50376 1969 121

DIPLOME D'ETUDES APPROFONDIES

DE SCIENCES PHYSIQUES

Mention: ELECTRONIQUE

RECHERCHE D'UN SUPPORT SOLIDE POUR L'ETUDE DIELECTRIQUE
DE PRODUITS PULVERULENTS

MISE AU POINT DE CELLULES DE MESURE POUR ECHANTILLONS "PASTILLES"

APPLICATION A L'ETUDE D'UN CLATHRATE D'HYDROQUINONE

Par Guy RAVALITERA

Jury: Monsieur le Professeur GABILLARD, Président

Monsieur le professeur LEBRUN , Examinateur

Monsieur le Professeur CONSTANT, Examinateur

LILLE, le Juillet 1969



INTRODUCTION

L'équipe de SPECTROMETRIE DES SOLIDES dirigée par Monsieur le Professeur A. LEBRUN poursuit l'étude des propriétés d'adsorption de quelques corps poreux en vue d'en préciser le mécanisme. Les spectres d'absorption anormale d'énergie apportent, en effet, des informations intéressantes sur les états de surface des structures étudiées (A).

Jusqu'ici cette étude s'effectuait uniquement sur des échantillons "granules" (de diamètre compris entre 0,5 et I mm), noyés dans de l'huile de paraffine de manière à les isoler de l'atmosphère extérieure. Diverses difficultés (émulsions, tassement) apparaissent lorsqu'on applique la même technique aux produits pulvérulents (B), aussi, notre travail est-il relatif à la mise au point de nouvelles méthodes de mesures adaptées à leur étude.

Il comprend trois parties :

- dans la première, nous donnons les résultats d'une étude comparée relative à différents matériaux solides susceptibles de servir de support aux diélectriques pulvérulents; nous justifions le choix de l'un d'entre eux. Des calculs théoriques permettent de chiffrer les modifications apportées par ce support sur le tracé expérimental des spectres hertziens.
- Dans la deuxième, nous proposons des cellules de mesures d'un type nouveau, destinées à l'étude d'échantillon "pastille" (poudre noyée dans un support solide, poudre agglomérée sans support, etc.)
- Dans la troisième partie, nous montrons une application de ces nouvelles cellules en relevant les spectres, à différentes températures, d'un clathrate d'hydroquinone.

RECHERCHE D'UN SUPPORT SOLIDE POUR L'ETUDE DIELECTRIQUE DES PRODUITS PULVERULENTS

I. 1. - NECESSITE D'UN SUPPORT

Les produits étudiés (alumines, zéolithes, gels de silice...) sont des corps poreux très adsorbants. Aussi pour les étudier dans des conditions déterminées, faut-il les isoler du milieu extérieur. Pour celà, on peut :

- soit les manipuler sous atmosphère inerte (azote, argon, etc)
- soit les enrober d'un liquide inerte (huile de paraffine) ou d'un solide polymérisable (araldite, résine).

La dernière solution (enrobage) est intéressante : elle permet d'effectuer les mesures au moyen de cellules classiques (non étanches) et de garder les échantillons plusieurs mois sans précautions particulières.

D'autre part, elle donne des tassements plus reproductibles d'un échantillon à l'autre.

Pour ces raisons, nous avons cherché un enrobant idéal du type solide polymérisable.

I. 2. - PROPRIETES DU SUPPORT IDEAL

Le support doit jouer un double rôle :

- celui d'écran chimiquement inerte
- celui d'agent permettant des tassements reproductibles d'un échantillon à l'autre.

Il doit posséder en outre, les autres propriétés suivantes :

- être un diélectrique parfait, c'est-à-dire ne pas posséder de domaine d'absorption dans la bande de fréquence considérée. Pour cela, il doit avoir un c' de faible valeur aux basses fréquences, être constitué de molécules non polaires, avoir des molécules de grandes dimensions pour éviter d'être adsorbé par

les corps poreux à enrober.

