

**UNIVERSITE DE BLIDA**  
**FACULTE DES SCIENCES**  
*DEPARTEMENT DE PHYSIQUE*

# **THESE DE MAGISTER**

**SPECIALITE : *PHYSIQUE***  
**OPTION : *MATERIAUX ET COMPOSANTS***

*Thème*

**Elaboration de matériaux polymères à réseaux interpénétrés à base de PDMS et de PS au moyen de la technique du chauffage par micro-ondes.**

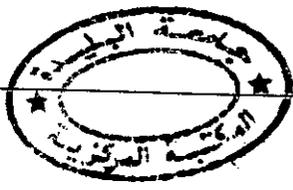
*Synthèse et Caractérisation.*

PAR  
**TAHRAOUI AHMED**

Présentée devant le jury :

|              |                        |                     |
|--------------|------------------------|---------------------|
| Président :  | <b>Mr. O. AOUADJ</b>   | (M.C. ENS de Kouba) |
| Rapporteur : | <b>Mr. T. AOUAK</b>    | (M.C. U. Blida)     |
| Examineurs : | <b>Mr. M. SIDOUMOU</b> | (M.C. U. Blida)     |
|              | <b>Mr. M. ZOUIKRI</b>  | (M.C. U. Blida)     |

**Blida, Algérie 2000**



**A ma mère.**

**A mon défunt père.**

**A mon frère.**

**A tous mes amis surtout Med et A.E.D.**

# Remerciements

---

## Remerciements

Ce travail a été réalisé au laboratoire de Chimie-Physique Macromoléculaire (L.C.P.M) de l'institut de chimie industrielle de l'Université de Blida, sous la direction de Monsieur Taieb AOUAK, Maître de Conférences. Qu'il me soit permis de le remercier de l'intérêt constant qu'il m'a témoigné et de dire combien ses connaissances et son aide m'ont été précieux tout au long de mon travail de recherche. Qu'il trouve ici l'expression de ma plus vive reconnaissance pour la formation que je lui dois.

Monsieur Aouadj Omar, a bien voulu présider le jury de cette thèse, je lui adresse mes plus vifs remerciements, pour l'intérêt constant qu'il a porté à ce travail.

Je suis également très sensible à l'honneur que me font Monsieur, Mohamed SIDOUMOU Maître de Conférences à l'U.B. et Monsieur Mohamed ZOUIKRI maître de Conférences à l'U.B. d'avoir acceptés d'examiner ce travail et de participer au jury de cette thèse.

Je tiens à associer à mes remerciements Mademoiselle Amel HADJ-ZIANE Chargée de Cours à l'U.B. pour leur précieuses collaborations en matière technique et de soutien.

Je remercie particulièrement, Mr Meliani Toufik, chef d'une entreprise à Blida pour l'aide et le soutien qu'il m'a accordé durant la période de préparation de ce mémoire, ainsi que toute sa famille, pour leur encouragement.

Je remercie enfin tous ceux qui ont facilité la réalisation de ce travail.

# Sommaire

# Sommaire

|                    |   |
|--------------------|---|
| INTRODUCTION ..... | 1 |
|--------------------|---|

## Chapitre 1

### *Partie théorique*

#### **Généralités sur les polymères et les réactions de polymérisation**

|   |   |
|---|---|
| I/. DEFINITION DES POLYMERES .....                            | 3 |
| II/. CLASSIFICATION DES POLYMERES .....                       | 4 |
| <b>II/1. Selon leur nature chimique</b> .....                 | 4 |
| <i>II/1.a- Polymères minéraux</i> .....                       | 4 |
| <i>II/1.b- Polymères organiques</i> .....                     | 4 |
| <i>II/1.c- Polymères mixtes</i> .....                         | 4 |
| <b>II/2. Selon la structure des chaînes</b> .....             | 5 |
| <i>II/2.a- Polymères linéaires ou monodimensionnels</i> ..... | 5 |
| α) Les homopolymères .....                                    | 5 |
| β) Les copolymères .....                                      | 5 |
| <i>β 1. Les copolymères statistiques</i> .....                | 5 |
| <i>β 2. Les copolymères séquencés</i> .....                   | 5 |
| <i>β 3. Les copolymères greffés</i> .....                     | 6 |
| <i>II/2.b- Polymères bidimensionnels</i> .....                | 6 |
| <i>II/2.c- Polymères tridimensionnels</i> .....               | 6 |
| <b>II/3. Suivant leur origine</b> .....                       | 6 |
| <i>II/3.a- Polymères naturels</i> .....                       | 6 |
| <i>II/3.b- Polymères synthétiques</i> .....                   | 6 |
| - de polycondensation .....                                   | 6 |
| - de polyaddition et copolymérisation .....                   | 6 |

|   |    |
|---|----|
| <b>II/4. Suivant leur comportement thermique</b> -----          | 7  |
| <i>II/4.a- Thermoplastiques</i> -----                           | 7  |
| <i>II/4.b- Thermodurcissables</i> -----                         | 7  |
| <i>II/4.c- Thermoplastiques</i> -----                           | 7  |
| <b>II/5. Suivant les usages technologiques</b> -----            | 7  |
| <br>  |    |
| <b>III/ MECANISME DE LA POLYMERISATION RADICALAIRE</b> -----    | 8  |
| <b>A) Phase d'activation ou d'amorçage</b> -----                | 8  |
| <i>A/1. Amorçage photochimique</i> -----                        | 8  |
| <i>A/2. Amorçage chimique</i> -----                             | 8  |
| <b>B) Phase de propagation</b> -----                            | 9  |
| <b>C) Phase de terminaison</b> -----                            | 10 |
| <i>C/1. Terminaison par combinaison ou couplage</i> -----       | 10 |
| <i>C/2. Terminaison par dismutation ou dispropagation</i> ----- | 10 |

### Généralités sur les micro-ondes

|  |    |
|--|----|
| <b>IV/. LES ONDES ELECTROMAGNETIQUES ET LEUR PROPAGATION</b> ----                          | 11 |
| <b>IV/1. Equations de Maxwell</b> -----  | 11 |
| <b>IV/2. Propagation dans un diélectrique en espace libre</b> -----                        | 12 |
| <i>IV/2/1. Equation d'onde</i> -----   | 12 |
| <i>IV/2/2. Ondes planes</i> -----  | 13 |
| <br>   |    |
| <b>VI. INTERACTION MICRO-ONDES/MATIERE</b> -----   | 16 |
| <b>V/1. Micro-ondes : situation, caractéristiques, application</b> -----                   | 16 |
| <b>V/2. Interaction d'un champ électriques haute fréquence avec la matière</b> -----       | 17 |
| <i>V/2/1. Les différents aspects de la polarisation</i> -----                              | 19 |
| <i>V/2/2. Moments dipolaires et constante diélectrique – Relaxation diélectrique</i> ----- | 22 |
| <i>V/2/3. Bilan énergétique</i> -----  | 28 |

## Notions sur quelques techniques d'analyses

|  |    |
|--|----|
| <b>VI/ TECHNIQUES D'ANALYSE</b> .....  | 31 |
| <b>VI/1. Analyse enthalpique différentielle</b> .....  | 31 |
| <i>VI/1/1. Introduction</i> .....  | 31 |
| <i>VI/1/2. Principe d'analyse enthalpique différentielle</i> .....   | 31 |
| <i>VI/1/3. La transition vitreuse</i> .....  | 33 |
| <i>VI/1/4. Etude des mélanges de polymères à partir des températures de transition</i><br><i>Vitreuses</i> ..... | 34 |
| <b>VI/2. Analyse des propriétés diélectriques</b> .....  | 35 |
| <i>VI/2/1. Méthode de perturbation de cavité perturbée</i> .....   | 35 |
| VI/2/1/1. Mesur de $\epsilon_r'$ .....   | 36 |
| VI/2/1/2. Mesur de $\epsilon_r''$ .....  | 37 |

## Chapitre 2

### *Partie expérimentale*

|  |    |
|--|----|
| <b>I. INTRODUCTION</b> .....   | 39 |
| <b>II. ELABORATION DE RESEAUX INTERPENETRES</b> .....                                | 40 |
| <b>II/1. Appareillages</b> .....   | 40 |
| <i>II/1.1. Four micro-ondes</i> .....  | 40 |
| <b>II/2. Préparation des échantillons à réseaux interpénétrés</b> .....              | 42 |
| <i>II/2.1. Substances chimiques</i> .....  | 42 |
| <i>II/2.2. Elaboration des films de PDMS</i> .....                                   | 42 |
| <i>II/2.3. Elaboration des réseaux interpénétrés</i> .....                           | 44 |
| <b>III. APPAREILS ET CONDITIONS OPERATOIRES DE CARACTERI-</b><br><b>SATION</b> ..... | 46 |
| III/1. Analyse enthalpique différentielle .....                                      | 46 |
| III/2. Analyse des propriétés diélectriques .....                                    | 46 |
| III/2. Analyse des propriétés mécaniques .....                                       | 48 |

## Chapitre 3

### *Résultats et discussions*

|   |    |
|---|----|
| <b>I- ELABORATION</b> .....                             | 49 |
| <b>II- CARACTERISATION</b> .....                        | 54 |
| <b>II/1. Analyse enthalpique différentielle</b> .....   | 54 |
| <b>II/2. Analyse des propriétés diélectriques</b> ..... | 65 |
| <b>II/2. Analyse des propriétés mécaniques</b> .....    | 67 |
| <b>CONCLUSION</b> .....                                 | 70 |

# Introduction

## INTRODUCTION :

Ce travail constitue une partie incontournable, qui s'inscrit dans le cadre plus général de recherches, menées au laboratoire de chimie-physique macromoléculaire sur, les procédés de séparation par les techniques membranaires, et plus particulièrement la pervaporation.

Cette technique prend une importance croissante en raison de ces performances, reconnues pour réaliser des opérations de fractionnement de mélanges liquides, qui particulièrement difficile à traiter par les moyens conventionnels comme la distillation, qui présente dans la plupart des cas des azéotropes ou l'extraction par solvant dont le produit obtenu contient toujours de trace de ce solvant indésirable.

Cette technique consiste à circuler la charge (mélange) au contact d'un film confectionné en polymère organique de type dense (non poreux), dont la face opposée est maintenue sous pression réduite par pompage continu. La vapeur qui diffuse à travers la membrane est ultérieurement condensée sur une paroi froide.

Jusqu'à présent l'extraction de l'eau dans les azéotropes hydro-organiques, typiquement la déshydratation des alcools, constitue l'application essentielle de la pervaporation. Mais actuellement, on envisage d'utiliser le procédé dans l'industrie pétrolière pour la séparation de binaires organiques du type alcane/alcool ou éther/alcool, notamment depuis le développement de la production d'éthers dans l'industrie du raffinage (les principaux étant le méthyl-tert-butyléther, l'éthyl-tert-butyléther etc...) en tant que substituant du tétraéthyle plomb comme additifs oxygénés pour carburants automobiles. D'autres applications envisagées concernant la récupération de substances à haute valeur ajoutée (arômes, molécules odorantes) ou à l'inverse l'élimination de contaminants organiques dans les effluents industriels. Il semble raisonnable de prévoir que les problèmes concernant la protection de l'environnement inciteront dans l'avenir, l'industrie à s'intéresser d'avantage à la technique de dépollution des eaux résiduaires par les procédés à membranes dont la propriété n'est plus à démontrer.

Pour tenter d'apporter une contribution à la résolution des questions qui se posent concernant l'extraction de solutés organiques volatils, il est nécessaires de mettre au point des barrières organiques spécifiques, confectionnées à base de matériaux organophiles comme par exemple les silicones.

Les polyorganosilicones connus sous le nom de silicones, constituent un matériau doués d'une très bonne sélectivité pour de nombreux mélanges organiques, or le flux transmembranaire reste toujours insuffisant pour l'application à l'échelle industrielle. Parmi les fact-

eurs importants qui sont à l'origine de cet inconvénient, nous citons l'épaisseur de ces films souples, qui est limitée inférieurement par la contraction et le froissement de la membrane puis son altération, qui est dues aux phénomènes d'électrostatiques. Nous allons alors choisi de porter notre attention sur le renforcement des films de polydiméthylsiloxane par le polystyrène (polymère rigide) qui est doués d'aptitudes comparables à celles qui caractérisent les films du polymère de départ, en matière d'extraction sélective de l'éthanol.

Du fait que le couple polydiméthylsiloxane/polystyrène constitue une paire de polymères connue incompatible (mélange hétérogène), nous avons alors opté pour l'élaboration d'une série de réseaux interpénétrés constitués des ces deux polymères. Pour y parvenir, et en utilisant la propriété de bon gonflement du polydiméthylsiloxane par le styrène, nous avons alors polymérisé ce dernier dans le polymère d'origine sous irradiation micro-ondes grâce à l'énergie dégagée par le polydiméthylsiloxane (polymère polaire).

La technique du chauffage micro-ondes est une méthode rapide, économique, comparée aux autres procédés classiques, comme l'U.V. et le chauffage traditionnel par exemple.

Ainsi, après avoir fait une étude bibliographique afin de mieux cerner le sujet et avoir choisi définitivement les conditions opératoires, notre travail a été axé autour des points suivants :

- Elaboration de réseaux interpénétrés.
- Caractérisation des échantillons élaborés par :
  - Analyse enthalpique différentielle, sur la base des températures de transitions vitreuses.
  - Analyse des propriétés diélectriques, sur la base de mesure des permittivités diélectriques.
  - Analyse des propriétés mécaniques, sur la base des tests d'élasticité.

Tels sont les principaux titres qui ont été l'objet de nos préoccupations et qui sont traités dans ce mémoire, qui suit ou après avoir résumé dans la première partie les informations déjà publiées dans la littérature, nous avons décrit dans la seconde partie le procédé d'élaboration et, les méthodes d'analyse auxquelles, nous avons en recours pour finalement exposer et commenter dans une troisième section, les résultats des expériences que nous avons réalisés.

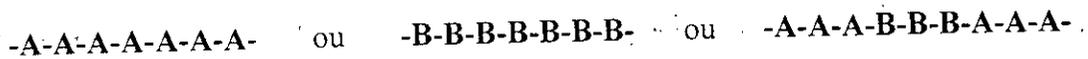
# Chapitre 1

## *Généralités*

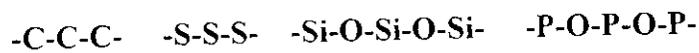
**Généralités Sur  
les polymères et les réactions  
de polymérisation.**

## I/. DEFINITION DES POLYMERES :

Les polymères sont des enchaînements d'entités chimiques périodiques liés entre eux par des liaisons covalentes. Ces composés à répétition (A ou B) sont appelés motifs monomères (motifs mères), ou unités monomériques [1,2].



Le squelette des chaînes macromoléculaires est susceptible d'être formé par tout élément chimique plurivalent : C, S, Si, P, N, O...



Si, dans leur majorité les polymères sont formés de chaînes carbonées, il faut quand même signaler que l'importance des polymères à chaînes non carbonées ( Si, P, S ) augmente de plus en plus.

Le nombre de motifs monomères contenus dans une chaîne de polymère caractérise sa taille et est appelé degré de polymérisation ou **DP**.

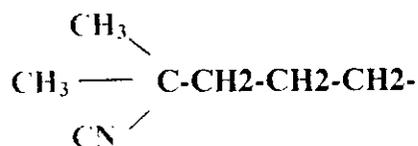
Si  $M_0$  étant la masse moléculaire d'un motif monomère, la masse moléculaire **M** de la macromolécule sera donc :

$$M = M_0 \cdot DP$$

Les propriétés physiques et mécaniques d'un polymère dépendent entre autres de la valeur de ce **DP**, les valeurs faibles étant caractéristiques des oligomères et télomères.

En général, le stade des oligomères (télégomères) n'est dépassé que pour des **DP** supérieurs à **30** ou **50**.

Les groupements des bouts de chaînes d'une macromolécule qui, souvent, diffèrent des motifs monomères, sont appelés groupements terminaux :



## II. CLASSIFICATION DES POLYMERES :

Il existe autant de modes de classification des polymères que de critères ou propriétés retenus pour les caractériser. Nous indiquons ci-après les classifications les plus couramment rencontrées [1, 2].

### II/1. Selon leur nature chimique :

On distingue des polymères minéraux, des polymères organiques et des polymères mixtes ; ces derniers comportent à la fois des groupements organiques et minéraux.

#### II/1.a- Polymères minéraux :

Ils sont constitués soit de chaînes renfermant un seul corps simple (diamant, graphite, phosphore, soufre...), soit de chaînes renfermant plusieurs hétéroatomes (silicones, polyphosphazène).

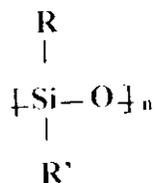
#### II/1.b- Polymères organiques :

C'est la classe la plus riche, ils constituent la presque totalité des polymères d'utilisation courante (polystyrène, polyéthylène, polychlorure de vinyle, etc..).

#### II/1.c- Polymères mixtes :

Doués de propriétés intéressantes dont une bonne résistance thermique (300-350 °C), ils connaissent depuis quelques années des progrès constants tant sur le plan de la généralisation de leur utilisation que sur le plan de la mise au point de produits nouveaux. L'hétéroatome peut être soit dans la chaîne principale soit dans les motifs latéraux.

Les grands représentants de cette classe sont surtout les silicones (ou polyorganosiloxanes), avec la structure chimique suivante :



dont le polydiméthylsiloxane (PDMS) utilisé comme polymère de base dans cette étude, est un cas particulier des polysiloxanes ( $\text{R}=\text{R}'=\text{CH}_3$ ).

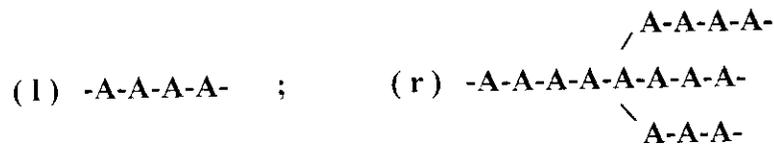
**II/2. Selon la structure des chaînes :**

**II/2.a- Polymères linéaires ou monodimensionnels :**

Leur propriété remarquable est la souplesse et/ou l'élasticité .

On distingue deux classes principales :

**α ) Les homopolymères :** ils peuvent être linéaires ( **l** ) ou ramifiés ( **r** ) (branched-polymers).



**β ) Les copolymères :** Les chaînes sont constituées de deux ou plusieurs monomères de natures différentes.

**β/1. Les copolymères statistiques (" Randomcopolymers ") :**

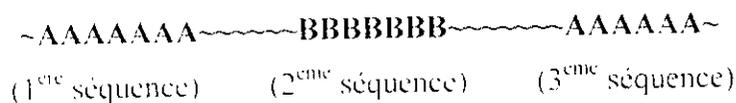
alternance statistique des monomères. ce sont les plus nombreux.



Un cas particulier de copolymères statistiques est celui des copolymères alternés (ou " alternating copolymers ").



**β/2. Les copolymères séquencés (ou " blockcopolymers ") :**





**II/4. Suivant leur comportement thermique :****II/4.a- Thermoplastiques :**

Soumis à une élévation de température modérée ils deviennent mous mais sans modification des liaisons chimiques. Cette propriété est exploitée en plasturgie pour la réalisation d'objets de formes variées par extrusion, injection, soufflage, laminage à partir de granulés de polymères. La transformation de ces matériaux est réversible.

**II/4.b- Thermodurcissables :**

L'élévation de température provoque des réactions de réticulation irréversibles conduisant à des réseaux rigides tridimensionnels (phénoplastes, aminoplastes).

**II/4.c- Thermoélastiques :**

L'objectif des recherches en cours serait la mise au point de polymères, ou copolymères, capables de conserver l'élasticité à des températures modérément élevées, afin de pallier à la limitation thermique, point faible des thermoélastiques actuels.

**II/5. Suivant les usages technologiques :**

On peut distinguer :

- a) les fibres synthétiques (nylon, tergal) ou naturelles (coton, soie)
- b) les plastomères : ce sont les plastiques au sens large regroupant les thermodurcissables et les thermoplastiques
- c) Les élastomères : doués de propriétés élastiques.

### III/ MECANISME DE LA POLYMERISATION RADICALAIRE :

Comme toute réaction en chaîne, il y aura trois étapes réactionnelles de cinétiques différentes [1,2, 3, 4, 5, 6]:

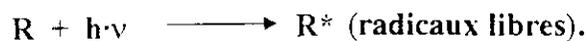
#### A) Phase d'activation ou d'amorçage :

C'est la phase initiale (d'initiation). Elle correspond à l'étape de formation de molécules activées : les radicaux libres ; son énergie d'activation est relativement élevée, de l'ordre de 20 Kcal/mole ; elle est caractérisée par une cinétique lente par rapport aux cinétiques des phases suivantes.

Divers procédés d'amorçage sont utilisés à cet effet. Dans ce qui va suivre, nous allons exposer l'amorçage photochimique et l'amorçage chimique, qui sont utilisés dans notre étude :

#### A/1. Amorçage photochimique :

L'absorption de l'énergie  $h\nu$  porte les molécules monomères à un état excité qui va initier la chaîne cinétique. La température n'intervient presque pas dans ce type d'amorçage.



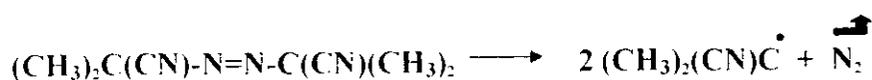
#### A/2. Amorçage chimique :

C'est le plus couramment utilisé : il consiste à introduire dans le milieu réactionnel des composés chimiques générateurs de radicaux libres (amorçage chimique par décomposition de molécules labiles). Ces molécules se décomposent sous l'effet d'un chauffage modéré donnant des radicaux libres par clivage homolytique de liaison de type : O-O, C-C, N-N...

