107. 2003.
- [205] O. Regev, P.N.B. El Kati, J. Loos, C.E. Koning. Preparation of conductive nanotube-polymer composites using latex technology. *Advanced Materials*, 16: 248. 2004.
- [206] J. U. Lee, J. Huh, K.H. Kim, C. Park, W.H. Jo. Aqueous suspension of carbon nanotubes via non-covalent functionalization with oligothiophene-terminated poly (ethylene glycol). *Carbon*, 45 1051. 2007.
- [207] T. Mcandrew, C. Roger, E. Bressand, P.W. Laurent. WO: 106572. 2008.
- [208] B. Vigolo, A. Penicaud, C. Coulon, C. Sauder, R. Paillet, C. Journet, P. Bernier, P. Poulin. Macroscopic fibers and ribbons of oriented carbon nanotubes. *Science*, 290: 1331. 2000.
- [209] A.A. Mamedov, N.A. Kotov, M. Prato, et al. Molecular design of strong single-wall carbon nanotube/polyelectrolyte multilayer composites. *Nature Materials*, 1(3): 190. 2002.
- [210] P. Calvert. Nanotube composites- A recipe for strength. *Nature*, 399: 210. 1999.
- [211] M.C. Hersam. Progress towards monodisperse single-walled carbon nanotubes. *Nature Nanotechnology*, 3: 387. 2008.
- [212] M.J. Green. Analysis and measurement of carbon nanotube dispersions: nanodispersion versus macrodispersion. *Polymer International*, 59(10): 1319. 2010.
- [213] S.W. Kim, T. Kim, Y.S. Kim, H.S. Choi, H.J. Lim, S. J. Yang, C.R. Park. Surface modifications for the effective dispersion of carbon nanotubes in solvents and polymers. *Carbon*, 50: 3. 2012.
- [214] A.H. Barber, S.R. Cohen, H.D. Wagner, Measurement of carbon nanotube-polymer interfacial strength. *Appl Phys Lett*. 82: 4140. 2003.
- [215] C. Velasco-Santos, A.L. Martinez-Hernandez, M. Lozada-Cassou, et al. Improvement of Thermal and Mechanical Properties of Carbon Nanotube Composites through Chemical Functionalization. *Nanotechnology*, 13: 495. 2002.
- [216] H. Bubert, S. Haiber, W. Brandl, G. Marginean, M. Heintze, V. Bruser Characterization of the uppermost layer of plasma-treated carbon nanotubes. *Diamond Relat Mater*, 12: 811. 2003.
- [217] L. Valentini, I. Armentano, J. Biagiotti, et al. Frequency dependent electrical transport between conjugated polymer and single-walled carbon nanotubes. *Diamond Relat Mater*, 12: 1601. 2003.

- [218] Y. Bin, M. Kitanaka, D. Zhu, M. Matsuo, Development of highly oriented polyethylene filled with aligned carbon nanotubes by gelation/crystallization from solutions. *Macromolecules*, 36: 6213. 2003.
- [219] Y. Zou, Y. Feng, L. Wang, X. Liu, Processing and properties of MWNT/HDPE composites. *Carbon*, 42: 271. 2004.
- [220] R. Andrews, D. Jacques, M. Minot, T. Rantell. *Macromol, Fabrication of Carbon Multiwall Nanotube/Polymer Composites by Shear Mixing Mater Eng.* 287: 395. 2002.
- [221] A.R. Bhattacharyya, T.V. Sreekumar, T. Liu, S. Kumar, L.M. Ericson, R.H. Hauge, et al. Crystallization behavior of polypropylene / single wall carbon nanotube composites. *Polymer*, 44: 2373. 2003.
- [222] E. Assouline, A. Lustiger, A.H. Barber, C.A. Cooper, E. Klein, E. Wachtel, *et al. Polym Sci, Polym Phys.* 41: 520. 2003.
- [223] J.W.K. Sandler, S. Pegel, M. Cadek, F. Gojny, M. van Es, J. Lohmar, et al. A comparative study of melt spun polyamide-12 fibres reinforced with carbon nanotubes and nanofibres. *Polymer*, 45: 2001. 2004.
- [224] W.D. Zhang, L. Shen, I.Y. Phang, T. Liu, Carbon Nanotubes Reinforced Nylon-6 Composite Prepared by Simple Melt-Compounding. *Macromolecules*, 37: 256. 2004.
- [225] P. Pötschke, A.R. Bhattacharyya, A. Janke, Morphology and electrical resistivity of melt mixed blends of polyethylene and carbon nanotube filled polycarbonate. *Polymer*, 44: 8061. 2003.
- [226] P. Pötschke, A.R. Bhattacharyya, A. Janke, Melt mixing of polycarbonate with multiwalled carbon nanotubes: microscopic studies on the state of dispersion. *Eur. Polym.*, 40: 137. 2004.
- [227] M. Abdel-Goad and P. Pötschke, Rheological. Characterization of Melt Processed Polycarbonate-Multiwalled Carbon Nanotube Composites. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 128: 2. 2005.
- [228] A. R. Bhattacharyya, T. V. Sreekumara, T. Liua, SKumara, L. M. Ericsonb, R. H. Haugeb, R. E Smalleyeb, Crystallization and Orientation Studies in Polypropylene/Single Wall Carbon Nanotube Composite. *Polymer*, 44: 2373. 2003.
- [229] P. Pötschke, A. R. Bhattacharyya, A. Janke. Carbon Nanotube-Filled Polycarbonate Composites Prepared by Melt Mixing and Their Use in Blends with Polyethylene. *Carbon*, 42: 965. 2004.
- [230] S. Kumar, H. Doshi, M. Srinivasarao, J. O. Park and D. A. Schiraldi. Fibers from Polypropylene/Nano Carbon Fiber Composites. *Polymer*, 43: 1701. 2002.