- posséder une bonne tenue mécanique et thermique dans la gamme des températures comprises entre - IOO°C et + IOO°C.
 - être d'un emploi facile.

I.3. - PROPRIETES DE L'HUILE DE PARAFFINE

L'huile de paraffine est le support qui a été choisi initialement (B) pour :

- ses qualités diélectriques : ε' reste faible et constant (2,13 à 25°C) dans la gamme de fréquence envisagée, ε" reste inférieur à 0,0I pour F > IO Hz (fig.I. et Fig.2.). On remarque toutefois l'existence d'une très faible conductivité aux très basses fréquences (ε" = 0,I).
- ses propriétés chimiques : c'est un milieu inerte ne donnant pas d'intéractions avec les produits étudies.
- Ses propriétés mécaniques ; sa viscosité est telle qu'avec des diélectriques en granules (0,5 < ϕ < I mm) le tassement est reproductible d'un échantillon à l'autre.

La figure.9. courbe a, montre le spectre tracé à 25°C d'une zéolithe I3 X noyée dans l'huile de paraffine.

Cependant, ce support ne donne plus entière satisfaction lorsque nous étudions les diélectriques pulvélurents ou lorsque les corps poreux ont des dimensions telles que l'huile se trouve partiellement adsorbée.

I.4. - ETUDE COMPARATIVE DE DIFFERENTS SUPPORTS SOLIDES

Une étude bibliographique (D) a été effectuée sur les corps susceptibles de servir de support pour les diélectriques pulvérulents. Trois d'entre eux, particulièrement intéressants, ont été retenus : la paraffine solide, l'araldite CY 205 de Prochal et la résine SI I84 de la Société Industrielle des Silicones. Une étude expérimentale systématique nous a permis de caractériser leurs propriétés et de porter notre choix sur la résine.

I.4.I. - Spectres de quelques milieux inertes solides

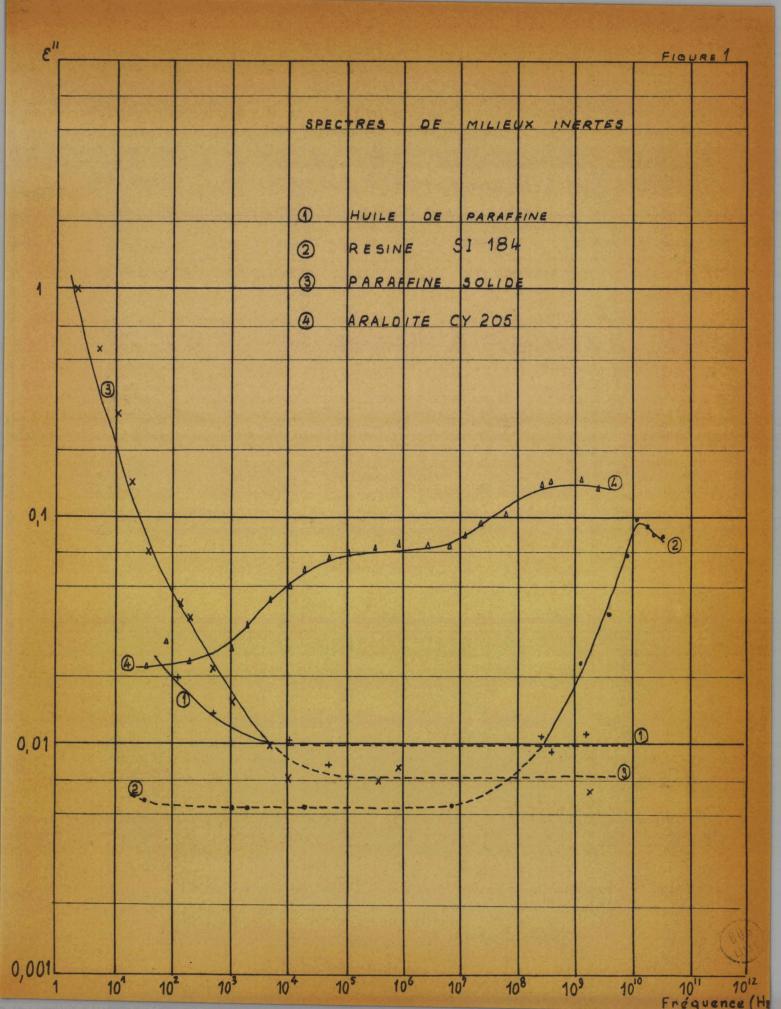
Nous avons groupé fig.I. et 2. les spectres log e" et e' en fonction de log f de ces différents supports. Les parties de courbe en "pointillés" correspondent à des mesures effectuées aux limites de possibilités des dispositifs de mesure. Sur ces spectres nous remarquons que :