Les composés azoïques, les peroxydes ou hydroperoxydiques sont des amorçeurs chimiques fréquemment utilisés. Pour notre cas, nous avons utilisé un composé azoïque très utilisé, c'est l'AIBN (azo-bis-isobutyronitrile), sa structure chimique est :



Il se décompose suivant la réaction chimique suivante, donnant ainsi des radicaux libres :







**Généralités  
sur  
les micro-ondes.**

## IV/. LES ONDES ELECTROMAGNETIQUES ET LEUR PROPAGATION :

### IV/1. Equations de Maxwell :

Formulées en 1880 par Maxwell [7], la théorie de l'électromagnétisme demeure à la base de toutes les applications modernes des ondes électromagnétiques.

Dans le vide ou dans un milieu matériel quelconque, les équations de MAXWELL régissant le comportement des composantes électrique et magnétique d'un champ électromagnétique, sont :

$$\begin{aligned} \text{rot } \mathbf{E} &= \nabla \wedge \mathbf{E} = - \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \\ \text{div } \mathbf{D} &= \nabla \cdot \mathbf{D} = \rho \\ \text{rot } \mathbf{H} &= \nabla \wedge \mathbf{H} = \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} + \mathbf{j} \\ \text{div } \mathbf{B} &= \text{rot } \mathbf{E} = \nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \end{aligned} \tag{1}$$

Dans ces équations :

$\mathbf{E}$  et  $\mathbf{H}$  représentent respectivement les vecteurs champ électrique et champ magnétique.  
 $\mathbf{D}$  et  $\mathbf{B}$  représentent respectivement les vecteurs induction électrique et induction magnétique.  
 $\mathbf{j}$  est le vecteur densité de courant électrique.  
 $\rho$  est la densité de charge volumique.  
 $\nabla$  est l'opérateur vectoriel Nabla.

Pour caractériser le milieu de propagation, les équations de MAXWELL doivent être complé-tées par d'autres relations. Dans le cas d'un milieu isotrope, ces relations s'écrivent :

$$\begin{aligned} \mathbf{D} &= \varepsilon \cdot \mathbf{E} \\ \mathbf{B} &= \mu \cdot \mathbf{H} \\ \mathbf{j} &= \sigma \cdot \mathbf{E} \end{aligned} \tag{2}$$

Avec :

$\epsilon$  = permittivité absolue ou électrique (constante diélectrique)

$\mu$  = perméabilité magnétique

$\sigma$  = conductivité

Si ces relations sont indépendantes du point choisi, le milieu est dit homogène ; par suite, les champs  $\mathbf{E}$  et  $\mathbf{D}$  d'une part, et  $\mathbf{H}$  et  $\mathbf{B}$  d'autre part, sont colinéaires.

En général, les termes  $\epsilon$ ,  $\mu$  et  $\sigma$  sont complexes, puisqu'un matériau n'est jamais parfait, qu'il soit diélectrique, conducteur ou magnétique. Si de plus le milieu est anisotrope, ils sont alors représentés par des grandeurs tensorielles.

#### IV/2. Propagation dans un diélectrique en espace libre :

##### IV/2/1. Equation d'onde :

En supposant que le milieu de propagation des ondes électromagnétiques est un diélectrique parfait ( $\sigma = 0$ ), et non limité, les équations de MAXWELL peuvent s'écrire :

$$\Delta \mathbf{E} - \epsilon \cdot \mu \cdot \partial^2 \mathbf{E} / \partial t^2 = 0 \quad (3)$$

$$\Delta \mathbf{H} - \epsilon \cdot \mu \cdot \partial^2 \mathbf{H} / \partial t^2 = 0$$

où  $\Delta$  représente le Laplacien.

Par application du théorème de Fourier, tout régime temporel peut être représenté par une série de composantes sinusoïdales : d'où une solution en fonction du temps de la forme  $\exp(i\omega t)$  est envisagée, les équations (3) appelées équations d'ondes, s'écrivent alors :

$$\Delta \mathbf{E} + \mathbf{K}^2 \cdot \mathbf{E} = 0 \quad (4)$$

$$\Delta \mathbf{H} + \mathbf{K}^2 \cdot \mathbf{H} = 0$$

avec :

$$K^2 = \omega^2 \cdot \epsilon \cdot \mu \quad \text{et} \quad \omega = 2 \cdot \pi \cdot \nu$$

$\nu$  est la fréquence de l'onde et  $k$  la constante de propagation ; celle-ci est reliée à la vitesse de propagation  $v$  et à la longueur d'onde  $\lambda$  par les relations suivantes :

$$v = \lambda \cdot \nu = 1 / \sqrt{\epsilon \cdot \mu} \quad (5)$$

$$K = \omega / v = 2 \cdot \pi / \lambda$$

La vitesse de propagation dans le vide est celle de la lumière :  $v = c = 1 / \sqrt{\epsilon_0 \cdot \mu_0}$  ;  $\epsilon_0$  et  $\mu_0$  sont respectivement la permittivité électrique et la perméabilité magnétique du vide ; leurs valeurs dans le système rationalisé MKSA sont :

$$\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}, \quad \mu_0 = 1,26 \cdot 10^{-6} \text{ H} \cdot \text{m}^{-1}$$

Il est donc possible de caractériser les diélectriques par des constantes relatives,

$$\epsilon_r = \epsilon / \epsilon_0$$

et

$$\mu_r = \mu / \mu_0,$$

qui s'expriment sans unité.

#### IV/2/2. Ondes planes :

Soit une onde électromagnétique dont le champ électrique  $\mathbf{E}$  vibre dans un plan xoy et se propage suivant l'axe  $\mathbf{OZ}$ . Dans ce cas la solution des équations (4) est simple. Le champ électrique  $\mathbf{E}$  se présente sous la forme :

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \cdot \text{Exp}[j \cdot (\omega \cdot t - k \cdot z)] \quad (6)$$

et le champ magnétique  $\mathbf{H}$  s'écrit :

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 \cdot \text{Exp}[j \cdot (\omega \cdot t - k \cdot z)] \quad (7)$$

En choisissant l'axe  $ox$  suivant la direction de  $\mathbf{E}$ , les composantes des champs  $\mathbf{E}$  et  $\mathbf{H}$  sont données par :

$$\mathbf{E} = \begin{cases} \mathbf{E}_0 \cdot \text{Exp}[j \cdot (\omega \cdot t - k \cdot z)] \\ 0 \\ 0 \end{cases} ; \quad \mathbf{H} = \begin{cases} 0 \\ \mathbf{H}_0 \cdot \text{Exp}[j \cdot (\omega \cdot t - k \cdot z)] \\ 0 \end{cases}$$

De cette façon, on a défini une solution particulière dite "onde plane à polarisation linéaire" des équations d'onde, telle que :

- Les champs  $\mathbf{E}$  et  $\mathbf{H}$  sont orthogonaux et contenus dans un plan  $xoy$  perpendiculaire à la direction de propagation  $oz$  ; par conséquent, il s'agit d'un mode transverse électromagnétique noté (TEM).

- Les amplitudes respectives  $\mathbf{E}_0$  et  $\mathbf{H}_0$  de  $\mathbf{E}$  et  $\mathbf{H}$  sont liées par la relation  $\mu_0 \cdot \mathbf{H}_0^2 = \epsilon_0 \cdot \mathbf{E}_0^2$  traduisant l'égalité entre l'énergie magnétique moyenne et l'énergie électrique moyenne emmagasinées.  $\mathbf{E}$  et  $\mathbf{H}$  vibrent en phase

Jusqu'à présent, le milieu de propagation a été supposé parfait. Or un diélectrique réel présente toujours des pertes : la constante diélectrique, la conductivité et la perméabilité sont des grandeurs imaginaires notées respectivement  $\epsilon^*$ ,  $\sigma^*$  et  $\mu^*$ .

$\epsilon^*$  est appelée constante diélectrique imaginaire ou permittivité diélectrique.

Dans ces conditions, les équations d'ondes (3) garderont la même forme en remplaçant  $\epsilon$  et  $\mu$  par leurs valeurs complexes  $\epsilon^*$  et  $\mu^*$ . Le même système conduit aux solutions suivantes :

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \cdot \exp[j \cdot (\omega \cdot t - \gamma^* \cdot z)] \tag{8}$$

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 \cdot \exp[j \cdot (\omega \cdot t - \gamma^* \cdot z)]$$

$\gamma^*$  est le facteur de propagation de l'onde, il est en général complexe et s'écrit sous la forme :

$$\gamma^* = \alpha + i\beta \quad (9)$$

où  $\alpha$  représente le facteur d'atténuation de l'onde et  $\beta$  le facteur de phase.

D'autre part, on a démontré (2) que pour une onde plane :

$$\gamma^* = -\omega^2 \cdot \mu^* \cdot \epsilon^* + i\sigma^* \cdot \mu^* \cdot \omega \quad (10)$$

Cette dernière relation exprime que  $\gamma^*$  dépend de la fréquence et des autres paramètres caractérisant le matériau, soient la permittivité, la perméabilité et la conductivité.

## V/. INTERACTION MICRO-ONDES/MATIÈRE :

### V/1. Micro-ondes : situation, caractéristiques, application :

Les micro-ondes ou hyperfréquences sont des ondes électromagnétiques couvrant les gammes des ondes décimétriques UHF, centimétriques SHF, et millimétriques EHF. Dans le spectre électromagnétique, les micro-ondes occupent une bande en fréquence de trois décades allant de 1 MHz à 300 GHz. Les longueurs d'ondes associées s'étalent de 1 millimètre à 1 mètre. Les micro-ondes sont donc du même ordre de grandeur que les dimensions des objets qui nous entourent.

Du point de vue de la théorie corpusculaire, l'énergie  $h \cdot \nu$  du photon associé est très faible comparativement à des photons U.V (ultra-violets). En effet, dans le cadre de notre travail, la fréquence utilisée est 2.45 GHz ( $\lambda = 12.2$  cm) : et l'énergie du photon associé est faible :

Avec  $h = 6,62 \cdot 10^{-34}$  J·S et  $\nu = 2,45 \cdot 10^9$  Hz

Alors  $w = h\nu = 10^{-5}$  eV

Par mesure de protection de l'espace aérien, il existe une réglementation internationale très rigoureuse dans le choix des fréquences à utiliser sur les appareils destinés à un usage grand public (séchage, cuisson, décongélation rapide...), en raison des fuites radioélectriques éventuelles qu'ils peuvent présenter.

Sous l'action du champ électrique alternatif variant des millions de fois par seconde, les entités polarisables ont tendance à s'aligner avec le champ électrique et par conséquent à suivre ses oscillations. Dans le cas de la fréquence des micro-ondes utilisées, soit 2.45 GHz, ces entités sont des dipôles électriques. Ceux-ci sont portés par des groupements d'atomes à agencement dissymétrique aux groupements polaires liés les uns aux autres par des interactions de Van der Waals.

Donc, la tendance des dipôles à l'alignement avec le champ implique qu'il leur faut vaincre en permanence les forces de Van der Waals qui contrarient leurs mouvements. Leur atténuation partielle sous l'action d'une contrainte extérieure libère de l'énergie sous forme de chaleur. Dès lors, on comprend le mécanisme d'échauffement des substrats à caractère polaire : il comporte deux étapes : l'énergie électrique est d'abord convertie en énergie méca-

que pour activer le mouvement des dipôles (relaxation dipolaire), puis cette énergie mécanique est partiellement transformée en chaleur à cause du frottement interne [8, 9, 10] :

**Energie électrique**  $\longrightarrow$  **Energie mécanique**  $\longrightarrow$  **Energie calorifique (chaleur)**

On comprend bien que la conversion de l'énergie électrique en chaleur n'est pas totale.

On peut trouver dans l'**annexe A**, une comparaison entre le chauffage micro-ondes et le chauffage classique effectué par exemple dans les étuves, qui ne fait pas l'objet de cette présente étude. Avec ces propriétés, les micro-ondes offrent de nombreuses applications tant dans le domaine de la navigation aérienne que dans celui des télécommunications. Une autre application très importante consiste dans l'activation des réactions de polymérisation et des réactions de réticulation des polymères [11].

## V/2. Interaction d'un champs électrique haute fréquence avec la matière :

Vis-à-vis des ondes électromagnétiques, les corps dans l'univers peuvent se classer en général, en deux catégories : les conducteurs et les isolants (diélectriques).

### - Les Conducteurs :

Par hypothèse, un milieu conducteur idéal est celui dans lequel la conductivité électrique  $\sigma$  serait infinie. Les champs électriques et magnétiques sont alors nuls. Dans la pratique, un matériau est considéré comme bon conducteur, si ses paramètres vérifient l'inégalité suivante :

$$\sigma \gg \omega \cdot \epsilon \quad \text{ou} \quad \sigma \gg 2 \cdot \pi \cdot \nu \cdot \epsilon \quad (11)$$

où  $\nu$  est la fréquence de l'onde électromagnétique, et  $\omega = 2 \cdot \pi \cdot \nu$ .

Les métaux et les alliages sont de bons conducteurs : l'énergie électromagnétique n'y pénètre pratiquement pas. En effet, la profondeur de pénétration des ondes dans un conducteur métallique est d'autant plus faible que la fréquence est élevée, elle s'exprime par :

$$\delta = 1 / (2\pi\nu\sigma)^{1/2} \sim 1 / (\nu)^{1/2} \quad (12)$$

Exemple : dans le cas du cuivre,

$$\delta(\text{cm}) = 6,6 / (\nu [\text{Hz}])^{1/2} \quad (13)$$

et pour une fréquence de 2,45 GHz,  $\delta(\text{cu}) = 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$  ; soit 1,3  $\mu\text{m}$ .

### - Les diélectriques parfaits :

A l'inverse du conducteur parfait, le diélectrique parfait est un milieu, dont la conductivité  $\sigma$  est nulle. Le seul exemple connu de diélectrique parfait est le vide, mais un isolant peut être considéré sans pertes, si sa conductivité est assez faible, vérifiant en particulier l'inégalité :

$$\sigma \ll \omega \cdot \epsilon \quad \text{ou} \quad \sigma \ll 2 \cdot \pi \cdot \nu \cdot \epsilon \quad (14)$$

Dans ce cas, le facteur de propagation  $\gamma^*$  devient d'après (10), imaginaire pur :

$$\gamma^* = i \cdot \omega \cdot \sqrt{\mu \cdot \epsilon} \quad (15)$$

Le facteur d'atténuation  $\alpha$  est nul. le facteur de phase  $\beta = \omega \cdot (\mu \cdot \epsilon)^{1/2}$  ; d'où l'expression du champ électrique, d'après (8) :

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \cdot \exp[j \cdot \omega(t - \epsilon \cdot \mu \cdot z)] \quad (16)$$

Cette dernière relation montre que l'onde électromagnétique dans un diélectrique parfait ( $\sigma = 0$ ), se propage sans atténuation à la vitesse  $\nu = 1/(\epsilon \cdot \mu)^{1/2} = c/(\epsilon_r \cdot \mu_r)^{1/2}$ .

On retrouve ainsi, le même résultat que celui obtenu au paragraphe V.2.

### - Les diélectriques imparfaits :

Comme il a été signalé précédemment, les corps existant dans l'univers ne sont, ni des conducteurs parfaits, ni des diélectriques parfaits. La matière avec sa structure moléculaire, peut contenir des charges libres ou des charges liées, telles que les molécules polarisables ou ionisées...

Lorsqu'un matériau est soumis à un rayonnement électromagnétique, il est plus ou moins transparent aux ondes. Une partie de l'énergie incidente se dégrade sous forme thermique, communiquant ainsi de la chaleur au milieu irradié. Ce processus de pertes est dû à l'existence de porteurs de charges (source de pertes) dans la matière, qui se déplacent sous l'action du champ électrique appliqué. Ce phénomène, appelé polarisation, est à l'origine des pertes diélectriques.

### *V/2/1. Les différents aspects de la polarisation :*

Lorsqu'un ion, un atome, ou un groupement d'atomes, est soumis à un champ électrique  $\mathbf{E}$ , le système particule/champ peut être assimilé à un dipôle induit  $\mu_i$  exprimé par :

$$\mu_i = \alpha \cdot \mathbf{E}_i \quad (17)$$

Le facteur de proportionnalité  $\alpha$  est par définition, la polarisabilité de la particule alors que  $\mathbf{E}_i$  est le champ local.

Si  $N$  est le nombre de particules par unité de volume, le moment dipolaire par cette même unité de volume, définit la polarisation  $\mathbf{P}$ , telle que :

$$\mathbf{P} = N \cdot \alpha \cdot \mathbf{E}_i \quad (18)$$

Dans les matériaux hétérogènes - cas des polymères -, la polarisation totale est la superposition de quatre formes de polarisation :

#### **- Polarisation électronique :**

Elle est due au déplacement du nuage électronique de chaque atome par rapport au noyau, sous l'effet d'un champ électrique (**Figure I.1.a**).

#### **- Polarisation atomique :**

Sous l'effet d'un champ électrique, les atomes se déplacent les uns par rapport aux autres (déformation de liaison). Il se crée un moment de liaison.

#### **- Polarisation d'orientation :**

Certaines molécules peuvent être assimilées à des dipôles permanents du fait de leur dissymétrie structurale. En présence d'un champ électrique, ces dipôles ont tendance à

s'orienter dans la direction du champ ; la valeur moyenne du moment dipolaire n'est pas nulle (**Figure I.1.c**). Cette orientation des dipôles contribue à la polarisation totale, par une partie dipolaire ou d'orientation  $\mathbf{P}_\mu$ , qui s'exprime par :

$$\mathbf{P}_\mu = N \cdot \frac{\mu^2}{3 \cdot \mathbf{K} \cdot \mathbf{T}} \cdot \mathbf{E}_i \quad (19)$$

avec :

- $\mu$  = moment dipolaire résultant
- $\mathbf{K}$  = constante de Boltzmann
- $\mathbf{T}$  = température absolue

### - Polarisation interfaciale :

Ce type de polarisation apparaît dans les matériaux hétérogènes constitués de deux milieux de constantes diélectriques différentes : des charges s'accumulent au niveau des différentes interfaces, et le champ électrique n'est plus uniforme (**Figure I.1.d**).

D'autre part, la polarisation macroscopique  $\mathbf{P}$  est définie par :

$$\mathbf{P} = \epsilon_0 \cdot (\epsilon_r - 1) \cdot \mathbf{E} \quad (20)$$

$\epsilon_r$  étant la permittivité relative.

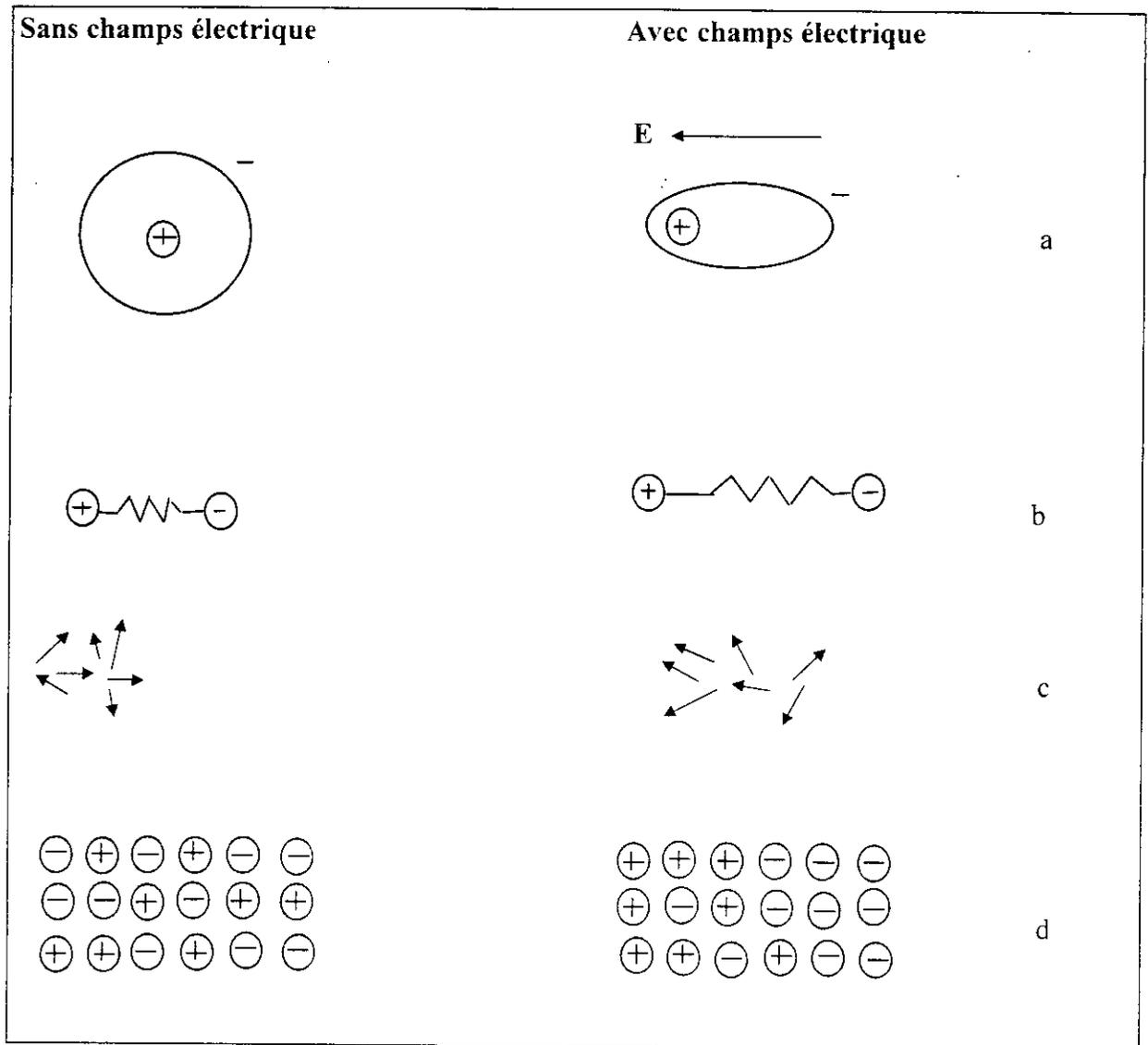


Figure 1.1 : Schémas représentatifs des différents types de polarisation.