- [231] T. Liu, I. Y. Phang, L. Shen, S. Y. Chow and W. Zhang. Morphology and Mechanical properties of MWNT Reinforced Nylon 6 Composites. *Macromolecules*, 37: 7214. 2004.
- [232] M. Moniruzzaman, J. Chattopadhyay, W. E. Billups and K. I. Winey. Tuning the Mechanical Properties of SWNT/Nylon 6,10 Composites with Flexible Spacers at the Interface. *Nano Letters*, Vol. 7: 1178. 2007.
- [233] P.M. Ajayan and J. M. Tour. Nanotube Composites. *Nature*, 447: 1066. 2007.
- [234] A.M. Rao, E. Richter, S. Bandow, *et al.* Diameterselective Raman scattering from vibrational modes in carbon nanotubes. *Science*, 275: 187. 1997.
- [235] S. Bose, A. R. Bhattacharyya, R. A. Khare, A. R. Kulkarni, T. U. Patro and P. Sivaraman. Tuning the Dispersion of Multiwall CNTs in Co-Continuous Polymer Blends: A Generic Approach. *Nanotechnology*, 19: 3304. 2008.
- [236] P. Pötschke, A. R. Bhattacharyya and A. Janke. Morphology and Electrical Resistivity of Melt Mixed Blends of Polyethylene and Carbon Nanotube Filled Polycarbonate. *Polymer*, 44: 8069. 2003.
- [237] T. Liu, I. Y. Phang, L. Shen, S. Y. Chow and W. Zhang. Morphology and Mechanical properties of MWNT Reinforced Nylon 6 Composites. *Macromolecules*, 37: 7214. 2004.
- [238] T. Kashiwagi, J. Fagan, J. F. Douglas, K. Yamamoto. Relationship between Dispersion Metric and properties of PMMA/SWNT Nanocomposites. *Polymer*, 48: 4855. 2007.
- [239] Y. Li, H. Shimizu. Co-Continuous Polyamide 6 (PA6)/Acrylonitrile-Butadiene-Styrene (ABS) Nanocomposites. *Macromolecular Rapid Communications*, 26: 710. 2005.
- [240] M. A. L. Manchado, L. Valentini, J. Biagiotti and J. M. Kenny. Thermal and Mechanical Properties of Single-Walled Carbon Nanotubes Polypropylene Composites Prepared by Melt Processing. *Carbon*, 43: 1499. 2005.
- [241] S. Bose, A. R. Bhattacharyya, P. V. Kodgire and A. Misra. Fractionated Crystallization in PA6/ABS Blends: influence of a Reactive Compatibilizer and Multiwall CNT. *Polymer*, 48: 356. 2007.
- [242] V. J. Triacca, S. Ziaee, J. W. Barlow, H. Keshkula, D. R. Paul. Reactive Compatibilization of Blends of Nylon6 and ABS Materials. *Polymer*, 32: 1401. 1994.
- [243] S. Bose, A. R. Bhattacharyya, A. R. Kulkarni and P. Pötschke. Electrical, Rheological and Morphological Studies in Co-Continuous Blends of Polyamide6 and Acrylonitrile-Butadiene-Styrene with Multiwall Carbon Nanotubes Prepared by Melt Blending. *Polymer*, 69: 4202. 2008.