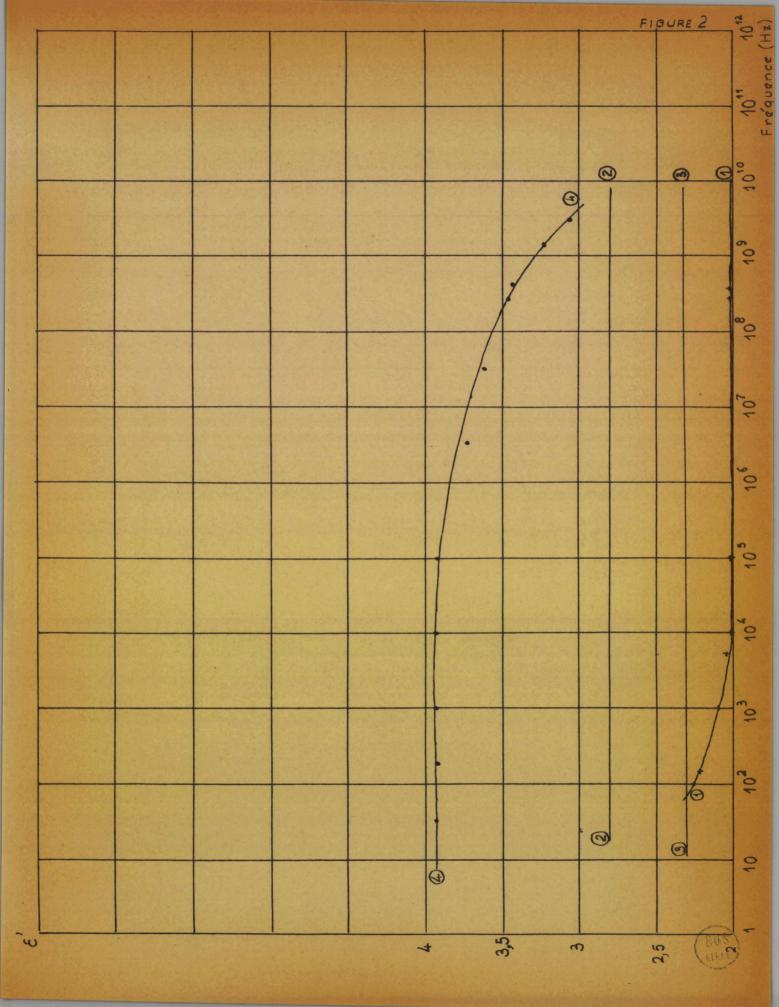
- la résine SI 184 a des pertes très faibles jusqu'à IOO MHz. Toutefois un domaine est observé aux environs de IO GHz avec une amplitude de O,I.
 - la paraffine solide possède une forte conductivité en T.B.F.
- les pertes de l'araldite sont relativement importantes sur toute la gamme de fréquence.