*V/2/2. Moment dipolaire et constante diélectrique - Relaxation diélectrique :***a) Moment dipolaire et constante diélectrique :**

La relation la plus simple reliant la polarisabilité à la permittivité diélectrique est celle obtenue en confondant le champ appliqué  $\mathbf{E}$ , avec le champ local  $\mathbf{E}_l$ .

On désigne par  $\epsilon_s$  et  $\mathbf{P}_s$ , la permittivité relative statique et la polarisation statique pour une fréquence assez faible du champ électrique, et par  $\epsilon_\infty$  et  $\mathbf{P}_\infty$  celles mesurées à une fréquence suffisamment élevée pour que l'orientation dipolaire ne contribue plus à la polarisation totale ; d'après (20), on peut écrire :

$$\epsilon_0(\epsilon_s - 1) \cdot \mathbf{E} = \mathbf{P} \quad (21)$$

$$\epsilon_0(\epsilon_\infty - 1) \mathbf{E} = \mathbf{P} - \mathbf{P}_\mu \quad (22)$$

La combinaison de ces deux relations avec (19), conduit à l'expression suivante :

$$\epsilon_s - \epsilon_\infty = N \mu^2 / 3 \epsilon_0 K \cdot T \quad (23)$$

Cette relation est établie si l'on suppose que les dipôles sont très éloignés les uns des autres ; hypothèse vérifiée dans le cas des gaz à faible pression. En général, le champ local agissant sur la molécule est plus intense que le champ  $\mathbf{E}$ . D'autre part, on sait que le champ agissant sur la molécule est la superposition du champ appliqué  $\mathbf{E}$ , et du champ créé par les charges induites sur la surface de la cavité, soit :

$$\mathbf{E}_l = \mathbf{E} + \frac{\mathbf{P}}{3 \cdot \epsilon_0} \quad (24)$$

ou encore, en tenant compte de (20) :

$$\mathbf{E}_l = \frac{(\epsilon_r + 2)}{3} \cdot \mathbf{E} \quad (25)$$

En l'absence des dipôles permanents, on peut écrire la relation :

$$\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} = \frac{N \cdot \alpha}{3 \cdot \epsilon_0} \quad (26)$$

Et en tenant compte de la partie orientationnelle de la polarisation totale :

- pour une fréquence suffisamment faible :

$$\frac{(\epsilon_s - 1)}{(\epsilon_s + 2)} = \frac{N \cdot \alpha}{3 \cdot \epsilon_0} + \frac{N \cdot \mu^2}{9 \cdot \epsilon_0 \cdot K \cdot T} \quad (27)$$

- pour une fréquence assez élevée :

$$\frac{(\epsilon_\infty - 1)}{(\epsilon_\infty + 2)} = \frac{N \cdot \alpha}{3 \cdot \epsilon_0} \quad (28)$$

la soustraction de (28) à (27) donne :

$$\epsilon_s - \epsilon_\infty = \frac{(\epsilon_s + 2) \cdot (\epsilon_\infty + 2)}{9} \cdot \frac{\mu^2 \cdot N}{3 \cdot \epsilon_0 \cdot K \cdot T} \quad (29)$$

La comparaison des relations (29) et (23). montre que le facteur  $[(\epsilon_s + 2) \cdot (\epsilon_\infty + 2)/9]$  tient compte du champ local.

### b) Relaxation diélectrique :

Dans les solides et les liquides formés de molécules polaires, l'essentiel de la différence entre la constante diélectrique statique  $\epsilon_s$  et la constante diélectrique aux fréquences optiques, correspond à la contribution d'origine orientationnelle ou dipolaire. Cette orientation ne s'établit pas d'une manière instantanée, après l'application du champ électrique. L'intervalle de temps caractérisant la restauration d'un système perturbé vers sa configuration d'équilibre, définit le temps de relaxation. Ainsi, l'orientation des dipôles est un phénomène de relaxation, traduit en terme de polarisation, par l'équation différentielle :

$$\frac{d P_\mu(t)}{dt} = \frac{1}{\tau} \cdot [(P_\mu)_s - P_\mu(t)] \quad (30)$$

où  $P_\mu$  est la polarisation d'origine dipolaire,  $(P_\mu)_s$  la polarisation d'orientation statique, et  $\tau$  le temps de relaxation.

La résolution de l'équation (30), obtenue en supposant une solution harmonique, conduit à l'expression de la permittivité relative complexe :

$$\epsilon_r^* = \epsilon_\infty + (\epsilon_s - \epsilon_\infty)/(1 + i\omega\tau) \quad (31)$$

En posant  $\epsilon_r^* = \epsilon'_r - i\epsilon''_r$ , on obtient à partir de (31) les équations de Debye exprimant  $\epsilon'_r$  et  $\epsilon''_r$  [12].

$$\epsilon'_r = \epsilon_\infty + (\epsilon_s - \epsilon_\infty)/(1 + \omega^2 \tau^2) \quad (32)$$

$$\epsilon''_r = \omega\tau (\epsilon_s - \epsilon_\infty)/(1 + \omega^2 \tau^2) \quad (33)$$

Le diagramme d'Argand correspondant à cette relaxation (Figure I.2) est un demi-cercle centré sur l'axe des  $\epsilon'_r$  et de rayon  $(\epsilon_s - \epsilon_\infty)/2$ .

Cette disposition est très idéalisée ; en général elle ne se rencontre pas dans la réalité. En effet, les dipôles sont généralement interactifs et le diagramme d'Argand précédent conserve sa symétrie circulaire, mais le centre du demi-cercle se situe en dessous de l'axe  $\epsilon'_r$ .

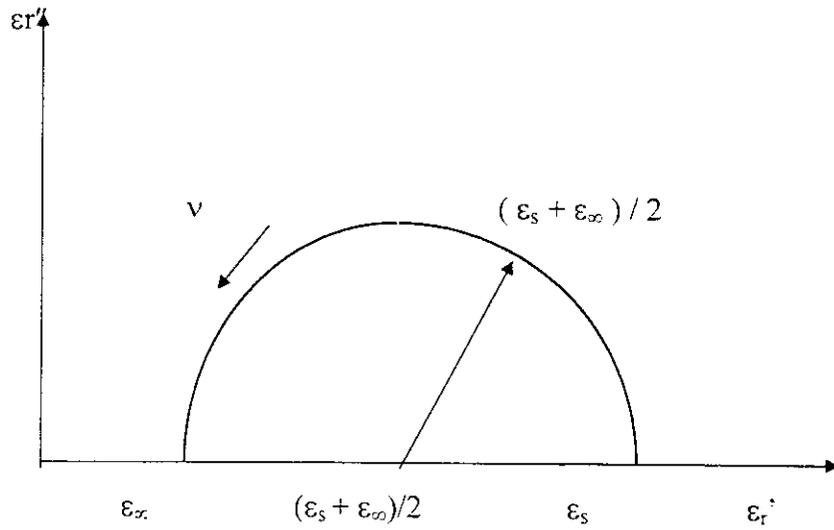
Cole et Cole [13] ont proposé une description phénoménologique en introduisant dans l'équation (30) un paramètre  $\alpha$  compris entre 0 et 1 tel que :

$$\epsilon_r^* = \epsilon_\infty + \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty)}{1 + [i\omega \tau_0]^{(1-\alpha)}} \quad (34)$$

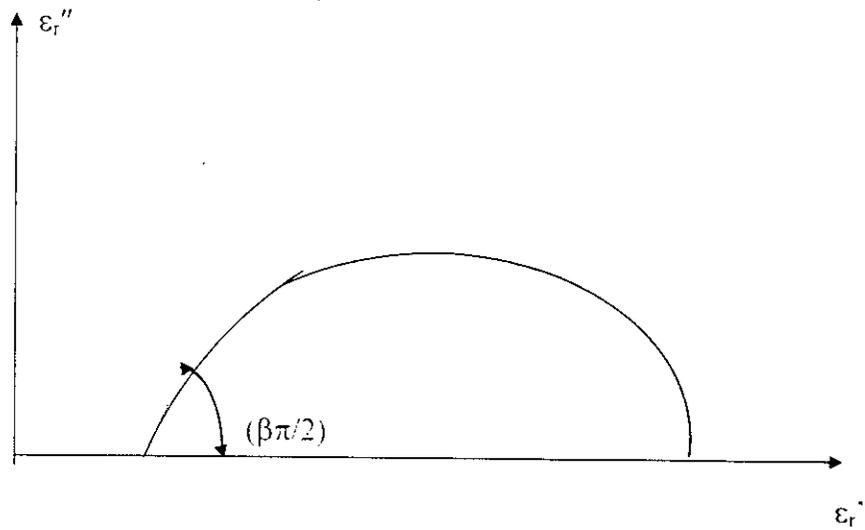
qui permet de rendre compte du décalage des demi-cercles d'Argand.

La description de Cole et Cole ne couvre pas l'ensemble des spectres expérimentaux. En particulier ceux-ci se présentent parfois sous la forme d'une demi-poire (Figure I.3) que décrit le modèle de Davidson-cole [14].

$$\epsilon_r^* = \epsilon_\infty + \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty)}{[1 + i\omega \tau_0]^\beta} \quad (35)$$



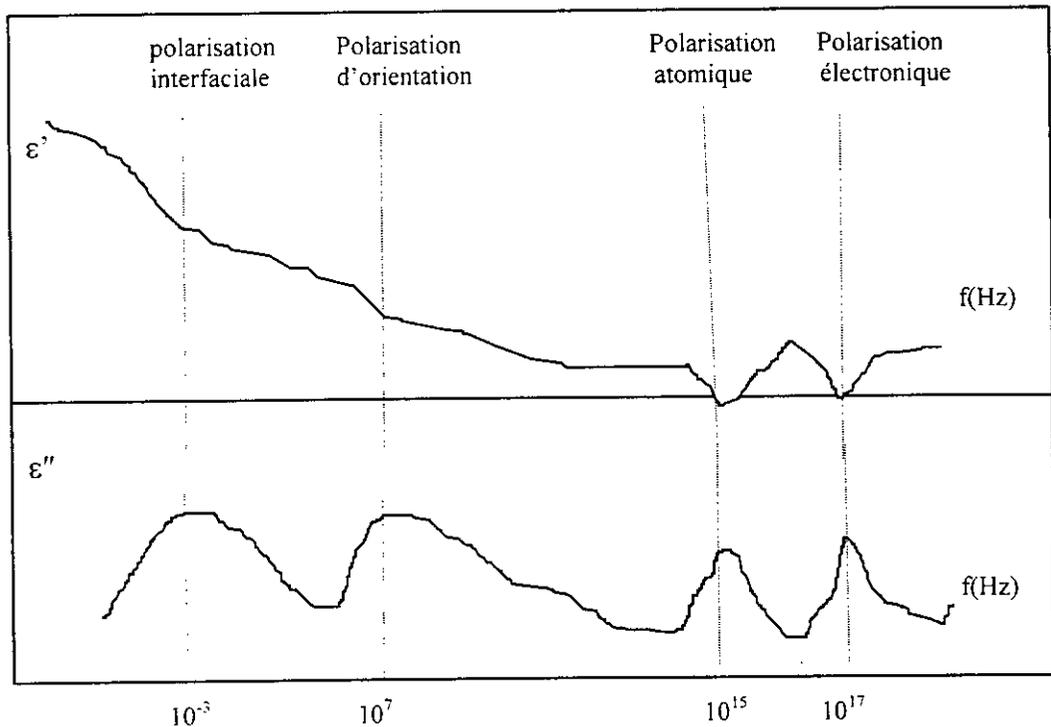
**Figure 1.2 :** Représentation de  $\epsilon^*$  dans le diagramme d'Argand : modèle de Debye.



**Figure 1.3 :** Diagramme d'Argand selon le modèle Davidson-cole.

Il a été signalé, dans le paragraphe (V/2/1.) que dans un polymère, la polarisation peut se présenter sous ses quatre formes : électronique, atomique, dipolaire et interfaciale.

La **figure I.4** montre les variations de  $\epsilon'$  et  $\epsilon''$  d'un polymère hypothétique, en fonction de la fréquence, mettant en évidence les divers types de polarisation [15] :

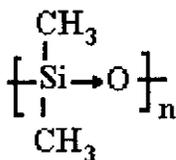


**Figure I.4 :** Variation de  $\epsilon'$  et  $\epsilon''$  en fonction de la fréquence pour un polymère hypothétique où les quatre aspects de polarisation sont présents.

On remarque que lorsque la fréquence  $\nu$  du champ électromagnétique augmente,  $\epsilon'$  diminue d'une façon monotone : alors que  $\epsilon''$  passe par des maxima successifs, indiquant ainsi un couplage entre le champ oscillant et les entités relaxantes concernées. On dit qu'il y a résonance, la fréquence du champ appliqué étant égale à la fréquence d'oscillation des entités polaires. Il s'agit en fait d'une hypothèse simplifiée compte tenu de la complexité chimique du matériau.

Pour une fréquence telle que 2.45 GHz, les espèces chimiques qui peuvent répondre au rayonnement électromagnétique sont les dipôles. Il s'agit donc essentiellement d'un phénomène de polarisation par orientation dipolaire.

Dans les polymères, tels que les Silicones, il existe plusieurs moments dipolaires électriques permanents :



Ces moments dipolaires tendent à s'orienter suivant la direction du champ et lorsque celui-ci obéit à une loi sinusoïdale de fréquence  $\nu$  ils vont se mettre à osciller. Mais ces oscillations ne sont pas libres, elles sont plus ou moins entravées par les forces environnantes (interactions électriques, interaction de type Van der Waals...). Cette situation peut être comparée aux mouvements mécaniques à frottement qui provoquent une élévation de température à l'intérieur des matériaux considérés.

On peut donc résumer le principe du chauffage diélectrique de la manière suivante comme nous l'avions déjà fait (§ V.1)

- conversion de l'énergie électrique en énergie mécanique (oscillation des dipôles).
- conversion de l'énergie mécanique en chaleur par effets des frottements internes.

**V/2/3. Bilan énergétique :**

Lorsqu'une onde électromagnétique se propage dans un volume  $dv$ , la densité d'énergie électrique et magnétique est exprimée par :

$$dw / dv = (1/2) \cdot [ \epsilon \cdot E^2 + \mu \cdot H^2 ]$$

et l'énergie électromagnétique emmagasinée dans un volume  $v$  s'écrit :

$$W = (1/2) \cdot \iiint_v (\epsilon \cdot E^2 + \mu \cdot H^2)$$

En régime quelconque, la valeur instantanée de l'énergie emmagasinée,  $dw/dt$  s'exprime par :

$$dw / dt = \iiint_v [ \epsilon \cdot E \cdot (\partial E / \partial t) + \mu \cdot H \cdot (\partial H / \partial t) ] \cdot dv \quad (36)$$

En tenant compte des équations de MAXWELL, et de la relation :

$$\text{div} ( \mathbf{A} \cdot \mathbf{B} ) = \mathbf{B} \cdot \text{rot} \mathbf{A} - \mathbf{A} \cdot \text{rot} \mathbf{B}$$

Dans le cas général où l'élément est constitué de matériaux conducteurs et de matériaux diélectriques ( $\mathbf{J} = \sigma \cdot \mathbf{E}$ ), l'expression (35) devient :

$$dW / dt = \iiint_v [ - \text{div} ( \mathbf{E} \wedge \mathbf{H} ) - \sigma \cdot \mathbf{E}^2 ] dv \quad (37)$$

Soit  $s$  la surface externe limitant l'élément de matière et  $\mathfrak{P}$  le produit vectoriel  $\mathbf{E} \wedge \mathbf{H}$  (vecteur de Poynting) et par application du théorème de GREEN-OSTROGRADSKY :

$$\iint_s \mathbf{A} \cdot d\mathbf{s} = \iiint_v \text{div} \mathbf{A} \cdot dv$$

l'expression (36) devient :

$$dw / dt = - \iint_s \mathfrak{P} \cdot d\mathbf{s} - \iiint_v \sigma \cdot \mathbf{E}^2 \cdot dv \quad (38)$$

Cette expression montre que la variation d'énergie électromagnétique instantanée dans le volume  $v$  est égale au flux du vecteur de Poynting à travers la surface externe augmentée des pertes par conduction et des pertes diélectriques à l'intérieur de l'échantillon.

En régime périodique, l'intégration sur une période de l'équation (37) conduit à l'expression :

$$\int_t^{t+2\pi/\omega} (dw/dt) \cdot dt = \int_t^{t+2\pi/\omega} [ - \iint_s \mathfrak{P} \cdot ds ] dt + \int_t^{t+2\pi/\omega} [ \iiint_v \sigma \cdot E^2 \cdot dv ] dt$$

comme  $\int_t^{t+2\pi/\omega} dw / dt = 0$ , on obtient :

$$\int_t^{t+2\pi/\omega} [ \iint_s \mathfrak{P} \cdot ds ] dt + \int_t^{t+2\pi/\omega} [ \iiint_v \sigma \cdot E^2 \cdot dv ] dt = 0 \tag{39}$$

Si le matériau irradié est constitué d'éléments conducteurs de volume  $v_i$  et d'éléments diélectriques  $v_j$ , on peut séparer d'une façon arbitraire dans l'expression de la conductivité totale ( $\sigma$ ), les termes de conduction ( $\sigma_c$ ), et de diélectrique ( $\sigma_d$ ). Pour un diélectrique imparfait  $\sigma_d = \omega \cdot \epsilon''$  ;  $\epsilon''$  provenant de la constante diélectrique complexe  $\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''$ , est appelé facteur de pertes.

En écrivant que  $\sigma = \sigma_c + \omega \cdot \epsilon''$ , la relation (38) devient :

$$\int_t^{t+2\pi/\omega} [ \iint_s \mathfrak{P} \cdot ds ] \cdot dt + \underbrace{\int_t^{t+2\pi/\omega} [ \iiint_v \omega \cdot E^2 \cdot \epsilon'' \cdot dv_j ] \cdot dt}_{\text{WUD}} + \underbrace{\int_t^{t+2\pi/\omega} [ \iiint_v \sigma_c \cdot E^2 \cdot dv_i ] \cdot dt}_{\text{WUC}} = 0 \tag{40}$$

- WUD : énergie dissipée dans les éléments diélectriques.

- WUC : énergie dissipée dans les éléments conducteurs.

$$t+2\cdot\pi/\omega$$

$\int_t \int_s \mathbf{P} \cdot d\mathbf{s} ] \cdot dt$  représente l'énergie rayonnée par l'élément de matière.

Si  $W_0$  désigne l'énergie fournie par le générateur (incidente sur l'échantillon),  $W_r$  l'énergie réfléchie et  $W_t$  l'énergie transmise, l'énergie rayonnée s'exprime par :

$$\int_t \int_s \mathbf{P} \cdot d\mathbf{s} ] \cdot dt = W_r + W_t - W_0$$

En tenant compte de cette dernière expression de l'énergie rayonnée, l'équation (39) s'écrit :

$$W_r + W_t - W_0 + W_{UD} + W_{UC} = 0$$

soit en posant :

$$W_U = W_{UD} + W_{UC}$$

$$W_U = W_0 - W_r - W_t \quad (41)$$

En considérant les énergies mises en jeu par unité de temps, on obtient l'équation aux puissances :

$$P_U = P_0 - P_r - P_t \quad (42)$$

Ainsi  $P_U$  représente la puissance dégradée à l'intérieur de l'échantillon.

Pour un échantillon de structure chimique homogène et de volume  $v$ ,  $P_u$  s'exprime par :

$$P_u = \iiint_v \sigma \cdot E^2 \cdot dv$$

En remplaçant  $\sigma$  par  $\sigma_c + \omega \cdot \epsilon''$ , la puissance utile ou dissipée est alors donnée par :

$$P_u = \iiint_v \sigma_c \cdot E^2 \cdot dv + \iiint_v \omega \cdot \epsilon'' \cdot E^2 \cdot dv$$

ou encore

$$P_u = P_{UC} + P_{UD} \quad (43)$$

$P_{UC}$  représente la puissance dissipée par les éléments conducteurs contenus dans le volume  $v$  et  $P_{UD}$  représente la puissance absorbée par les éléments diélectriques.

Dans les polymères (silicones), la puissance absorbée par les éléments diélectriques est prédominante, on peut écrire donc :

$$P_u = P_{UD}$$

**Notions sur quelques  
techniques d'analyse.**

## VI/ TECHNIQUES D'ANALYSE :

### VI/1. Analyse enthalpique différentielle :

#### VI/1/1. Introduction :

L'analyse thermique englobe toute une série de techniques de caractérisation des matériaux fondées sur l'étude de la variation d'une propriété physique en fonction de la température.

Il s'agit donc essentiellement d'approches macroscopiques du comportement des matériaux qui font intervenir des considérations de thermodynamique des états d'équilibre et des processus irréversibles et de cinétique, associés aux changements d'états (phénomènes de transition) et aux phénomènes de relaxation qui peuvent les accompagner. Dans le cas spécifique des matériaux macromoléculaires ou polymères, l'analyse thermique permet de mettre en évidence et de donner une interprétation microscopique de phénomènes tels que la transition vitreuse, la fusion/cristallisation ou le vieillissement physique et chimique selon le cas.