- [244] J. Sandler, M. S. P. Shaffer, T. Prasse, W. Bauhoufer, K. Schulte and A. H. Windle. Development of a Dispersion Process for Carbon Nanotubes in an Epoxy Matrix and the Resulting Electrical Properties. *Polymer*, 40: 5967. 1999.
- [245] B. Safadi, R. Andrews and E. A. Grulke. Multiwalled Carbon Nanotube Polymer Composite: Synthesis and Characterization. *Journal of Applied Polymer Science*, 84: 2660. 2002.
- [246] A. R. Bhattacharya, P. Pötschke, M. Abdel-Gouad and D. Fischer. Effect of Encapsulated SWNT on the mechanical Properties of Melt Mixed PA12/SWNT Composites. *Chemical Physics Letters*, 392: 28. 2004.
- [247] B. F. Jogi. Structure Property Relationship Studies on Carbon Nanotubes Based Polymer Blends. PhD Thesis, Indian Institute of Technology Bombay, Mumbai. 2012.
- [248] O. Meincke, D. Kaempfer, H. Weickmann, C. Friedrich, M. Vathauer and H. Warth. Mechanical Properties and Electrical Conductivity of Carbon-Nanotube Filled Polyamide-6 and Its Blends with Acrylonitrile/Butadiene/Styrene. *Journal of Polymer Science*, 45: 739. 2004.
- [249] R. A. Khare, A. R. Bhattacharyya, A.R. Kullami, M. Saroop and A. Biswas. The State of Dispersion of MWNT in PP/ABS Blends: Investigating the Morphological and Electrical Properties. International Conference on Advanced Materials (ICAM 2008), Kottayam. 2008.
- [250] M. A. L. Machado, J. Biagiotti, L. Valentini and J. M. Kenny. Dynamic Mechanical and Raman Spectroscopy Studies on Interaction between Single-Walled Carbon Nanotubes and Natural Rubber. *Journal of Applied Polymer Science*, 92: 3394. 2004.
- [251] S.L. Revo, I. Sementsov Yu, F.V. Lozovii, E.A. Ivanenko, L. Druga. Structure and resistance of Al-C nanocomposite material. *Heat Treatment Surf. Eng.* VIII: 3. 2008.
- [252] Celia CASTRO. Mécanismes de croissance de nanotubes de carbone alignés, HAL Id: tel-00508509, <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00508509>. Août 2010
- [253] Zhidong Han, Alberto Fina. Thermal conductivity of carbon nanotubes and their polymer nanocomposites: A Review, *Progress in polymer science*, 36: 914. 2010.
- [254] Y. Naoui, A. Zahaf, S. Revo, A. Boubertakh, S. Hamamda, Thermal analysis of PE+X%CNT. International research and practice conference: Nanotechnology and nanomaterials (NANO. 2015), 26-29 August 2015, Lviv, Ukraine, 196. 2015.

ملخص:

إن النتائج المتحصل عليها تبين بأن معامل التمدد الحراري α للمركب النانومتري للبوليثيلين $PE + X\%NTC$ يختلف بين الاتجاه القطري والاتجاه الطولي مهما كان التركيز بالأنابيب النانومترية للكربون.

وفق الاتجاه القطري، يكون $\alpha_{2,5}$ أكبر من المعاملات $\alpha_0, \alpha_{0,5}, \alpha_1$ في كامل مجال درجات الحرارة. أما وفق الاتجاه الطولي، فإن سلوك التمدد الحراري للمركب النانومتري يتغير تماما. البوليثيلين النقي PE يظهر معامل تمدد حراري كبير جدا مقارنة بالبقية. تحتوي كل من المنحنيات الأربعة على شذوذ في التمدد الحراري شدته تتعلق بالتركيز.

نلاحظ أن معامل التمدد الحراري وكذلك شدة الشذوذ في التمدد الحراري في المركب النانومتري لـ $PE+1\%NTC$ هما الأضعف مقارنة بالثلاثة الباقين مهما كان اتجاه القياس.

بالنسبة للسعة الحرارية التفاضلية عن طريق المسح للعينات الأربعة، فمنحنياتها لديها نفس الشكل و هي منطبقة تقريبا على بعضها البعض. لكل منها شذوذ في السعة التفاضلية يظهر عند درجة الحرارة $95^\circ C$.

القياسات الترموغرافية للمركبين النانومترين اللذان يحتويان على 1 و $2.5\% NTC$ تعطي منحنيات متداخلة في بعضها البعض ولديها شدات تقريبا متساوية. بالنسبة للعينة التي تحتوي على $0.5\% NTC$ ، فإن الترموغرافيمتري خاصته ذات شدة كبيرة جدا مقارنة بالاثنتين الأخرين وكذلك للبوليثيلين النقي وذلك في كامل مجال درجات الحرارة المدروسة.