I.4.2. - Tableau comparatif

Nous avons rassemblé dans le tableau suivant les propriétés des différents milieux inertes solides que nous avons étudiés. Nous rappelons, pour mémoire, celles de l'huile de paraffine.

| | | | | | |
|----------------------------|----------------------|---|---|---|--|
| Support | | Huile de paraffine | Résine SI 184 | Araldite | paraffine solide |
| e ' | B.F. M.F. H.F. | e¹ ≃ 2,5 | e [†] ≃ 3 | 3,5 <e'<4 3,5<e'<4 3 < e'<3,5</e'<4 </e'<4 | e' << 2,5 |
| е" | B.F. M.F. H.F. | 0,0I < e" < 0,02 e" = 0,0I e" = 0,0I | e" < 0,0I e" < 0,0I e" > 0,02 | e" \(\times 0,02 \) e" \(\times 0,07 \) e" > 0,I | e" > 0,I e" < 0,0I e" < 0,JI |
| σ | | moyenne | très faible | faible | très forte |
| tenue en température | | utilisable dans la gamme de température envisagée (-IOO°C, + 75°C) | bonne de -70°C à 100°C; le coef- ficient de dila- tation n'est pas trop important. | bonne | mauvaise, ramol- lissement pour 50°C. |
| Propriétés mécaniques | | liquide | bonnes | excellentes | médiocre, le ma- tériau s'effrite facilement. |
| mise en oeuvre | | simple mais fait in- tervenir les phénomè- nes de tassement ou d'émission. | moulage facile et précis | moulage | retrait impor- tant lors de la solidification moulage diffici- le. |





I.4.3. - Choix du support solide

La résine SI 184 a été choisie pour les raisons suivantes :

- elle ne présente pas de phénomène d'émulsion avec les poudres
- elle permet la fabrication d'échantillons solides faciles à conserver.
- elle est bien moins adsorbée que l'huile de paraffine par les corps poreux.
- aux fréquences inférieures à IOO MHz, sa permittivité e" reste beaucoup plus faible que celle de l'huile de paraffine.

Toutefois à cause du domaine à IO GHz, son utilisation sera limitée en fréquence (F < 400 MHz).

I.5. - ETUDE COMPLEMENTAIRE DES PROPRIETES DIELECTRIQUES DE LA RESINE SI 184

La résine SI 184 est une résine silicone fluide qui, après mélange avec un catalyseur, polymérise à la température ordinaire.

Pour améliorer ses propriétés électriques aux fréquences supérieures à 400 MHz nous avons essayé de modifier la proportion du mélange catalyseur-résine.

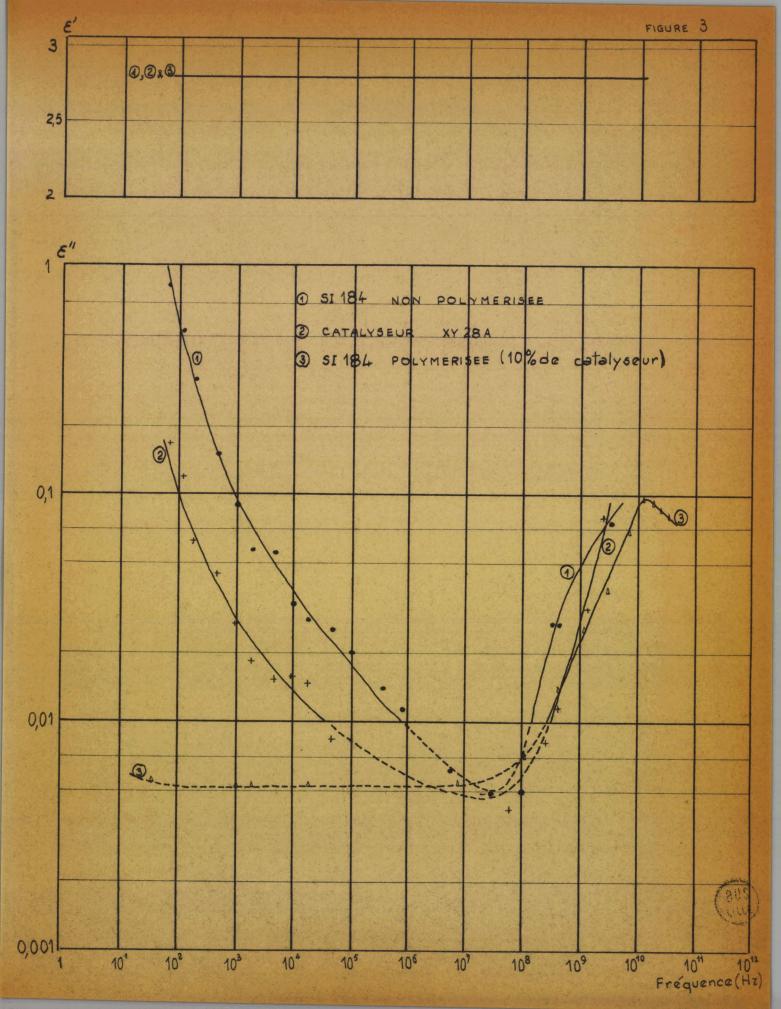
Nous avons tracé préalablement les spectres de la résine et du catalyseur pris séparément. Le spectre de la résine seul présente (fig.3.) :