#### VI/1/2. Principe d'analyse enthalpique différentielle :

Le principe des techniques calorimétriques différentielles, repose sur la mesure des variations de l'énergie thermique fournie à l'échantillon à analyser, par rapport à celle apportée à un corps inerte appelé témoin (référence), pour imposer un programme de température contrôlé. La technique la plus courante pour la caractérisation des polymères est l'analyse enthalpique différentielle (AED) où en anglais (DSC) (*Differential Scanning Calorimetry*) (le cas de notre analyse) : elle permet une analyse quantitative des transitions en terme énergétique. On mesure alors, en principe, le gradient de puissance électrique nécessaire pour maintenir l'échantillon et la référence à une température identique, soit dans les conditions isothermes, soit en imposant une montée en température. Parmi les applications classiques de cette technique, on peut citer :

- La détermination de la température de transition vitreuse.
- Les mesures de taux de cristallinité.
- La détermination de la température de fusion.
- L'analyse de la pureté de produits.
- Le suivi de la dégradation des polymères.

Les faibles masses d'échantillons nécessaires (quelques milligrammes), la rapidité des mesures (les vitesses de variation en température sont de l'ordre de 5 à 10 °C/minute), la large diffusion des dispositifs commerciaux, ainsi que leur application très répandue dans les laboratoires, font de cette technique un outil de première importance pour l'étude des propriétés thermiques des polymères et composites.

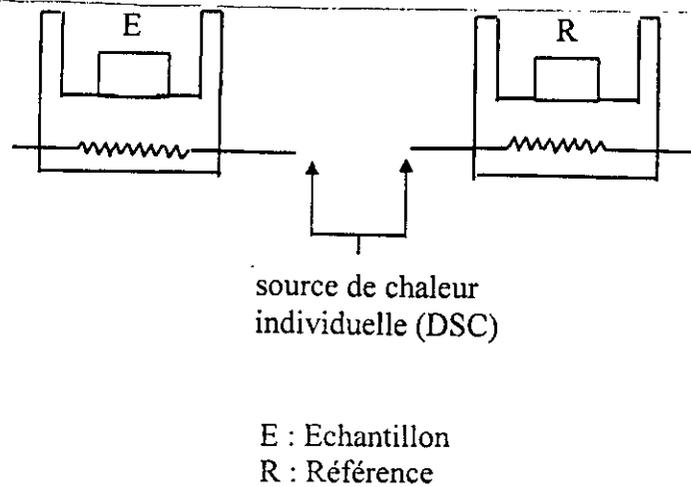
Le dispositif de mesure **DSC** est réalisé sur la base de deux enceintes identiques, régulées en température, contenant l'échantillon à analyser et la référence (**figure I.5**). Les dispositifs dits à compensation de puissance sont constitués de deux fours identiques ; la mesure effectuée est celle du gradient de puissance fourni aux deux fours pour maintenir leurs températures égales [16].

Cependant, dans la plupart des cas, le dispositif de chauffage des enceintes est unique. On mesure alors le gradient de température entre les deux enceintes. Ensuite, le gradient de température est converti en gradient de puissance électrique en utilisant les équations de la chaleur. Cette procédure est bien évidemment transparente pour l'utilisateur.

Une des contraintes liées à l'utilisation de l'ensemble de cette technique, ou d'autres techniques, est la nécessité d'un étalonnage rigoureux de l'appareillage, dont découle la précision sur les mesures à la fois de température et d'énergie. Cette opération est réalisée à partir de corps étalons dont la température et l'enthalpie de transition sont connues.

Le choix du matériel le plus approprié aux applications auxquelles on est confronté, doit prendre en compte plusieurs autres considérations :

- Le domaine de température accessible : celui-ci varie généralement de -160°C (avec apport de l'azote liquide) à 700°C, et couvre donc la gamme utilisable avec les polymères composites.
- La masse nécessaire des échantillons : pour des produits synthétisés en faible quantité, mais aussi pour améliorer la précision en température, on préférera un modèle exigeant de faibles masses (de l'ordre de quelques milligrammes). En revanche, pour des composites et des matériaux hétérogènes, de façon plus générale, on doit veiller à utiliser des volumes d'échantillons suffisants pour être représentatifs de la composition du produit.
- La résolution (en mW) ramenée à l'unité de masse utile d'échantillon.
- La précision en température.
- La gamme de vitesse de variation en température.



*Figure I.5 : Schéma de principe du système DSC [16, 17].*

### VI/1/3. La transition vitreuse :

La transition vitreuse est le principal changement d'état intervenant dans les polymères amorphes. Il correspond au passage d'un état liquide surfondu à un état vitreux lors du refroidissement dans la région de la température de transition vitreuse ( $T_g$ ). Bien que ce phénomène ne correspond pas à une transition vitreuse de phase au sens thermodynamique du terme, il se manifeste par une variation importante des propriétés dimensionnelles, mécaniques, thermiques... [2]

De nombreux paramètres structuraux influent sur la température de transition vitreuse des polymères, parmi lesquelles la tacticité, la masse molaire ou la présence de groupes latéraux volumineux. En DSC, la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) se manifeste par une variation brusque de la capacité thermique. Cette variation de la capacité thermique  $\Delta C_p$ , est obtenue directement à partir de la variation du flux de chaleur,  $\Delta W$ , enregistrée au passage du  $T_g$

$$\Delta C_p = (\Delta W / \beta \cdot m)$$

$m$  : masse de l'échantillon.

$\beta$  : vitesse de balayage en température.

$T_g$  est définie au point de demi-vitrification (point milieu du saut de  $C_p$ ).

Pour des mesures rigoureuses, il est nécessaire de préciser non seulement la méthode pour déterminer ( $T_g$ ) mais également la vitesse de balayage en température.

***VI/1/4. Etude des mélanges de polymères à partir des températures de transition vitreuse :***

L'étude de la compatibilité ou l'incompatibilité des mélanges de polymères se base sur la détermination des températures de transition vitreuse, par la technique d'analyse enthalpique différentielle.

Lorsque les températures de transition vitreuse des constituants d'un mélange de deux polymères étudiés sont nettement différentes, l'observation d'une seule température de transition vitreuse intermédiaire entre celle des deux polymères est une indication de leur compatibilité. Pour une paire de polymères incompatibles, on distinguerait alors deux températures de transition vitreuse caractérisant chacune un polymère seul [18].

## **VI/2. Analyse des propriétés diélectriques :**

Le mot «diélectrique» s'emploie en général comme adjectif, pour qualifier une substance qui peut emmagasiner de l'énergie électrostatique, c'est-à-dire une substance à laquelle on peut appliquer un champ électrique élevé et sur laquelle on peut maintenir ce champ sans apport d'énergie extérieure. Par voie de conséquence, un matériau diélectrique doit être isolant.

Les propriétés diélectriques des polymères font l'objet depuis une trentaine d'années de nombreux travaux dont le but est soit la détermination des propriétés isolantes des matières plastiques utilisées dans l'électrotechnique, soit la connaissance des mouvements locaux des chaînes en vue d'une définition meilleure de leurs conformations. Les domaines de fréquences les plus étudiés sont compris entre  $10^{-3}$  Hz et 1 GHz alors que paradoxalement, c'est l'intervalle fréquentiel supérieur correspondant aux micro-ondes (1 GHz  $\leftrightarrow$  300 GHz) qui est le plus concerné par l'industrie des télécommunications et qui est le mieux adapté à l'analyse des mouvements locaux dans les polymères puisque les oscillations sont des dipôles [19].

Notre travail a, en particulier, pour but de mesurer les parties réelles et imaginaires, de la permittivité diélectrique des matrices polymériques préparées, comparer les résultats obtenus des matrices élaborées par rapport au PDMS matériau de base.

Il existe plusieurs méthodes pour mesurer la permittivité diélectrique relative complexe ( $\epsilon^*$ ) [19]. Nous avons utilisé la méthode de la cavité perturbée en hyperfréquence (la bande X), d'après la littérature ([19, 20]), cette méthode donne une grande précision des mesures.

### ***VI/2/1. Méthode de perturbation de cavité perturbée :***

Une cavité est un diélectrique complètement environné par des parois conductrices [21]. Des champs électromagnétiques de configurations spatiales variées peuvent exister dans un tel espace. Le système est résonnant si l'énergie électromagnétique est stockée sur des intervalles de temps longs devant la période d'oscillation. Les configurations résonnantes sont appelées modes normaux de la cavité. Pour une cavité de forme et de dimensions données, les fréquences de résonance sont entièrement déterminées.

Envisageons le cas d'une cavité cylindrique, remplie d'air (notre cas). Les dimensions sont calculées de façon à ce qu'elle puisse résonner entre 8 et 12 GHz (bande X).

**VI/2/1/1. Mesure de  $\epsilon_r'$  :**

Les mesures de permittivité se font en introduisant un échantillon de faible volume et de forme cylindrique dans la cavité. Le principe de la méthode consiste à mesurer les variations du coefficient de qualité et de la fréquence de résonance lorsqu'on introduit l'échantillon, variations qu'on relie à la permittivité du matériau (**Figure I.6**). Le calcul mathématique est classique [22,23]. Nous n'en donnons que les résultats. Le traitement mathématique basé sur les équations de Maxwell, et la résolution de ces équations pour une cavité cylindrique ont déjà fait l'objet de rappels détaillés dans la référence [20]. Nous nous proposons dans cette partie de ne présenter que les résultats finaux [21-28].

La constante diélectrique est donnée par la relation :

$$\epsilon_r' = 1 + 2 \cdot G_{020} \cdot (V_c/V_e) \cdot (\Delta f/f_0) \quad (44)$$

Il est évident que  $\epsilon_r'$  est directement liée au glissement de la fréquence de résonance de la cavité par l'introduction de l'échantillon (**Figure I.6**).

Pour le mode  $TM_{020}$ , on considère :

$$V_c/V_e = K \cdot (R_c/R_e) \quad \text{avec } K = L/e$$

- $L$  : étant la longueur de la cavité et  $e$  est l'épaisseur de l'échantillon.
- $R_c$  et  $R_e$  : sont respectivement les rayons de la cavité et de l'échantillon.
- $\Delta f$  : l'écart de fréquence est  $\Delta f = f_1 - f_0$
- $G_{020} = (J_1^2(x)) / (J_0^2(x_{02}) \cdot R_c/R_e + J_1^2(x_{02}) \cdot R_e/R_c)$
- $J_0$  : fonction de Bessel de première espèce.
- $J_1$  : fonction de Bessel de deuxième espèce.
- $x_{02}$  : 2<sup>ème</sup> zéro de  $J_0(x)$ .

Après calcul, utilisant un programme écrit en turbo pascal (**annexe B**),  $G_{020} = 0,116$ , ce qui donne :

$$\epsilon_r' = 1 - 0,232 \cdot K \cdot (R_c/R_e)^2 \cdot f/f_0 \quad (45)$$

$K=1$  : cas où le support de l'échantillon est un capillaire, donc  $L=e$ , c'est la longueur de l'échantillon liquide immergée dans la cavité.

$K= L/e \neq 1$  c'est le cas de notre application, où l'échantillon est sous forme de disque d'épaisseur  $e = 8 \text{ mm}$ .

### VI/2/1/2. Mesure de $\epsilon_r''$ :

La valeur de  $\epsilon_r''$  se déduit en fonction de la variation du facteur de surtension de la cavité, provoquée par un élargissement et une atténuation de la courbe de résonance.

L'expression de  $\epsilon_r''$  est donnée par la relation suivante :

$$\epsilon_r'' = 0,116 \cdot K \cdot (R_c/R_e) \cdot \Delta(1/Q) \quad (46)$$

sachant que :  $\Delta(1/Q) = 1/Q_1 - 1/Q_0$

avec :  $1/Q_0 = (f_{02} - f_{01}) / f_0$

et :  $1/Q_1 = (f_{12} - f_{11}) / f_1$

$f_{01}$  et  $f_{02}$  sont les fréquences repérés à mi-hauteurs de la courbe de résonance de la cavité vide.

$f_{11}$  et  $f_{12}$  sont les fréquences de résonance des deux dips d'absorption illustrés dans la figure I.6.

$Q_0$  et  $Q_1$  sont les coefficients de surtention (de qualité) attribués aux deux courbes de résonance  $f_0$  et  $f_1$ .

Il faut signaler qu'avec le programme de l'annexe B, on peut calculer les permittivités diélectriques  $\epsilon_r'$  et  $\epsilon_r''$ , seulement en introduisant les paramètres des équations de  $\epsilon_r'$  et  $\epsilon_r''$

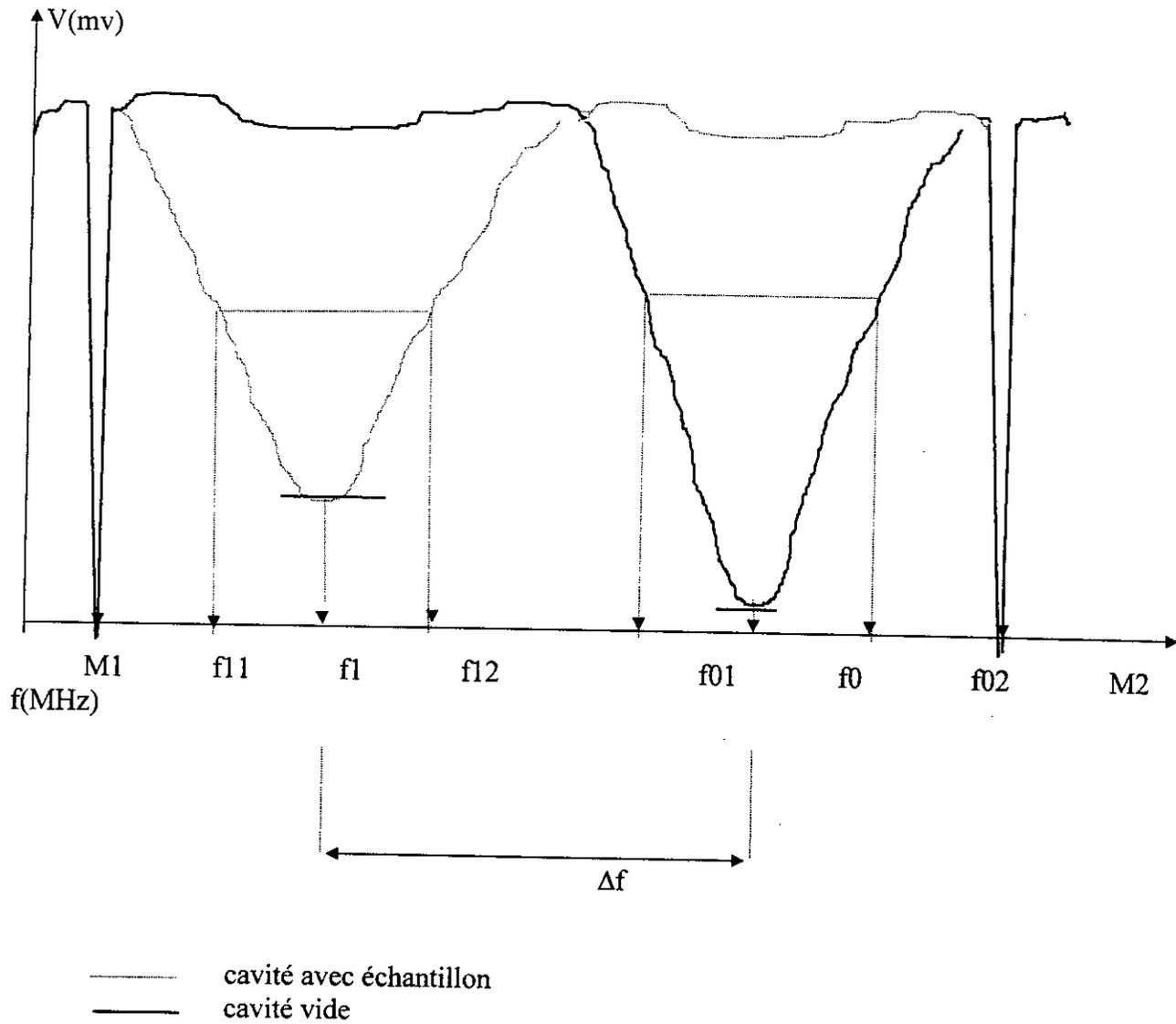


Figure I.6 : Principe de mesure comparative des deux courbes de résonance

# Chapitre 2

*Partie expérimentale*

## I/. INTRODUCTION :

Le travail expérimental consiste en une synthèse de matériaux polymères à réseaux interpénétrés à base de **polydiméthylsiloxane** et de **styrène** sous **chauffage micro-ondes**, et complété par une caractérisation des matériaux obtenus par différentes techniques (DSC, diélectrique, mécanique et images par microscope optique).

Ces réseaux, que nous désignerons par **matrices**, seront utilisés comme membrane, dans une technique de séparation des constituants des mélanges liquides homogènes (la pervaporation), travail qui n'entre pas dans le cadre de notre sujet de travail, et fera l'objet d'une étude par d'autres chercheurs au laboratoire.

Les épreuves de caractérisation, ci-dessus énumérées, ont été effectuées dans les laboratoires suivants :

- **la caractérisation thermique** : institut des sciences de l'ingénieur de Toulon et de Var.
- **la caractérisation diélectrique** : laboratoire de diélectrique, institut de physique de l'USTHB.
- **le test mécanique** : laboratoire des sciences des matériaux, institut d'aéronautique, UB.

Ce présent chapitre est composé en deux parties :

- dans la première partie ( **élaboration** ), nous présentons les produits que nous avons utilisés et nous exposons le travail qui a été mené dans le laboratoire de chimie-physique macromoléculaire à l'institut de chimie industrielle.

- La deuxième partie renferme la **présentation des appareils** utilisés dans chaque caractérisation, ainsi que les **conditions opératoires** de leurs utilisations.

## II. ELABORATION DE RESEAUX INTERPENETRES :

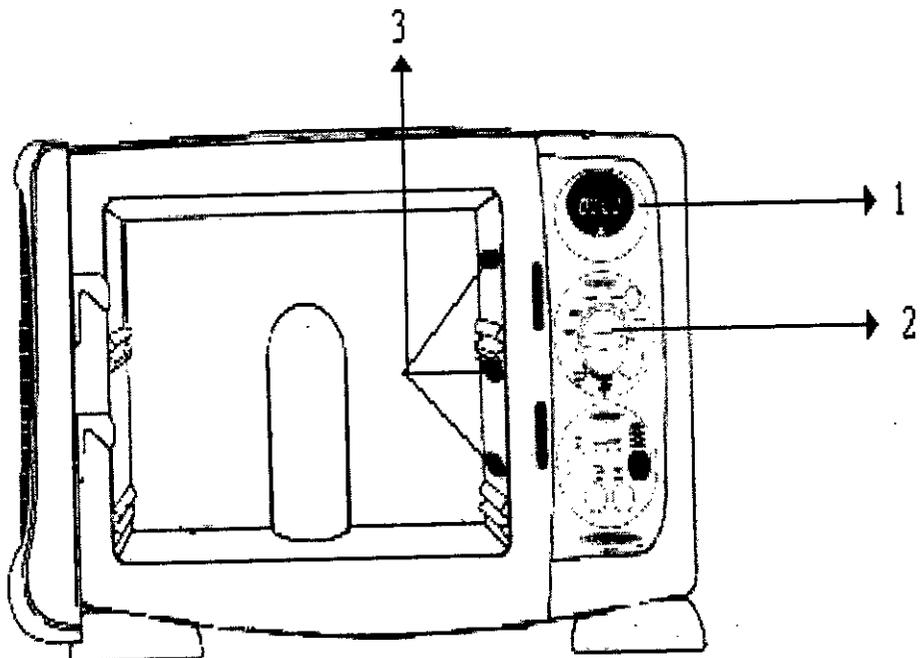
### II/1. Appareillage :

#### II/1/1. Four micro-ondes :

Nous avons utilisé un four micro-ondes domestique de marque *MOULINEX*, dont la fréquence de travail est de 2,45 GHz, fréquence ISM, utilisée pour les applications industrielles, scientifiques et médicales [11]. Les caractéristiques du four sont les suivantes :

- cycle de chauffage de durée réglable de 5 à 35 minutes,
- chauffage variable basé sur le réglage de la puissance, de 150 Watts à 900 Watts selon les valeurs suivantes (150, 300, 500, 700, 900) Watts (**fig. II.1**).

Un four micro-ondes est constitué de trois éléments principaux : le magnétron, le guide d'onde, et l'applicateur (**fig. II.2**).



**Figure II.1 :** Four micro-ondes

- 1 . Afficheur de durée de chauffage.
- 2 . Bouton de sélection de la puissance.
- 3 . Sortie des micro-ondes.

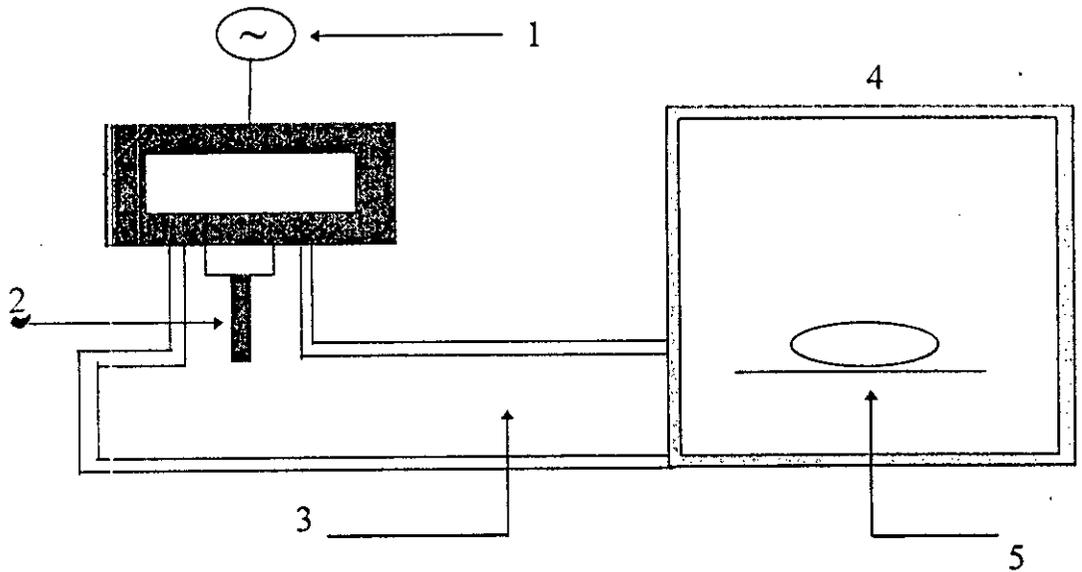


Figure II.2 : Représentation schématique d'un four micro-ondes.