الطيف رامان 'Raman' للعينات المدروسة يظهر أن الشدات لمختلف القمم الحاضرة في المنحنيات الأربعة تتغير تغيرا محسوسا تبعاً للتركيز بالأنابيب النانومترية. منحنى العينة النقية و العينة $PE+0.5\%NTC$ متطابقين. أما بالنسبة لطيفي المركبين النانومترين الذين يحتويان على 1 و 2.5% من أنابيب الكربون النانومترية متعددة الجدران، فلهيما نفس الشكل ومتطابقين. يحتويان على نفس العدد من الذروات التي تظهر في نفس التردد. شدة طيف رامان للعينة $PE+2.5\%NTC$ هي الأضعف.

الأطياف المتحصل عليها بالأشعة ما تحت الحمراء تظهر ازدياد الشدة نظرا لإدخال الأنابيب النانومترية في البوليثيلين. شكل المنحنيات للمركبات النانومترية الثلاث، مهما كان تركيز أنابيب الكربون النانومترية فيها غيرت من شكلها وزادت شدتها مقارنة بالخاصة بالبوليثيلين النقي. إن الخاصة بالمركب النانومتري $PE+1\%NTC$ هي الأكبر شدة.

إن استخدام مختلف التقنيات التجريبية من أجل تحقيق هذا العمل سمحت بإظهار وإثبات الدور الإيجابي للأنابيب النانومترية المدخلة في البوليثيلين. إن هذه النتائج تعتبر مساهمة أكيدة وإضافة طيبة للبحث في مجال علوم المواد. دراسة التمدد الحراري سمحت لنا بإظهار أن المركب النانومتري $PE+1\%NTC$ يمتلك معامل تمدد حراري ضعيف جدا. هذا السلوك يجعله مهما في المجال الصناعي.

التجارب الميكانيكية أثبتت أن إدخال الأنابيب الكربونية النانومترية متعددة الجدران في البوليثيلين عالي الكثافة، زادت من مجال المرونة. أما طيف رامان فبين أن رفع التركيز بالأنابيب الكربونية النانومترية متعددة الجدران في البوليثيلين النقي، حذت من كمية العيوب وحسنت من نوعية المركب و كذلك دعمت الروابط كربون - كربون مما يؤدي إلى الحصول على بنية مرتبة.

كلمات مفتاحية: بوليمر، بوليثيلين، نانوتيب، كربون، مركب نانومتري، تمدد، رامان، السعة الحرارية التفاضلية، تحليل ترموغرافيمتري، اشعة ما تحت الحمراء.

Summary:

The results obtained show that the coefficient of thermal expansion α of the nanocomposite PE+X%CNT is changed between the radial direction and the longitudinal one, whatever the concentration of carbon nanotubes.

According to the radial direction, $\alpha_{2,5}$ is higher than the coefficients α_0 $\alpha_{0,5}$ α_1 in the whole of the of temperature domain. According to the longitudinal direction, the dilatometric behaviour of the nanocomposite changes completely. Pure polyethylene presents a thermal expansion coefficient very large in comparison to that of the three others. The four curves contain each one a dilatometric anomaly. Its intensity depends on the concentration.

We notice that the thermal expansion coefficient as well as the intensity of the dilatometric anomaly of the nanocomposite EP+1%CNT is the weakest one in front of the three others whatever the direction of measurement.

The curves of differential scanning calorimetry of the four samples have the same form and the shapes are practically confused. They contain each one a calorimetric anomaly appearing at 95°C.

Thermogravimetric measurements of the two nanomaterials containing respectively 1 and 2.5% NTC give curves which overlap and have intensities appreciably the same ones. As for the sample containing 0.5% NTC, its TG is very intense in front of the two other nanocomposites and that of pure material on all the studied temperature range.

The Raman spectroscopy, of the studied samples, reveal that the intensities of the various peaks present on the four curves strongly vary according to the concentration in nanotubes. The curves of the pure sample and the nanocomposite EP+0.5%CNT are superposable. As for the spectra of two other nanomatérials containers 1 and 2.5%CNT, they have the same form and are superposable. The two spectra contain the same number of anomalies and appear at the same frequencies. The Raman intensity of the nanomaterial PE2.5%CNT is lower than the three others.