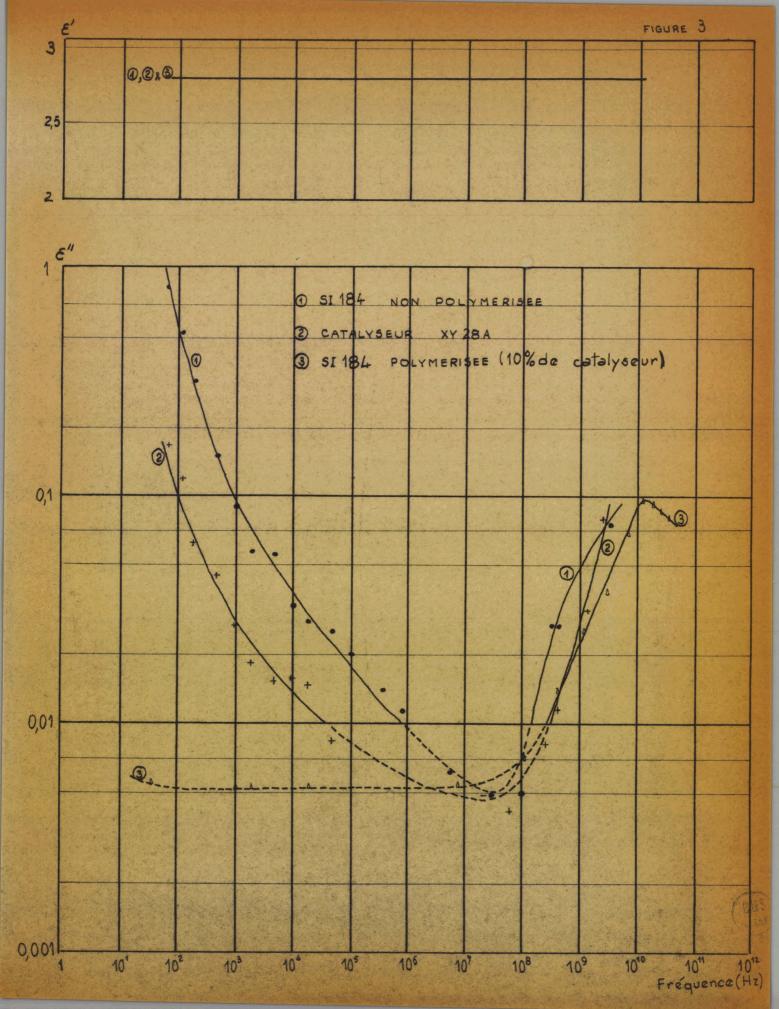
- des pertes assez élevées aux fréquences inférieures à I kHz (c" > 0,0I)
- de très faibles pertes entre I kHz et IOO MHz (ϵ " < 0,0I)
- au-delà de IOO MHz, la permittivité ε" croît.

Le catalyseur seul a un spectre analogue à celui de la résine (fig.3.).