- |                                |                          |
|--------------------------------|--------------------------|
| 1. Apport d'énergie électrique | 4. Appicateur            |
| 2. Antenne                     | 5. Echantillon à traiter |
| 3. Guide d'onde                |                          |

Le magnétron crée une onde électromagnétique sur une antenne rayonnante. Le guide d'onde permet l'acheminement de cette onde vers l'applicateur, ce dernier est une cavité contenant l'élément à traiter [14].

Pour les mesures de masses, une microbalance de précision, de marque *SARTORIUS*, a été mise à notre disposition.

## **II/2. Préparation des échantillons à réseaux interpénétrés :**

### **II/2/1. Substances chimiques :**

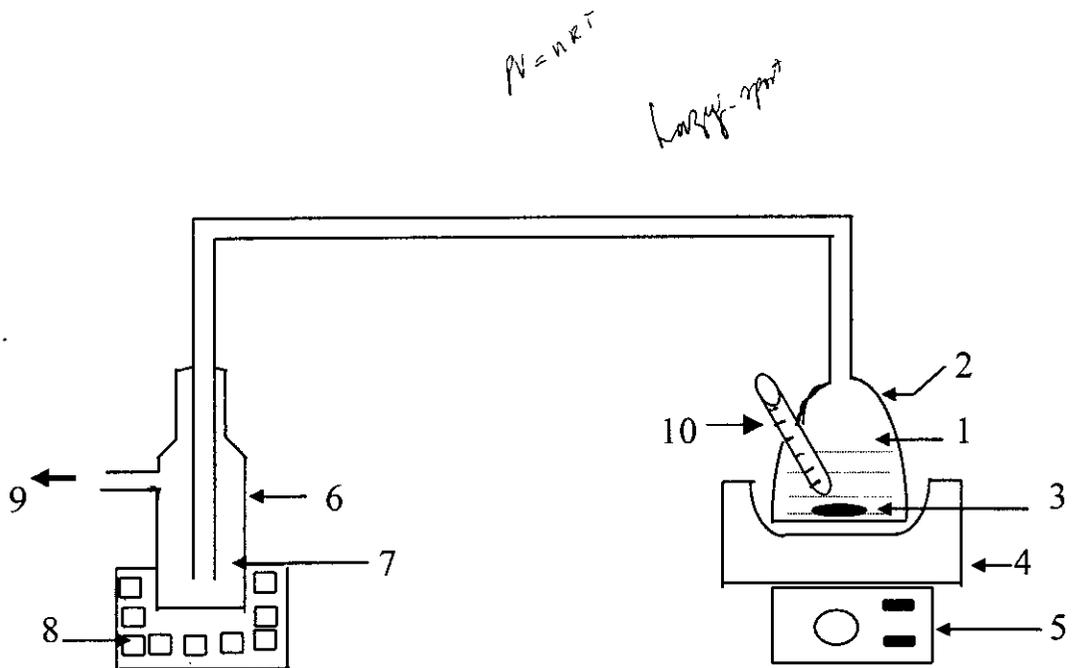
Le polydiméthylsiloxane (PDMS) est à l'origine une pâte transparente, commercialisée par la société *COLLAK*. Cette pâte, exposée à l'air, devient une matière souple très élastique par réticulation en présence de l'oxygène de l'air.

Le styrène, monomère de base dans notre travail est d'origine *Prolabo*, de pureté 95%. Ce composé est stabilisé par de l'hydroquinone comme agent inhibiteur de polymérisation. Le produit a été alors distillé sous vide selon le montage de la **figure II.3**, avant son utilisation.

L'azoisobutironitrile (AIBN), d'origine *Prolabo* est un amorceur de polymérisation radicalaire. Ce composé a été purifié par recristallisation dans l'éthanol.

### **II/2/2. Elaboration des films de PDMS :**

La pâte de polydiméthylsiloxane est déposée puis étalée à l'aide d'une règle métallique sur une surface bien plate, couverte d'un film non adhésif en polyméthacrylate de méthyle. Le produit est ensuite laissé réticuler à l'oxygène de l'air pendant 36 heures avant d'être récupéré sous forme de film caoutchouteux puis transféré dans un dessiccateur. L'ensemble est maintenu sous vide à l'aide d'une pompe à palettes pendant plusieurs heures afin de débarrasser le film de toutes traces de produit liquide résiduel ; ceci est contrôlé par pesée du film à différents instants de son séjour dans l'enceinte, jusqu'à masse constante.



**Figure II.3 :** Montage de distillation des monomères sous vide.

- |                         |   |
|-------------------------|---|
| 1. Styrène brut         | 6. Un piège à vapeur                    |
| 2. Ballon               | 7. Styrène distillé                     |
| 3. Barreau magnétique   | 8. Bain de glace (pour la condensation) |
| 4. Chauffe ballon       | 9. Vers la pompe à vide.                |
| 5. Agitateur magnétique | 10. Thermomètre.                        |

**II/2/3. Elaboration des réseaux interpénétrés :**

Le film de PDMS préparé dans l'étape précédente est immergé dans une quantité de styrène contenant de l'AIBN est laisser séjourner pendant un temps (t) correspondant à une quantité (m) de styrène absorbé par le film (voir courbe de gonflement du PDMS par le styrène (fig. III.1, p. 50 ). Le film gonflé est ensuite exposé aux rayonnements dans le four micro-ondes pendant une durée optimisée égale à 15 minutes (voir § , chapitre , page ), utilisant une puissance nominale fixée à 300 Watts, pendant toutes les expositions à l'irradiation.

Plusieurs échantillons ont été ensuite préparés, qui correspondent à différents taux de gonflement variant de 0 % (PDMS seul), 25 %, 50 %, 75 % et 106,52 % (taux maximum de gonflement), en masse PDMS / styrène (voir tab.II.1). Il est à noter que le taux de gonflement (G)est obtenu à partir de la relation suivante :

$$G (\%) = \frac{m}{M_0} \cdot 100$$

Ou :

$$m = M - M_0$$

**M** : la masse de l'échantillon après gonflement.

**M<sub>0</sub>** : la masse de l'échantillon avant gonflement.

Il est à noter que la concentration massique en AIBN dans le styrène est de 1/1000 pour l'ensemble des synthèses de nos échantillons.

**Tableau II.1 : Les différents échantillons préparés pour la caractérisation**

| Echantillon | Nature  | G (masse-%) |
|-------------|---------|-------------|
| I           | PDMS    | 0,00        |
| II          | PDMS/PS | 25,00       |
| III         | PDMS/PS | 50,00       |
| IV          | PDMS/PS | 75,00       |
| V           | PDMS/PS | 106,52      |
| VI          | PS      | /           |

Les conditions opératoires d'irradiation, qui ont été adoptées pour toutes les expériences de synthèse des échantillons II, III, IV et V (voir **tab. II.1**), sont les suivantes :

- la puissance micro-ondes est fixée à 300 Watts.
- La durée d'irradiation est fixée à 15 minutes.
- L'emplacement de l'échantillon est maintenu fixe dans le four et sa masse a été fixée à 12 grammes, ce qui représente la masse d'une membrane utilisée dans la technique de pervaporation.
- le dégazage permanent du four est assuré par un gaz inerte : l'Argon. Il faut signaler que l'oxygène de l'air est un inhibiteur de polymérisation, le dégazage de l'enceinte, ou se déroule la réaction est indispensable.

### III/APPAREILS ET CONDITIONS OPERATOIRES DE CARACTERISATION

#### III/1. Analyse enthalpique différentielle :

Pour ce type d'analyse, un appareil d'analyse enthalpique différentielle (**DSC**), de type *DSC 92*, de marque *SETARAM*, a été utilisé dans les conditions opératoires suivantes :

- prises d'essai de nos échantillons : de 50 à 100 mg.
- Les creusets dans lesquels ont été réalisées les mesures étaient de même masse et en aluminium.
- La gamme de mesure de température de l'appareil s'étend de -127 à +500 °C.
- Les vitesses de chauffage étaient de : 10, 5 et 0,5 °C/min selon les échantillons.

#### III /2. Analyse des propriétés diélectriques :

Les échantillons ont été préparés sous forme de disque, d'épaisseur 2 mm, et de rayon égal à 8 mm, mesurés avec un pied à coulisse. Les mesures sont faites à une température de 26°C, et à pression atmosphérique.

La **figure II.4** illustre l'installation hyperfréquence, utilisée dans cette étude pour mesurer la permittivité diélectrique [11].

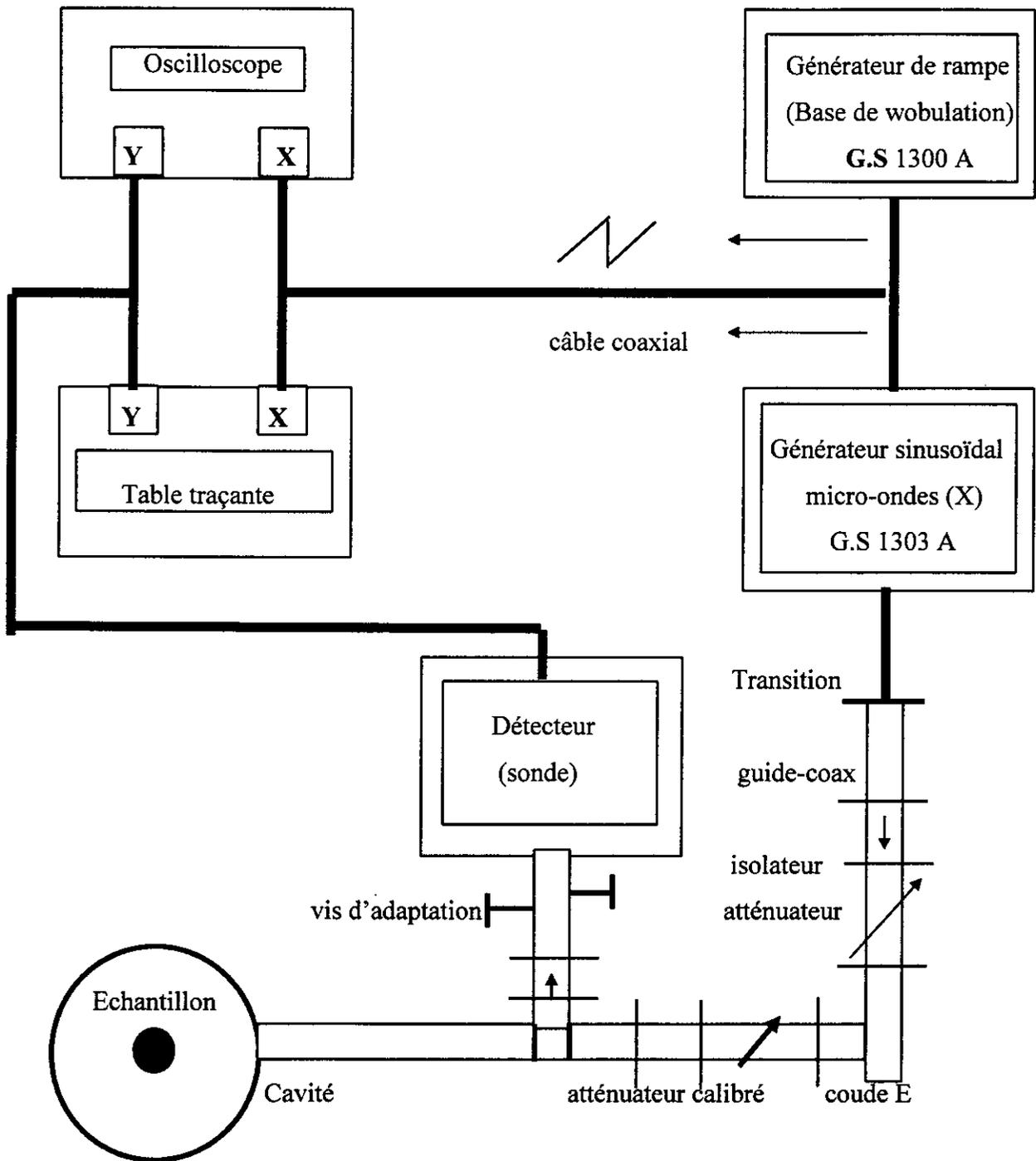
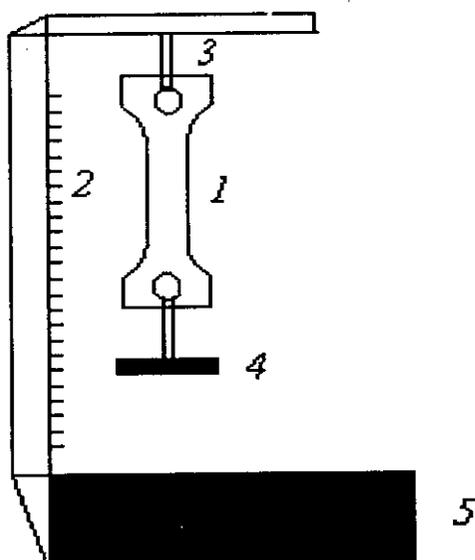


Figure II.4 : configuration modulaire du banc de mesure micro-ondes.

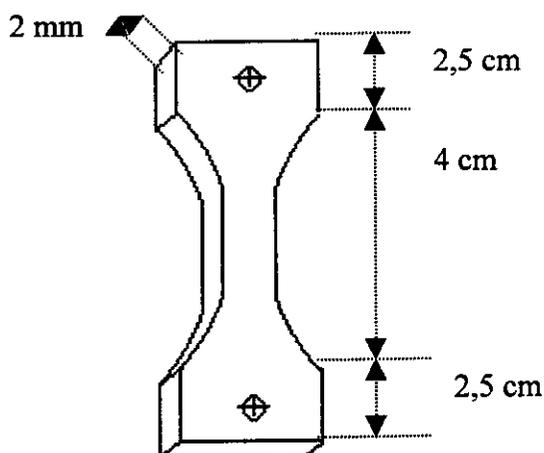
**III/3. Analyse des propriétés mécaniques :**

Pour ce test, nous avons utilisé un appareil de marque *CREEP MEASUREMENT* de type *SM 106*, qui permet de mesurer l'allongement de l'éprouvette suivant la valeur de la contrainte (une force) appliquée. L'éprouvette d'essai est usinée sous la forme et dimensions de la **figure II.6** (forme et dimensions normalisées). Le montage de principe est présenté sur la **figure II.5**



**Figure II.5 :** montage de principe utilisé pour le test mécanique.

- |                    |             |
|--------------------|-------------|
| 1 : Eprouvette     | 4 : Poids   |
| 2 : Règlette       | 5 : support |
| 3 : Accroche poids |             |



**Figure II.6 :** La forme et les dimensions de l'éprouvette pour le test mécanique.

# Chapitre 3

## *Résultats et discussions*

**I- ELABORATION :**

Comme nous l'avons expliqué dans le chapitre précédent, le test de gonflement, par le styrène, du film confectionné en PDMS, montre à travers la courbe de gonflement en fonction du temps (**fig. II.1**), que le gonflement maximal est de **106,52 masse-%** et est atteint après environ **50 minutes**. Ce fait ne nous a pas surpris, si on se réfère aux paramètres de solubilité des deux substances qui sont proches [30] :

$$\delta_{\text{styrène}} = 9,3 \text{ (cal/cm}^3\text{)}^{1/2}$$

$$\delta_{\text{PDMS}} = 7,3 \text{ (cal/cm}^3\text{)}^{1/2}$$

Notons ici que la solubilité d'un polymère par un solvant obéit à la loi de **Hildebrand et Scott** [31] :

$$\Delta H_m = V_m \cdot \phi_1 \cdot \phi_2 \cdot [(\delta_1)^{1/2} - (\delta_2)^{1/2}]^2$$

où :

$\phi_1$  et  $\phi_2$  sont respectivement les fractions volumiques du polymère (1) dans un solvant (2) et  $\delta_1$  et  $\delta_2$  représentent respectivement les paramètres de solubilité du polymère (1) dans un solvant (2).

$\Delta H_m$ ,  $V_m$  sont respectivement l'enthalpie et le volume total du mélange.

Il est à rappeler ici que  $\Delta H_m$  est proche du zéro pour un polymère (1) soluble dans un solvant (2).

A partir des expériences d'incorporation de styrène dans le film PDMS obtenu dans l'expérience précédente, nous avons réalisé ensuite la polymérisation en présence de l'AIBN utilisé comme agent amorceur.

Pour y parvenir nous avons, dans un premier temps, optimisé la durée d'irradiation sous micro-ondes du film gonflé qui correspond à une température minimale de 60 °C, valeur à laquelle l'AIBN se dissocie en radicaux libres capables de polymériser le styrène [32]. Il est important de signaler ici, que l'optimisation de la durée d'irradiation pour la puissance 300 Watts utilisée, a été faite par extrapolation des courbes températures en fonction du temps d'irradiation (**fig. III.2**). Les résultats de cette expérience sont illustrés dans le **tableau III.1**.

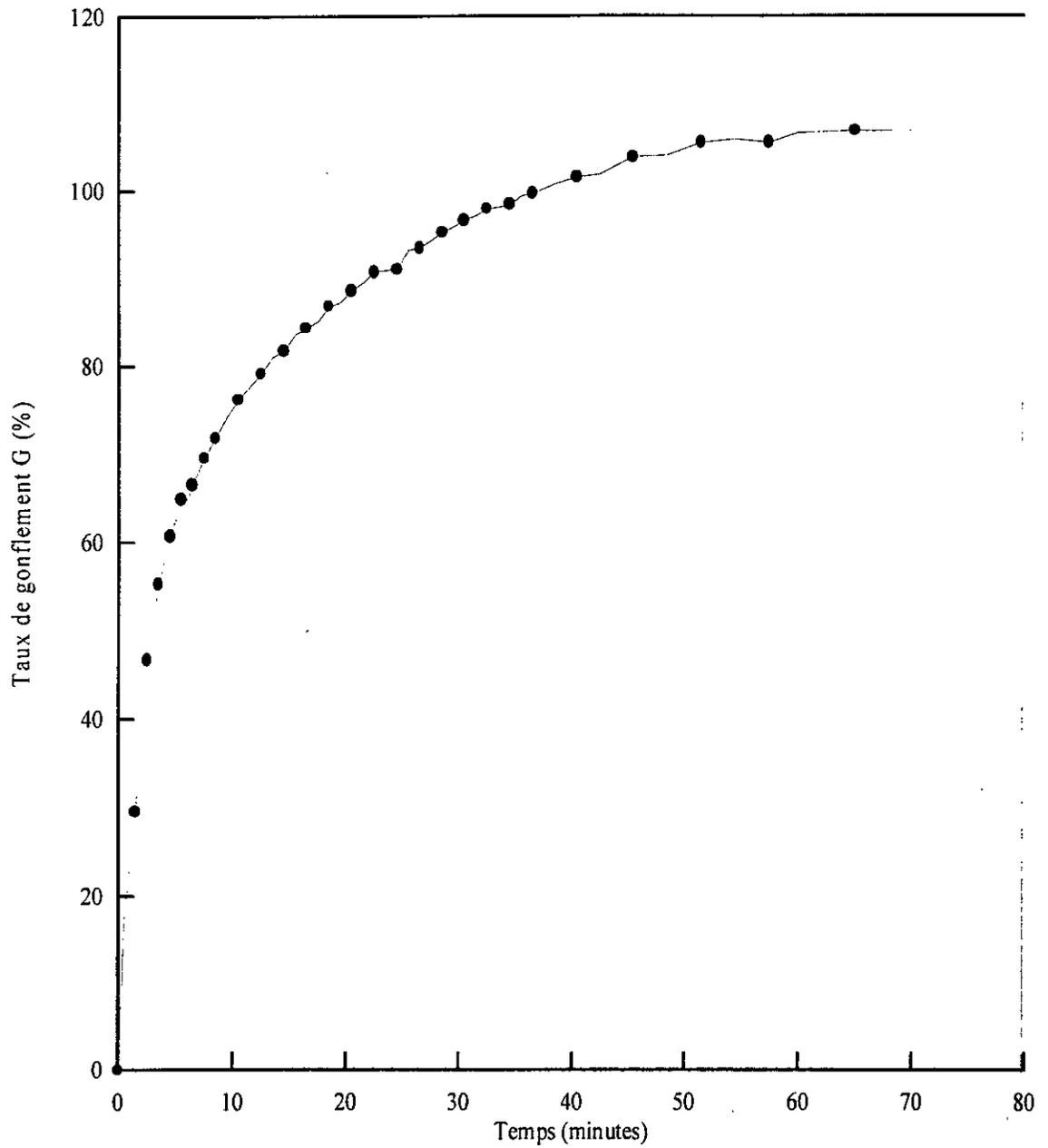
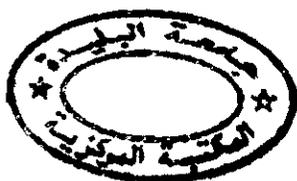
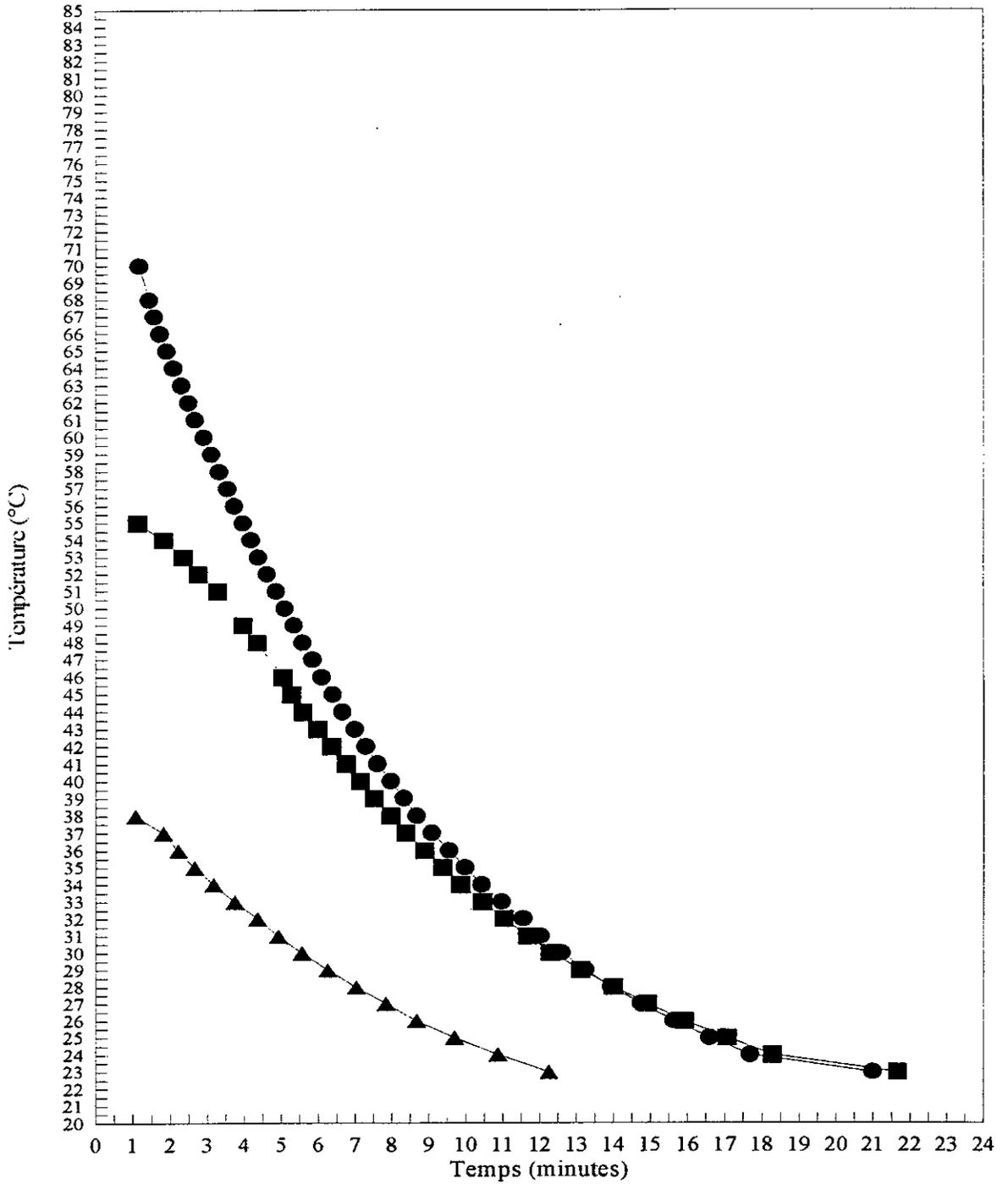