The spectra obtained by the infrared illustrate an important intensification due to the introduction of the carbon nanotubes into polyethylene. The shapes of the curves of the three nanocomposites, whatever the concentration in multiwalled carbon nanotubes, changed form and became more intense in comparison to that of pure polyethylene. That of nanomaterial PE+1%NTC have the greatest intensity.

The use of several experimental techniques for the realization of this work made it possible to highlight and to confirm the positive role of the carbon nanotubes introduced into polyethylene. The results obtained in this thesis are of an unquestionable contribution in the field of sciences of materials. Dilatometry enabled us to show that the nanocomposite containing 1%NTC has a low thermal dilation coefficient according to the temperature. This behaviour makes it interesting in the industrial field. The mechanical tests confirmed that the injection of carbon multiparois nanotubes in polyethylene made increase the elastic range. The Raman spectroscopy showed that the increase in the concentration in carbon multiparois nanotubes in polyethylene high density PEHD makes decrease the quantity of defects, improves qualities of the nanocomposite, reinforces the C-C bonds and led to an ordered structure.

Key words: polymer, polyethylene, nanotube, carbon, multiwalled, expansion, Raman, DSC, TGA, FTIR.

Résumé :

Les résultats obtenus montrent que le coefficient de dilatation thermique α du nanocomposite PE+X%NTC change de la direction radiale à la direction longitudinale quelque soit la concentration en nanotubes de carbone.

Suivant la direction radiale, $\alpha_{2,5}$ est supérieur aux coefficients α_0 $\alpha_{0,5}$ α_1 dans l'ensemble de l'intervalle de température. Selon la direction longitudinale, le comportement dilatométrique du nanocomposite change totalement. Le polyéthylène pur présente un coefficient de dilatation thermique très grand devant celui des trois autres. Les quatre courbes contiennent chacune une anomalie dilatométrique. Son intensité dépend de la concentration.

Nous remarquons que le coefficient de dilatation thermique ainsi que l'intensité de l'anomalie dilatométrique du nanocomposite PE + 1%NTC sont les plus faibles par rapport aux trois autres quel que soit la direction de mesure.

Les courbes de la calorimétrie différentielle à balayage des quatre échantillons ont la même forme et les allures sont pratiquement confondues. Elles contiennent chacune une anomalie calorimétrique apparaissant à 95°C.

Les mesures thermogravimétriques des deux nanomatériaux contenant respectivement 1 et 2.5% NTC donnent des courbes qui se chevauchent et ont des intensités sensiblement les mêmes. Quant à l'échantillon contenant 0.5% NTC, sa TG est très intense devant les deux autres nanocomposites et celle du matériau pur sur tout le domaine de température étudié.

La spectroscopie Raman des échantillons étudiés révèlent que les intensités des différents pics présents sur les quatre courbes varient fortement en fonction de la concentration en nanotubes. Les courbes de l'échantillon pur et du nanocomposite PE + 0.5% NTC sont superposables. Quant aux spectres des deux autres nanomatériaux contenant 1 et 2.5% NTC, ils ont la même forme et sont superposables. Les deux spectres ont le même nombre d'anomalies et elles sont situées aux mêmes fréquences. L'intensité Raman du PE+2.5% NTC est inférieure aux trois autres.

Les spectres obtenus par l'infrarouge illustrent une importante intensification due à l'introduction des nanotubes de carbone dans le polyéthylène. Les allures des courbes des trois nanocomposites, ont changé de forme et sont devenues plus intenses par rapport à celle du polyéthylène pur. Celle du nanomatériau PE+ 1% NTC a la plus grande intensité.

L'utilisation de plusieurs techniques expérimentales pour la réalisation de ce travail a permis de mettre en évidence et confirmer le rôle positif des nanotubes de carbone introduit dans le polyéthylène. Les résultats obtenus dans cette thèse sont d'un apport certain dans le domaine des sciences des matériaux. La dilatométrie nous a permis de montrer que le nanocomposite contenant 1%NTC a un coefficient de dilatation thermique en fonction de la température très faible. Ce comportement le rend intéressant dans le domaine industriel.

Les essais mécaniques ont confirmé que l'injection de nanotubes de carbone multiparois dans le polyéthylène à haute densité ont fait augmenter le domaine élastique. La spectroscopie Raman a montré que l'augmentation de la concentration en nanotubes de carbone multiparois dans le polyéthylène haute densité fait diminuer la quantité de défauts, améliore les qualités du nanocomposite, renforce la liaison C-C et conduit à une structure ordonnée.

Mots clés : polymère, polyéthylène, nanotube, carbone, dilatation, Anisotropie, Raman, DSC, TG, FTIR.