Figure III.1 : Courbe de gonflement du PDMS par le styrène.





**Figure III.2 :** La décroissance de la température d'un échantillon de PDMS (12 g), après irradiation sous micro-ondes avec une puissance nominale de 300 Watts, en fonction du temps.

Légende :

- ▲ : 5 minutes d'irradiation
- : 10 minutes d'irradiation
- : 15 minutes d'irradiation

**Tableau III.1 :** Optimisation du temps d'irradiation pour la puissance utilisée 300 Watts par extrapolation linéaire des courbes de la figure III.2.

| Puissance (Watts) | Durée d'irradiation (minutes) | Température atteinte(°C) |
|-------------------|-------------------------------|--------------------------|
| 300               | 5                             | 40,0                     |
| 300               | 10                            | 59,0                     |
| 300               | 15                            | 74,5                     |

**Tableau III.2 :** La teneur de PS restante après irradiation, dans les différents échantillons.

| Echantillon | Nature  | Taux de gonflement (masse-%) | Teneur de PS restante Moyenne (masse-%) |
|-------------|---------|------------------------------|---|
| I           | PDMS    | 0,00                         | /                                       |
| II          | PDMS/PS | 25,00                        | 8,35                                    |
| III         | PDMS/PS | 50,00                        | 10,87                                   |
| IV          | PDMS/PS | 75,00                        | 12,42                                   |
| V           | PDMS/PS | 100,00                       | 14,15                                   |
| VI          | PS      | /                            | /                                       |

Selon les résultats obtenus, nous avons constaté que pour une puissance d'irradiation de 300 Watts et une durée de réaction de 15 minutes, la polymérisation du styrène dans le réseau est devenue alors possible.

Il est à noter que selon un test que nous avons effectué préalablement sur la polymérisation du styrène seul par rayonnement micro-ondes en présence de l'AIBN et dans les mêmes conditions, s'est avéré sans succès. Cela est dû à la polarité du styrène, car ce produit est pratiquement apolaire contrairement au PDMS qui possède un moment dipolaire non négligeable. Il est important de noter alors, que la polymérisation du styrène dans le réseau PDMS/PS est due principalement à l'énergie que fournit le PDMS sous l'effet des micro-ondes. Cette polymérisation semble être essentiellement ou purement thermique.

Pour en venir à la polarité de nos réactifs de base (styrène et PDMS) et afin de fixer les idées, l'inventaire des entités chimiques les plus polaires et susceptibles de relaxer à la fréquence 2,45 GHz, se résume aux groupements C-H qui sont les plus nombreux.

La fréquence 2,45 GHz, avec une puissance nominale de 300 Watts, est capable de faire osciller les dipôles mentionnés, les bouts de chaînes, ainsi que les groupements -Si-O-Si- du PDMS qui font la chaîne par des liaisons covalentes simples, qui restreignent le nombre de leurs degrés de liberté.

La mise en évidence de la présence du polystyrène dans le réseau comme produit de la réaction a été réalisé par deux tests préliminaires :

- 1- Par contrôle de la masse du film avant et après réaction. Nous tenons à préciser ici que le film obtenu après la réaction a été bien séché sous vide jusqu'à poids constant.
- 2- Par observation de l'aspect du film avant et après la réaction, notons que le film PDMS ou du PS est transparent à l'origine, leur mélange donne un produit opaque caractérisant le caractère connu incompatible de ces deux polymères [33, 34].

D'autres résultats sont obtenus avec d'autres échantillons élaborés de la même manière et à des taux de gonflement différents sont illustrés dans le **tableau III.2**.

## II. CARACTERISATION :

### II/1. Analyse enthalpique différentielle (DSC) :

L'emploi de la technique d'analyse enthalpique différentielle dans ce travail a pour objectif de caractériser les propriétés thermiques des produits des réactions, caractérisation obtenue sur la base des températures de transition vitreuse.

En plus des deux tests préliminaires cités précédemment (partie élaboration), elle nous a permis d'une part de mettre en évidence la présence des deux homopolymères en question (présence de deux températures de transition vitreuse propres aux deux polymères du réseau PDMS/PS), et d'autre part, connaître le comportement physique d'un des deux polymères vis à vis de l'autre à travers le phénomène de compatibilité.

Etant donné que le polydiméthylsiloxane et le polystyrène dans leurs états purs présentent respectivement des températures de transition vitreuse à  $-125\text{ °C}$  et  $+100\text{ °C}$  [16], les thermogrammes obtenus dans cette étude présentent un  $T_G = 86\text{ °C}$  caractérisant le polystyrène, valeur inférieure à la valeur retrouvée dans la littérature [35, 36].

Le polydiméthylsiloxane présente un  $T_G$  sur le thermogramme obtenu de  $-123\text{ °C}$  (fig. III.3), cette valeur concorde bien avec celle trouvée dans la littérature [37].

Selon les thermogrammes (figs. III.4-III.10) et le tableau récapitulatif (tab. III.3) obtenus, l'apparition de deux températures de transition vitreuse propres aux deux homopolymères PDMS et PS (échantillons III) montre nettement la présence de ces deux polymères qui sont totalement incompatibles. En revanche les thermogrammes des trois échantillons II (figs. III.4, III.5), IV (fig. III.8) et V (figs. III.9, III.10) indiquent la présence de deux températures de transition vitreuse, la première a comme valeur  $-104\text{ °C}$  (échantillons II),  $-106\text{ °C}$  (échantillon IV) et  $-98\text{ °C}$  (échantillon V) légèrement décalés vers les températures supérieures par rapport à celles du PDMS caractérisant une compatibilité partielle du PDMS avec le PS malgré l'apparition sur le thermogramme de la seconde température  $T_g$  située à  $97\text{ °C}$  (échantillon IV) et  $91\text{ °C}$  (échantillon V) propre au PS.

Cette différence semble être à l'origine d'une hétérogénéité du réseau qui, peut présenter des zones très riches en PS d'où l'apparition du  $T_g$  qui caractérise l'excès de ce polymère et des zones riches en PDMS, d'où le décalage du  $T_g$  du PDMS.

**Tableau III.3** : Tableau récapitulatif des résultats d'analyse enthalpique différentielle.

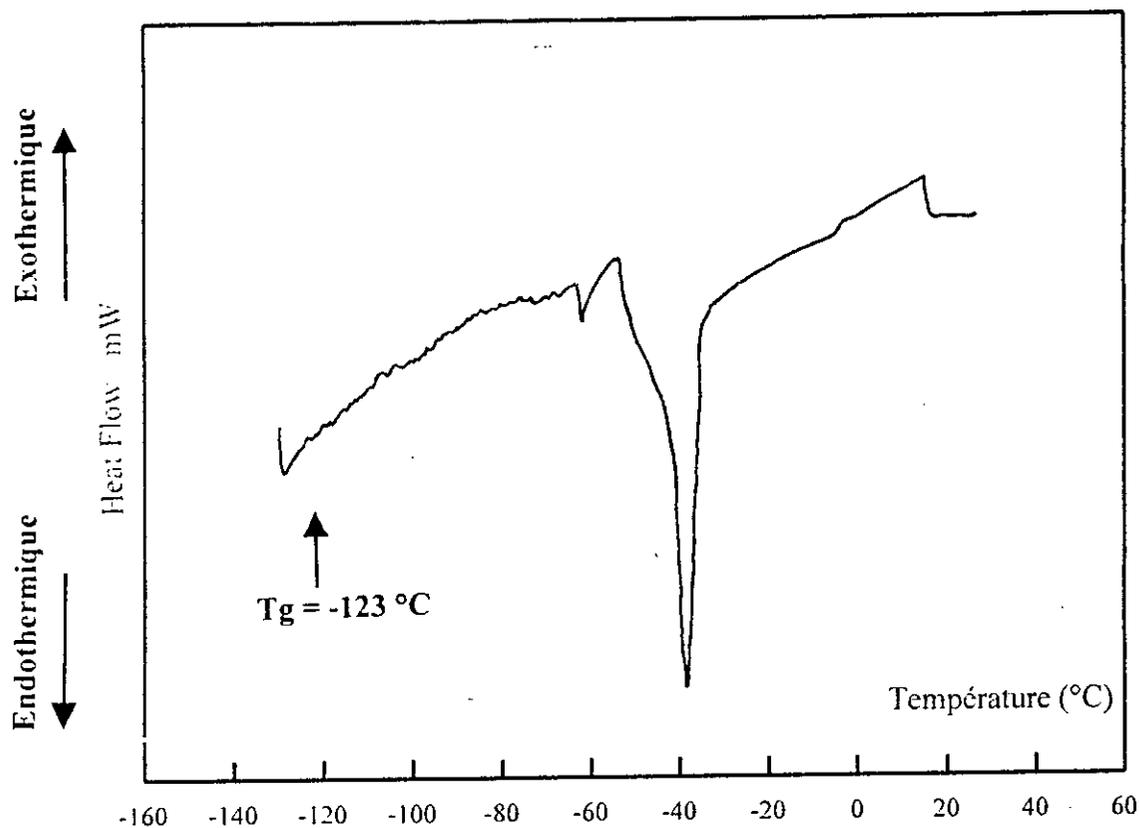
| Echantillon | $T_{g1}(^{\circ}\text{C})$ | $T_f(^{\circ}\text{C})$ | $\Delta H_f(\text{J/g})$ | $T_{g2}(^{\circ}\text{C})$ |
|-------------|----------------------------|-------------------------|--------------------------|----------------------------|
| I           | -123 <sub>c</sub>          | -42 <sub>c</sub>        | 36,8                     | -                          |
| II          | -104 <sub>b</sub>          | -44 <sub>b</sub>        | 25,5                     | n.d.                       |
| III         | -121 <sub>c</sub>          | -42 <sub>b</sub>        | 20,7                     | n.d.                       |
| IV          | -106 <sub>b</sub>          | -43 <sub>b</sub>        | 24,7 <sub>b</sub>        | 97 <sub>b</sub>            |
| V           | -98 <sub>b</sub>           | -44 <sub>b</sub>        | 23,6 <sub>b</sub>        | 91 <sub>a</sub>            |
| VI          | -                          | -                       | -                        | 86 <sub>a</sub>            |

a) analyse réalisée à 10°C/min.

c) analyse réalisée à 0,5 °C/min

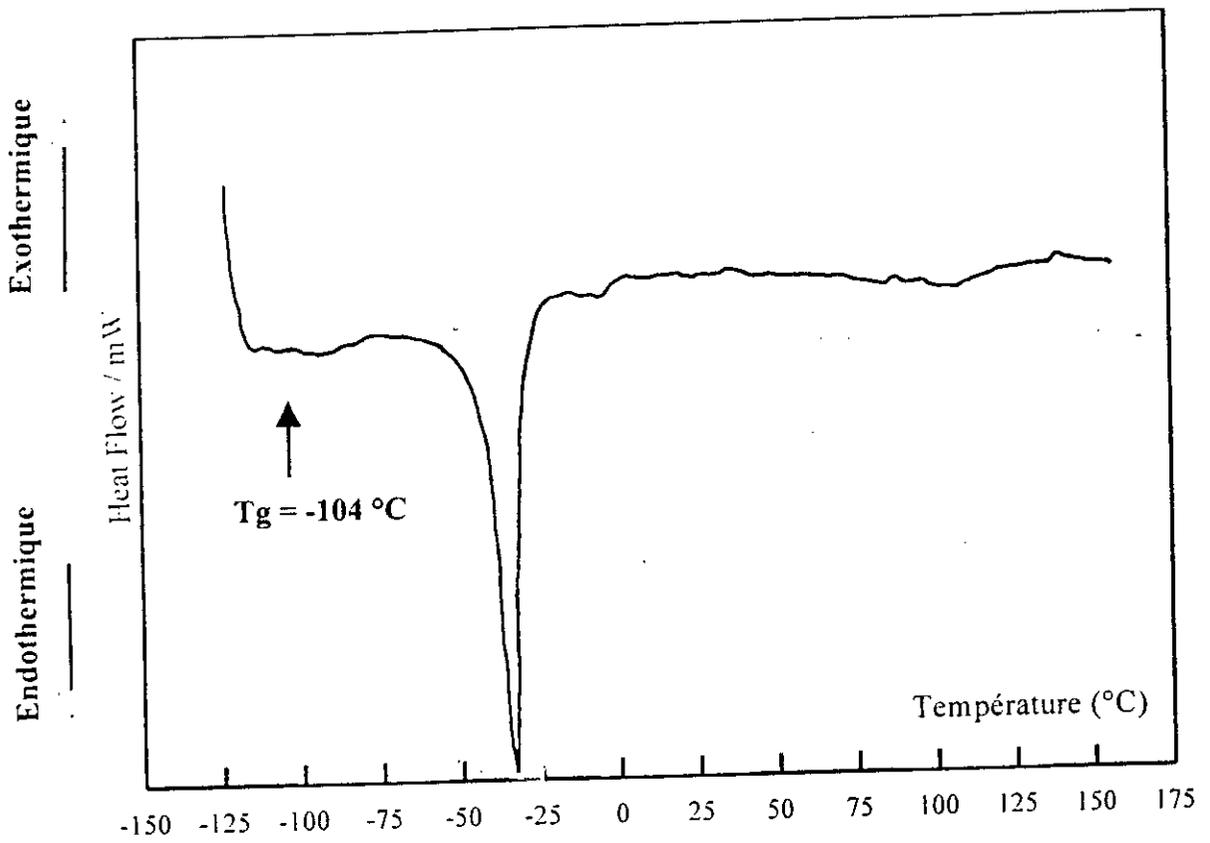
b) analyse réalisée à 5 °C/min.

d) n.d : non déterminée.



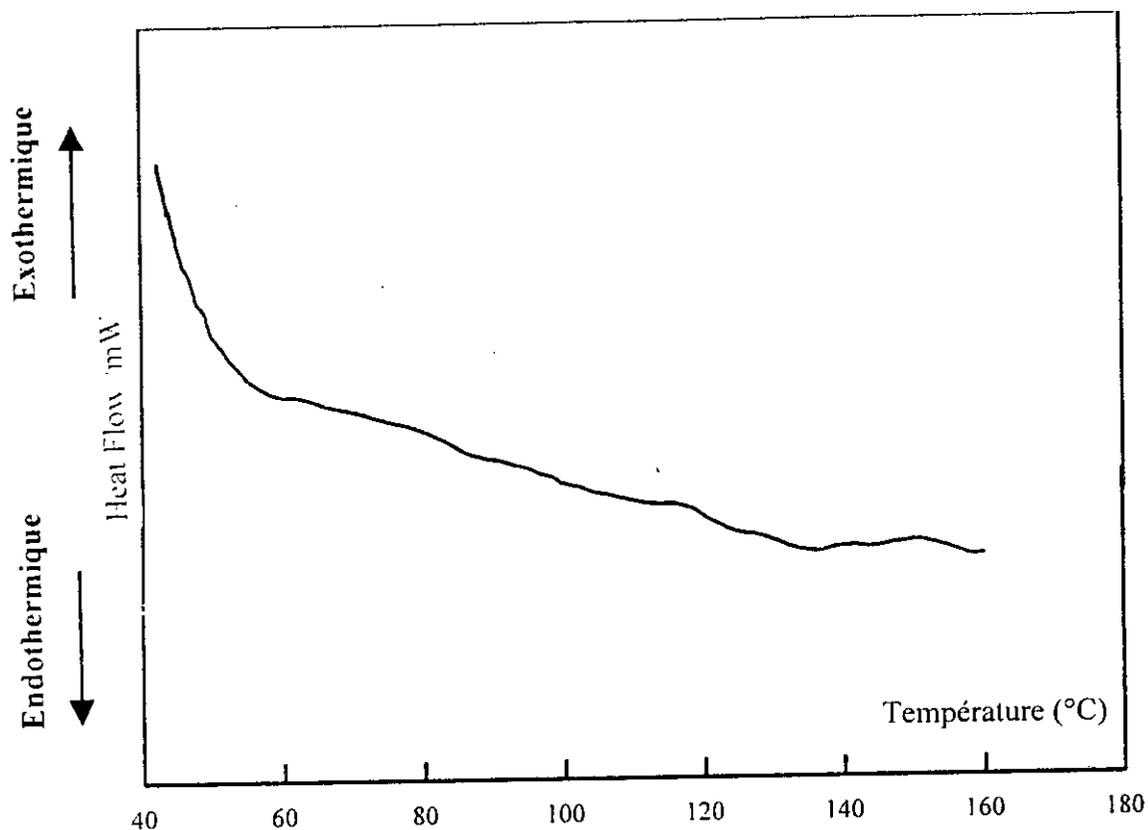
*Figure III.3 : Thermogramme de DSC de l'échantillon I (PDMS) obtenu dans les conditions suivantes :*

- vitesse de chauffe :  $0,5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$
- masse de l'échantillon :  $95,6\text{ mg}$ .



**Figure III.4 :** Thermogramme de DSC de l'échantillon II (PDMS/PS) obtenu dans les conditions suivantes :

- vitesse de chauffe : 5 °C/min
- masse de l'échantillon : 76,6 mg.



*Figure III.5 : Thermogramme de DSC de l'échantillon II (PDMS/PS) obtenu dans les conditions suivantes :*

- vitesse de chauffe : 0,5 °C/min
- masse de l'échantillon : 95,6 mg.

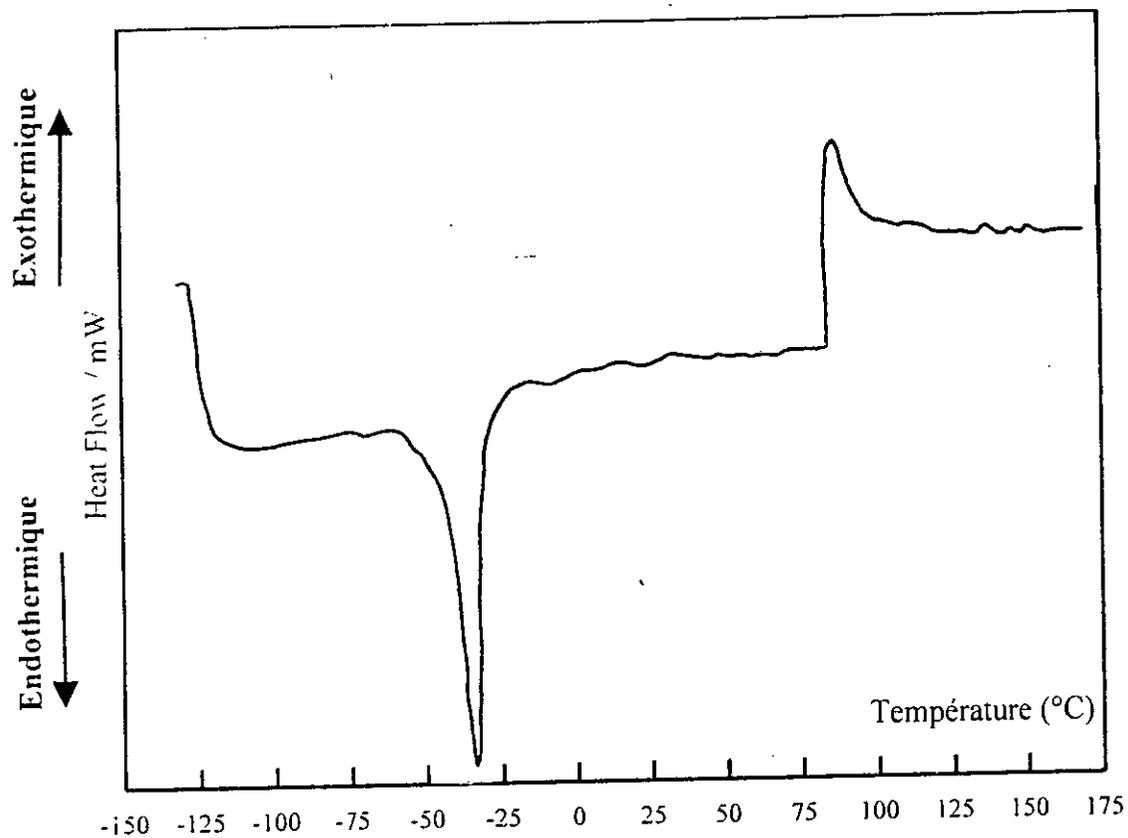


Figure III.6 : Thermogramme de DSC de l'échantillon III (PDMS/PS) obtenu dans les conditions suivantes :

- vitesse de chauffe : 0,5 °C/min
- masse de l'échantillon : 93,5 mg.

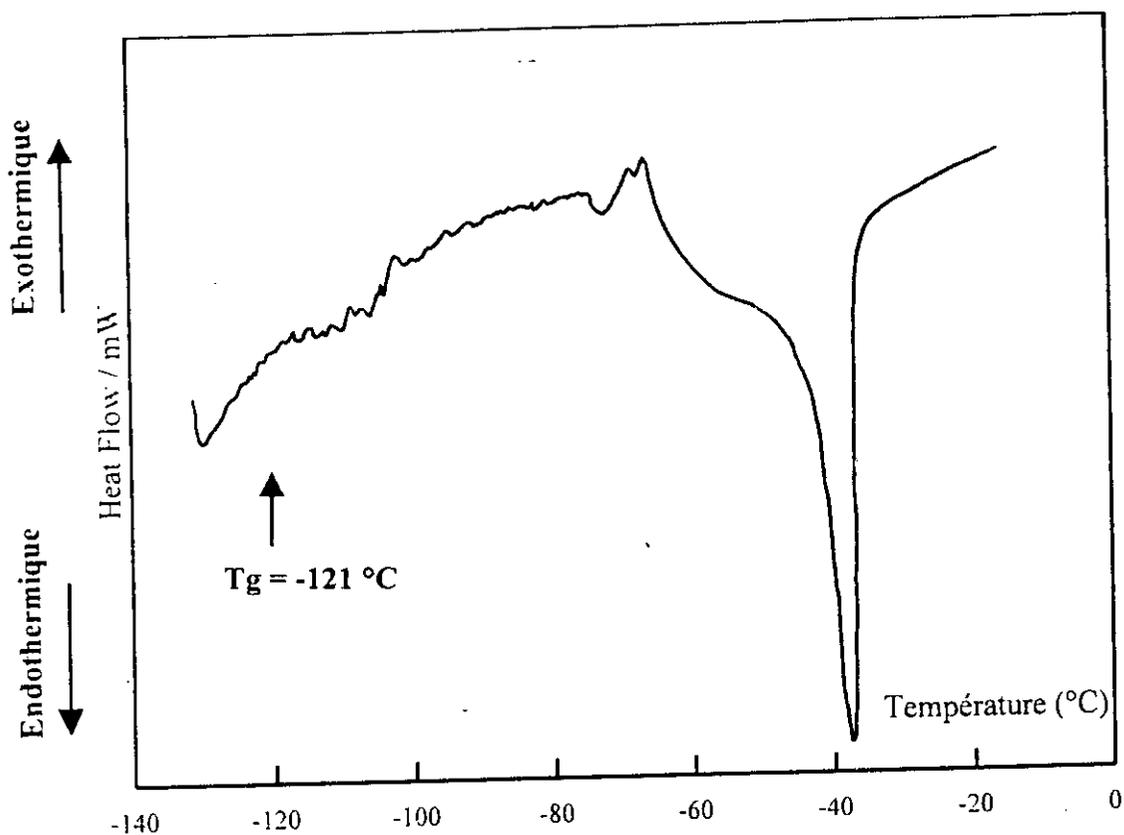
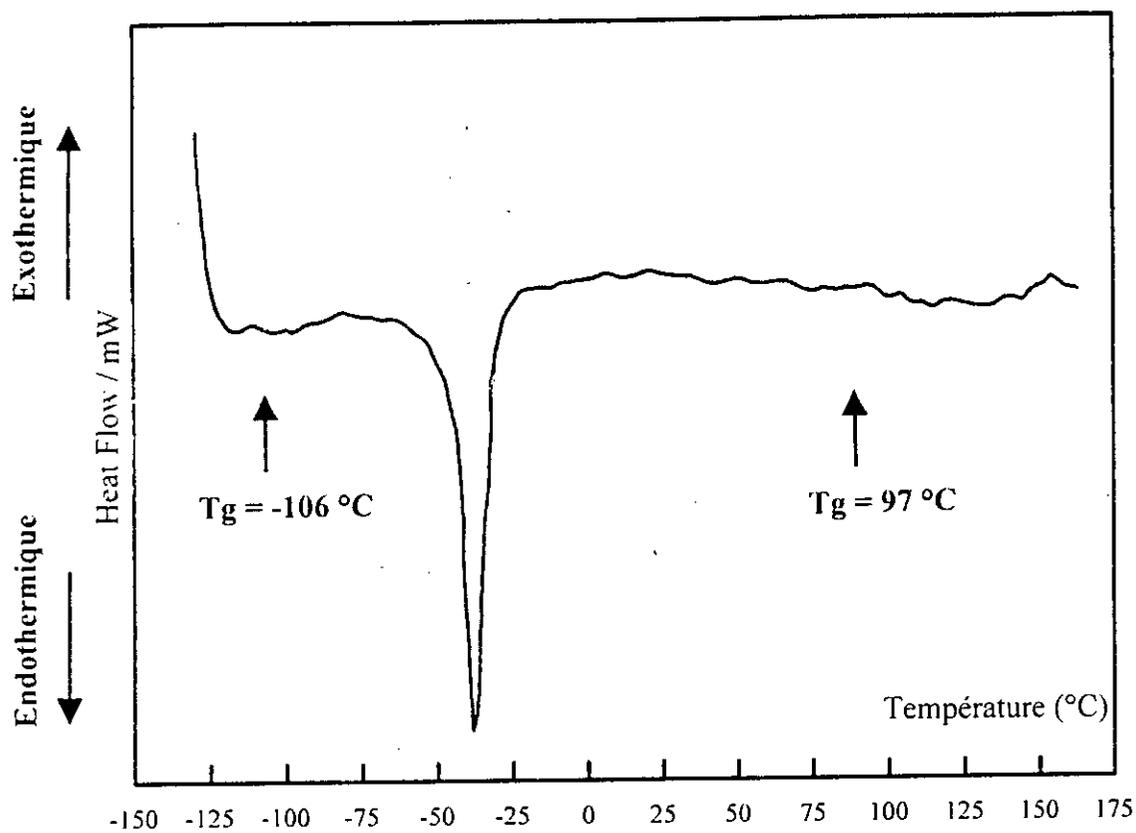


Figure III.7 : Thermogramme de DSC de l'échantillon III (PDMS/PS) obtenu dans les conditions suivantes :

- vitesse de chauffe : 5 °C/min
- masse de l'échantillon : 93,5 mg.



**Figure III.8 :** Thermogramme de DSC de l'échantillon IV ( PDMS/PS ) obtenu dans les conditions suivantes :

- vitesse de chauffe : 5 °C/min
- masse de l'échantillon : 87,5 mg.

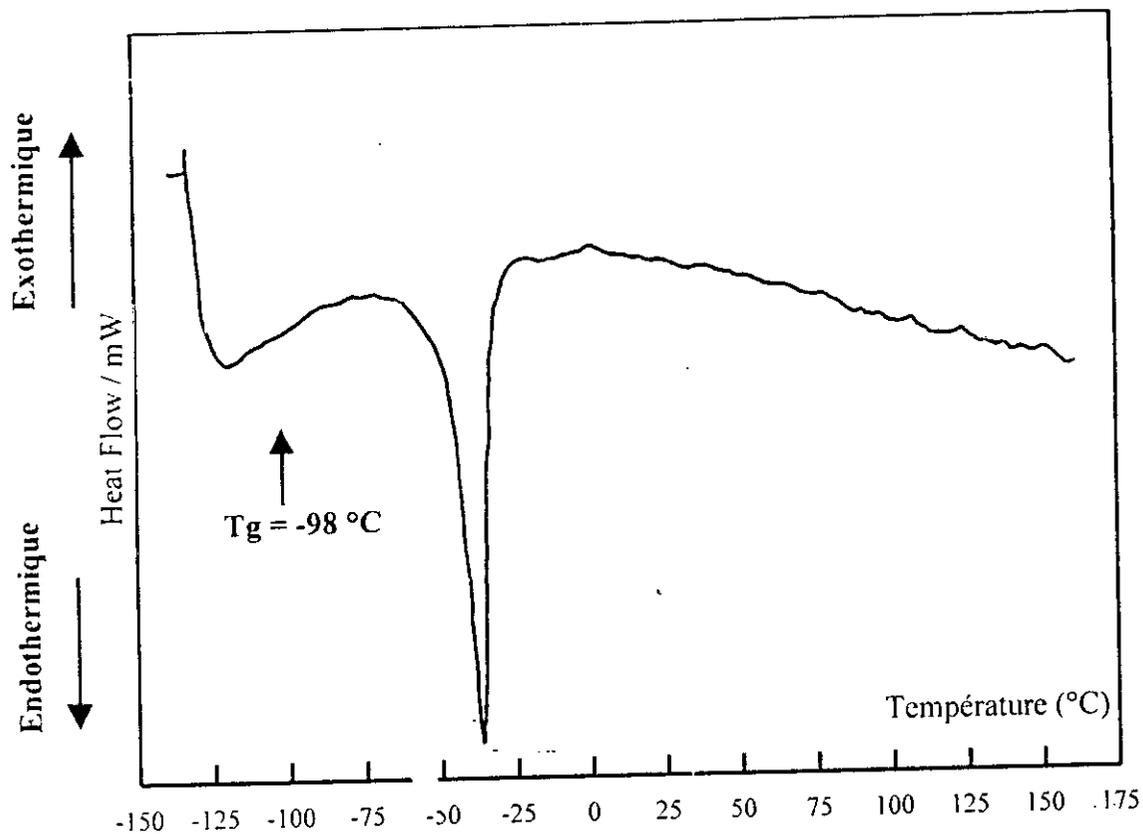


Figure III.9 : Thermogramme de DSC de l'échantillon V ( PDMS/PS ) obtenu dans les conditions suivantes :

- vitesse de chauffe : 5 °C/min
- masse de l'échantillon : 79,2 mg.

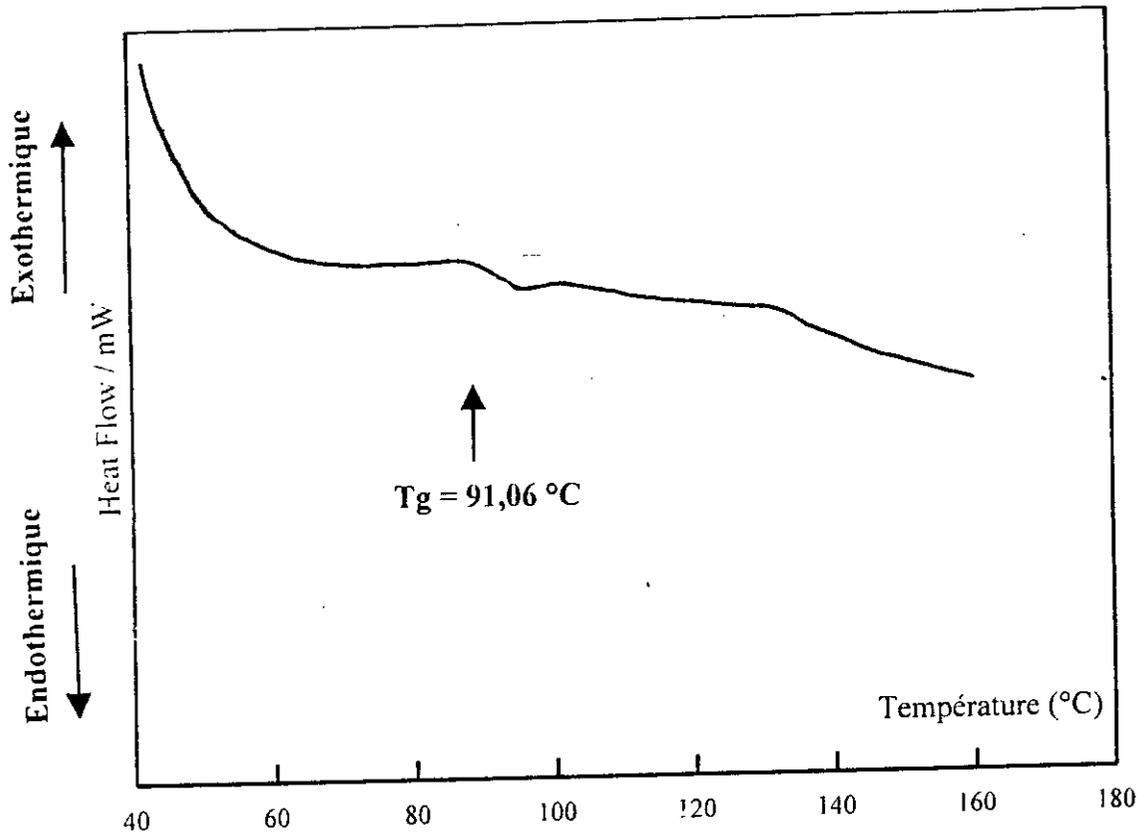


Figure III.10 : Thermogramme de DSC de l'échantillon V (PDMS/PS) obtenu dans les conditions suivantes :

- vitesse de chauffe : 5 °C/min
- masse de l'échantillon : 79,2 mg.

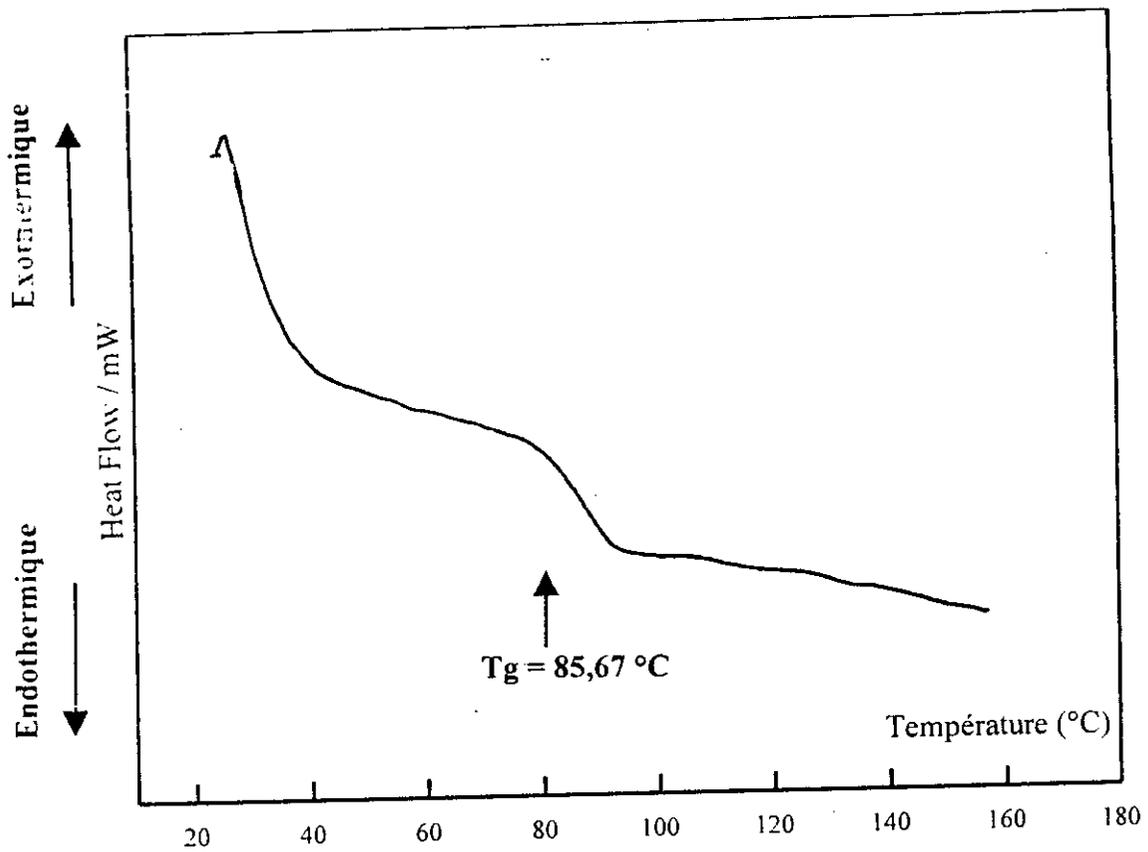


Figure III.11 : Thermogramme de DSC de l'échantillon VI (PS) obtenu dans les conditions suivantes :

- vitesse de chauffe : 10 °C/min
- masse de l'échantillon : 44,1 mg.

**II/2. Analyse des propriétés diélectriques :**

Nous avons déterminé les parties réelles  $\epsilon_r'$  et imaginaires  $\epsilon_r''$  de la permittivité diélectrique  $\epsilon_r$  des échantillons (I-VI), selon les équations mentionnées dans la partie théorique (équations 45, 46 ; pages 36, 37). Le tableau III.3 regroupe les résultats obtenus, tandis que la figure III.12, représente les courbes d'absorption de la cavité dans les différents cas de mesure, cavité vide (courbe 0), et avec échantillons (courbes I-IV).

Ces résultats montrent clairement, la présence du PS incorporé dans le PDMS, à partir du déplacement progressive des sommets des courbes de celle propre au PS vers celle du PDMS, ce qui confirme les résultats déjà obtenus et mentionnés dans l'étude d'analyse enthalpique différentielle.

L'introduction du PS dans le film de PDMS, a diminué le pouvoir électrostatique de ce dernier suivant la quantité de PS incorporée dans le réseau, ceci est l'objectif même de cette étude. Dans cette partie, nous avons limité nos travaux à la détermination de la permittivité diélectrique de chaque échantillon synthétisé, à une fréquence et une température déterminées ( $F_1$ , 26 °C). Car, une étude diélectrique complète, dans le but d'aboutir au tracé du diagramme d'Argand, à des températures différentes [19], aurait nécessité que nous disposions de l'équipement adéquat, destiné à ce genre d'étude.

**Tableau III.4 : Résultats diélectriques des différents échantillons.**

| Echantillon | Nature  | F1(MHz)  | $\Delta f$ (MHz) | $\epsilon_r'$ | $\epsilon_r'' \times 10^{-3}$ |
|-------------|---------|----------|------------------|---------------|-------------------------------|
| I           | PDMS    | 9183,713 | 93,730           | 1,190         | 0,754                         |
| II          | PDMS/PS | 9189,892 | 87,551           | 1,178         | 0,752                         |
| III         | PDMS/PS | 9196,071 | 81,372           | 1,165         | 0,746                         |
| IV          | PDMS/PS | 9207,398 | 70,045           | 1,142         | 0,738                         |
| V           | PDMS/PS | 9215,642 | 61,801           | 1,125         | 0,732                         |
| VI          | PS      | 9222,231 | 55,212           | 1,112         | 0,524                         |

### II/3. Analyse des propriétés mécaniques :

L'analyse des propriétés mécaniques a été limitée à un test d'élasticité des réseaux interpénétrés et ses comparaisons avec celui du **PDMS**. Il est à noter que le **PS** est un matériau rigide, dur et cassant.

Pour y parvenir, nous nous sommes intéressés à la courbe contrainte-élongation des échantillons **I, II, III, IV** et **V** (fig. III.13).

Le polydiméthylsiloxane qui est un matériau très élastique présente une courbe le décrivant parfaitement (**courbe I**), son élongation maximale est alors 47% de sa longueur initiale, son point de rupture est vers 25 Newtons. Par contre, les réseaux interpénétrés **PDMS/PS** (**échantillons II, III, IV, V**) montrent des élongations inférieures par rapport à l'échantillon **I**, qui sont respectivement 40, 39, 36 et 34 % de leur longueur initiale, en appliquant des contraintes légèrement supérieures à 25 Newtons.

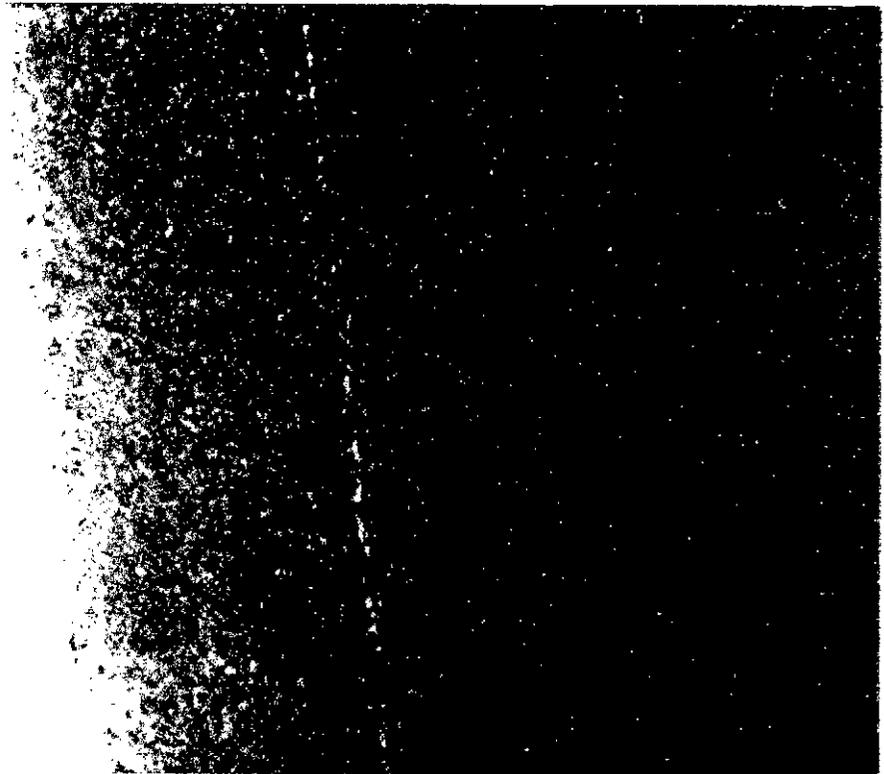
On constate d'après ces courbes, que, la teneur de **PS** incorporée, influe sur les propriétés mécaniques du réseau élaboré.

L'introduction du **PS** dans le réseau diminue légèrement son élasticité, ce qui est très souhaitable et considéré un des principaux objectifs de cette étude, car la grande élasticité du **PDMS** est la contrainte principale de l'élaboration de films ultraminces confectionnés en ce matériau.

Il est certain que les mauvaises propriétés mécaniques du **PDMS** ont été améliorées, en le transformant en réseau interpénétré dans ces compositions.

Nous avons observé pour tous les réseaux élaborés, que leurs bords sont restés transparents, indiquant une faible présence de **PS** dans ces régions, due au phénomène d'évaporation du styrène pendant l'irradiation. Ceci confirme le profil du chauffage micro-ondes, qui est un chauffage de volume (**annexe A**). La **figure III.14** prise par microscopie optique, au laboratoire de microscopie à l'institut de chimie industrielle, montre la variation progressive de la concentration de **PS**, depuis le bord jusqu'au cœur de l'échantillon. Cet aspect est indiqué par une variation progressive de la teinte de l'échantillon (du plus clair au plus sombre) depuis le bord extérieur. Il est à noter ici, que l'irradiation d'un échantillon de **PDMS** seul, dans les mêmes conditions adoptées dans cette étude, n'influe pas sur l'aspect transparent de ce dernier.

Comme il a été indiqué, en analyse par **DSC** les zones claires moins concentrées en **PS** caractérisent une compatibilité du **PDMS** et du **PS**, par contre les zones sombres opaques, montrent leur incompatibilité.



Vers le cœur de l'échantillon →

*Figure III.14 : Vue par microscopie optique du bord de l'échantillon V  
(agrandissement = 650 ×).*

# Conclusion

## CONCLUSION :

Les travaux de recherche, que nous avons mené avaient pour objectif, l'élaboration de matériaux polymères à réseaux interpénétrés du type PDMS/PS par la technique des micro-ondes, puis leur caractérisation aux moyens de l'analyse enthalpique différentielle, la mesure des paramètres diélectriques et l'estimation de l'élasticité de ces paramètres.

Nous envisageons notamment de tester dans d'autres travaux dans le laboratoire, ces matériaux en vue de leur utilisation comme membranes ultraminesces dans la technique de séparation des composés organiques des mélanges par pervaporation.

A cet effet, nous avons dans un premier temps testé la faisabilité de la polymérisation du styrène (monomère peu polaire) par irradiation sous micro-ondes, le résultat s'est avéré sans succès. Nous avons ensuite procédé à la polymérisation de ce monomère incorporé dans un film de PDMS (polymère polaire), l'énergie dégagée sous l'effet des micro-ondes par ce dernier était alors suffisante pour aboutir à un réseau polymère interpénétré formé de PDMS et de PS pendant une durée minimale de 15 minutes, sous une puissance d'irradiation de 300 Watts.

La mise en évidence de la présence du polystyrène avec le polydiméthylsiloxane dans le réseau a été réalisé par deux tests préliminaires :

- la différence de masse du film de PDMS avant et après polymérisation est du polystyrène incorporé dans le réseau.
- L'aspect du film après l'opération (un mélange de deux polymère incompatible forment un film opaque).

En effet ces constatations ont été confirmées par les différentes techniques que nous avons employées. Or l'analyse enthalpique différentielle montre à travers les thermogrammes obtenus, la présence de ces deux polymères dans le réseau par l'apparition de leurs propres températures de transition vitreuse.

L'échantillon III constitue un mélange de deux polymères totalement incompatibles dans cette proportion, alors que les tracés des trois autres échantillons II, IV et V indiquent par l'apparition des deux  $T_g$  qui sont légèrement décalées, une compatibilité partielle du PDMS avec le PS dans ces compositions.

L'analyse des propriétés diélectriques montre à travers les courbes d'absorption de la cavité, comme par l'analyse précédente, la présence du polystyrène dans le réseau par le décalage du sommet de la courbe produit à cause du PS, il se déplace de celui du PDMS vers celui du PS en fonction de la concentration de ce dernier dans le réseau. En plus l'incorporation du PS dans le réseau a diminuée le pouvoir électrostatique du film d'origine.

---

Le test comparatif d'élasticité du PDMS par celui du réseau PDMS/PS, indique une diminution de l'élongation de ce dernier. Ces considérations répondent très exactement à nos préoccupations car un film en PDMS moins élastique résiste mieux aux contractions mécanique dues aux phénomènes électrostatiques. La confection de membranes ultraminces est alors devenue possible grâce à l'introduction dans le film d'origine (PDMS) une quantité appropriée de polystyrène. Il est à noter que la charge de ce dernier matériau n'altère pas les propriétés de séparation de la membrane.

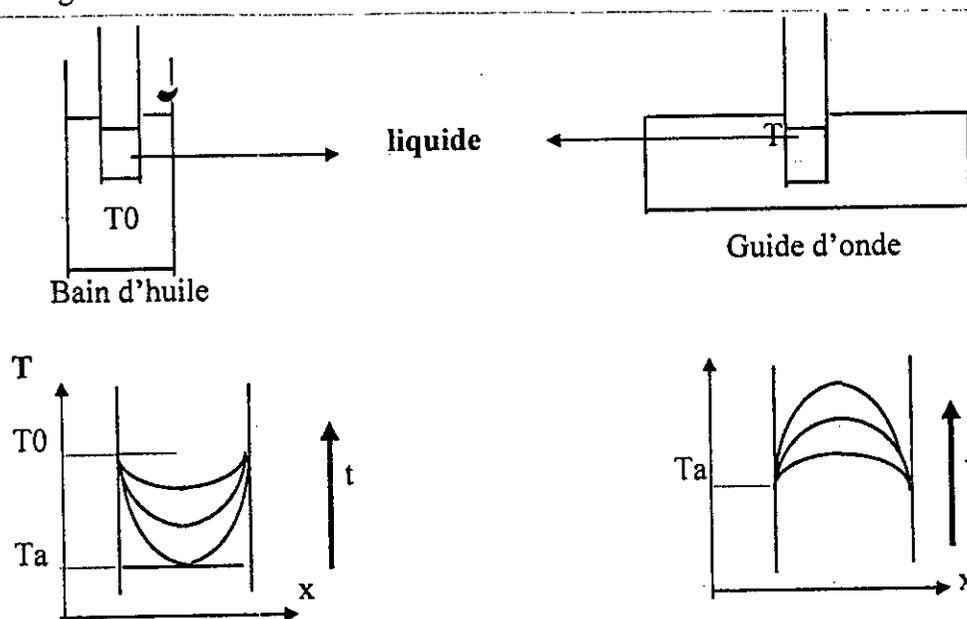
# Annexes

## ANNEXE A

## COMPARAISON ENTRE LE CHAUFFAGE MICRO-ONDES ET LE CHAUFFAGE CLASSIQUE :

L'intérêt que présente le chauffage micro-onde d'un matériau dipolaire est que la répartition de l'énergie thermique dans la masse est homogène [11], à la différence de ce que l'on observe dans le cas du chauffage thermique classique conduit en étuve par exemple.

Comparons le chauffage d'un liquide contenu dans une éprouvette, cette éprouvette étant soit plongée dans un bain d'huile, soit introduite dans un guide d'onde. Les profils thermiques, obtenus pendant le déroulement des deux procédés de chauffage, sont donnés sur la figure ci-dessous.



On observe dans les deux cas de figure :

|   |   |
|---|---|
| Le bain d'huile chauffe le liquide<br>$T$ est plus importante sur les cotés.  | Le liquide chauffe l'air environnant par I.R.,<br>$T$ est donc plus faible sur les cotés. |
| $T$ tend vers un équilibre thermique<br>$T$ est plus importante sur les cotés | Le liquide chauffe l'air environnant par I.R.,<br>$T$ est donc plus faible sur les cotés. |
| $T$ tend vers un équilibre thermique<br>Uniforme $T_0$ .                      | $T$ est non-uniforme à l'équilibre thermique  |
| La cinétique est lente et ne dépend<br>pas de $T_0$                           | La cinétique est très rapide et dépend de la<br>puissance                                 |

Les caractéristiques du chauffage micro-ondes ne se résument pas uniquement à ces quelques remarques. On trouvera ci-dessous, quelques caractéristiques des phénomènes découlant d'un apport d'énergie micro-ondes, avec leurs avantages et inconvénients.

#### **$\alpha$ /. Hétérogénéité du chauffage :**

Avec les micro-ondes seules, le chauffage obtenu ne peut être homogène. Le milieu de propagation étant d'une part limité d'autre part hétérogène.

#### **$\beta$ /. Rapidité et souplesse du chauffage micro-ondes :**

Le chauffage micro-ondes est rapide puisque les couches internes captent directement l'énergie. De plus, comme l'énergie micro-ondes est disponible immédiatement, il n'existe pas un intervalle de temps mort comme celui exigé en thermique traditionnelle pour la montée en température. Cette rapidité contribue à une grande flexibilité et autorise l'automatisation des procédés. Par contre elle est une des sources de l'hétérogénéité thermique obtenue.

Dans la littérature, on peut trouver beaucoup de travaux concernant la rapidité du chauffage micro-ondes comparé au chauffage traditionnel, nous donnons un exemple : pour atteindre la température de 80°C, un bol de 100 ml de lait a besoin de 1200 secondes de chauffage au bain-marie et de seulement 50 secondes dans un four micro-onde.[5]

## ANNEXE B

**1/. Introduction :**

Le programme dont le listing est présenté ci-dessous permet de calculer les valeurs des permittivités diélectriques  $\epsilon_r'$  et  $\epsilon_r''$ . ( voir la partie 3 du chapitre 1 concernant les techniques d'analyses).

**2/. Listing du programme :**

```

program BESSEL(input,output);
    {$N+}
uses
    {$IFDEF DPMI}

    Crt,Dos;
    {$ELSE}

dos,crt,graph;
    {$ENDIF}

var
    Re, Rc, h, L, F0, df, F01, F02, F1, F11, F12, Q0, QP, dfp :: real;
    G020, xo, J1, A, R : real;
    epsilon1, epsilon2 : real;

FUNCTION sign(x1: real): real;
    BEGIN
    IF x1 >= 0.0 THEN sign := 1.0
    ELSE sign := -1.0;
END;

FUNCTION bessj0(x1: real): real;
    VAR
    ax,xx,z: real; y,ans,ans1,ans2: double;

```

```
BEGIN
```

```
IF (abs(x1) < 8.0) THEN BEGIN
```

```
  y := sqr(x1);
```

```
  ans1 := 57568490574.0+y*(-13362590354.0+y*(651619640.7
    +y*(-11214424.18+y*(77392.33017+y*(-184.9052456))));
```

```
  ans2 := 57568490411.0+y*(1029532985.0+y*(9494680.718
    +y*(59272.64853+y*(267.8532712+y*1.0))));
```

```
  bessj0 :=ans1/ans2; END
```

```
ELSE BEGIN
```

```
  ax := abs(x1); z := 8.0/ax; y := sqr(z); xx := ax-0.785398164;
```

```
  ans1 := 1.0+y*(-0.1098628627e-2+y*(0.2734510407e-4
    +y*(-0.2073370639e-5+y*0.2093887211e-6));
```

```
  ans2 := -0.1562499995e-1+y*(0.1430488765e-3
    +y*(-0.6911147651e-5+y*(0.7621095161e-6
    -y*0.934945152e-7));
```

```
  ans := sqrt(0.636619772/ax)*(cos(xx)*ans1-z*sin(xx)*ans2);
```

```
  bessj0 :=ans; END;
```

```
END;
```

```
FUNCTION bessj1(x1: real): real;
```

```
  VAR
```

```
  ax,xx,z: real; y,ans,ans1,ans2: double;
```

```
BEGIN
```

```
IF (abs(x1) < 8.0) THEN BEGIN
```

```
  y := sqr(x1);
```

```
  ans1 := x1*(72362614232.0+y*(-7895059235.0+y*(242396853.1
    +y*(-2972611.439+y*(15704.48260+y*(-30.16036606))));
```

```
  ans2 := 144725228442.0+y*(2300535178.0+y*(18583304.74
    +y*(99447.43394+y*(376.9991397+y*1.0))));
```

```
  bessj1 :=ans1/ans2; END
```

```
ELSE BEGIN
```

```
  ax := abs(x1); z := 8.0/ax; y := sqr(z); xx := ax-2.356194491;
```

```
  ans1 := 1.0+y*(0.183105e-2+y*(-0.3516396496e-4
    +y*(0.2457520174e-5+y*(-0.240337019e-6))));
```

```

ans2 := 0.04687499995+y*(-0.2002690873e-3
+y*(0.8449199096e-5+y*(-0.88228987e-6+y*0.105787412e-6)));
ans := sqrt(0.636619772/ax)*(cos(xx)*ans1
-z*sin(xx)*ans2)*sign(x1);
bessj1 :=ans; END;

```

END;

PROCEDURE CALCULERG020;

Begin

```

Xo:=5.520;
J1:=sqr(bessj1(Xo));
A:=sqr(bessj0(Xo*R))+sqr(bessj1(Xo*R));
G020:=(J1/A);

```

end;

begin {début du programme principal}

CLRSCR;

CALCULERG020;

```

write('introduire le rayon de l"échantillon Re = '); read(Re);
write('introduire l"épaisseur de l"échantillon h = '); read(h);

```

```

write('introduire le rayon de la cavité Rc = '); read(Rc);
write('introduire la longueur de la cavité L = '); read(L);
write('introduire la fréquence de résonance de la cavité à vide F0 = ');read(f0);
write('introduire F1= ');read(F1);

```

df :=F0-F1 ; {l'écart de fréquence entre les courbes de résonance avec et sans échantillon}

```
write('introduire F01 = ');read(F01);
write('introduire F02 = ');read(F02);
write('introduire F11 = ');read(F11);
write('introduire F12 = ');read(F12);
Q0:=(F01-F02)/F0;
QP:=(F11-F12)/F1;
dfp:=Q0-QP;

epsilon_r1:= 1+ ((2*L/h)*sqr(Rc/Re)*G020*df/F0);
epsilon_r2:= (L/h)*sqr(Rc/Re)*G020*dfp;

clrscr;

write('la valeur de epsilon_r1 = ', epsilon_r1); {la valeur de  $\epsilon_r$ }
write('la valeur de epsilon_r2 = ', epsilon_r2); {la valeur de  $\epsilon_r$ ''}

end. {Fin}
```

# Bibliographie

## **Bibliographie**

**[1] : Mohamed Medkour**

'Polymères, synthèse macromoléculaire' Tome 1, Ed. Office des publications universitaires (1982).

**[2] : Georges Champetier**

'Chimie macromoléculaire' Tome 1, Ed. Herman (1970).

**[3] : P. J. Flory**

'Principles of polymer chemistry', cornell university, Press (1953).

**[4] : C. Walling**

'Free Radicals in Solution', Wiley (1957).

**[5] : C. H. Bamford, W. G. Barb, A. D. Jenkins, P.F. Onyon**

'The Kinetics of Vinyl Polymerization by Radical Mechanisms', Butterworth (1958).

**[6] : J. C. Bevington**

'Radical Polymerization', Academic Press (1961).

**[7] : J.C. Maxwell**

'Treatise on Electricity and Magnetism', Clarendon Press, 2, 247 (1892)

**[8] : A. R. Von Hippel**

'Dielectric in Waves', John Wiley (1954).

**[9] : L. Thourel**

'Cours d'hyperfréquences', Ecole Nationale Supérieure de l'Aéronautique et de l'espace, France (1972).

---

**[10] : Nadir Beldjoudi**

Thèse de doctorat de l'université de Paul Sabatier, Toulouse, (1988).

**[11] : Michèle Audhuy-Peaudecerf**

'Cours : Thermique micro-ondes', institut national polytechnique, Toulouse, (1996).

**[12] : P. Debey**

'Polar Molecular', Dover Publication', New York, (1929).

**[13] : K. S. Cole, R. H. Cole**

J. Chem. Phys. 9, 341, (1941).

**[14] : D. W. Davidson, R. H. Cole**

J. Chem. Phys. 19, 1484, (1951).

**[15] : J. C. Dubois**

'Les polymères organiques utilisables à température élevées – Applications, durabilité, environnement', Technip (1983).

**[16] : J. L. Mc Naughton et C.T. Mortiner**

'Analyse enthalpique', traduit de l'anglais par G.Garrabe spécialité analyse thermique (1983).

**[17] : M.P. Divito, Gèrrard Garrabe (Perkin Elmer)**

'L'analyse thermique caoutchoucs et plastique', 270 (février 1983).

**[18] : Taïb Aouak**

Thèse de magister de l'université des sciences et de la technologie Houari Boumediene, (1988).

**[19] : François Legos**

Thèse de doctorat de l'institut national polytechnique de Toulouse, (1984).

**[20] : Mohamed Kabri**

Thèse de magister de l'institut des sciences exactes, université de Blida, (1998).

**[21] : M. Sucher**

'Handbook of microwave measurements', vol. II, 'Measurements of Q', 8, 417-Sucher  
Fox Ed. polytechnic Press (1963).

**[22] : R. A. Waldron**

'Perturbation theory of resonant cavities', Proc. IEE, 1070, 272-274, (1964).

**[23] : H. B. G.**

'On the theory of electromagnetic waves in resonant cavities', Philips res. Rep. 6,  
162-182.

**[24] : R. A. Waldron**

'Theory of electromagnetic waves', Van Nostrand Reinold, London, (1970).

**[25] : E. L. Ginzton**

'Microwave measurements', New York, Ed. Mc Graw-Hill (1957).

**[26] : H. Zaidi**

Thèse de magister, U.S.T.H.B., Alger, (1986).

**[27] : R. Djouhar**

Thèse de magister, Université de Blida, (1995).

**[28] : R. N. Bracewell**

'Charts for resonant frequencies of cavities', Proc. Of the I.R.E. : Waves and  
electrons, 35, 830-841, Aug(1946).

**[29] : J. Thuéry**

'Les micro-ondes et leurs effets sur la matière', Tech. Et Doc. Lavoisier, Paris (1989).

---

[30] : **A. G. Sharts**

Kolloid, Zh. 18, 755 (1955) ; colloïd J. 18, 753 (1956)

[31] : **J. Hildebrand, R. Scott**

'The solubility of non-électrolytes', 3 Ed., Reinold Publishing corp. New York (1949).

[32] : **J. W. Bretenbach, A. Schindler**

Monatch, Chem., 83, 724 (1952).

[33] : **S. Krause, J. Macromol**

Sci. Rev. Macromol., chem., 7, 251 (1972).

[34] : **L. Bohn**

Rubber Chem. Technol., 41, 495 (1968).

[35] : **A. J. Kovacs**

J. Polymer Sci., 30, 131 (1951).

[36] : **G. M. Martin, S. S. Rogers**

J. Polymer Sci., 20, 579 (1956).

[37] : **Yu. A. Yzhelevskii, E. G. Kagan, A. L. Klebanskii**

Soedin. B., 11, 854 (1969).

[38] : **L. Liang, E. Ruckenstein**

Journal of membrane science, 114, 227-234 (1996).

[39] : **Peter Atkins**

'Chimie générale', InterEditions, (1992).

[40] : **Kittel Charle**

'Introduction à la physique de l'état solide', 3 Ed., Dunod Paris (1972).

---