Après la polymerisation dans les proportions indiquées par le constructeur (masse catalyseur / masse résine = 0,I) les pertes B.F. sont fortement atténuées (ε" < 0,0I); par contre, on observe un domaine à IO GHz.

Les spectres relevés avec 5, 10 et 15 % de catalyseur ne montrent aucune amélioration notable ; le domaine H.F. subsiste toujours avec la même amplitude.





Aussi nous avons choisi la proportion de IO % de catalyseur qui garantit, d'après le fabricant, le meilleur comportement mécanique et thermique.

La figure 4 donne les spectres ε' et ε" de la résine polymérisée, relevés aux températures - 50°C, 25°C, + 75°C.

I.6. - UTILISATION DE LA RESINE SI 184

Nous avons utilisé cette résine comme support pour différents diélectriques ; poudre de téflon, zéolithes, clathrates, etc.

I.6.I. - Fabrication d'un échantillon

La résine fluide et le catalyseur sont mélangés dans la proportion indiquée par le constructeur. On ajoute ensuite le produit à enrober. Au cours de cette opération des bulles d'air peuvent se former, on les élimine par un léger pempage sous vide. Le mélange est alors coulé dans des moules démontables. Au bout de quelques heures la polymérisation s'est effectuée et on peut procéder au démoulage de l'échantillon. La pesée des différents constituants permet la reproductibilité de fabrication des échantillons et la détermination du coefficient de remplissage.

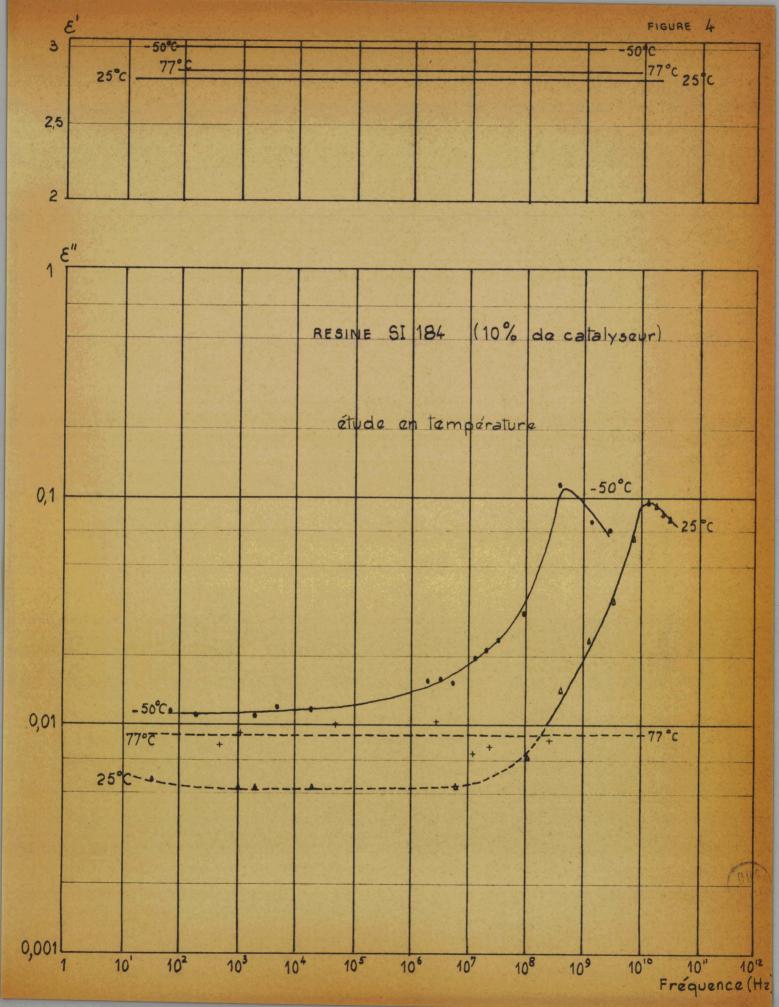
I.6.2. - Résine chargée par de la poudre de téflon

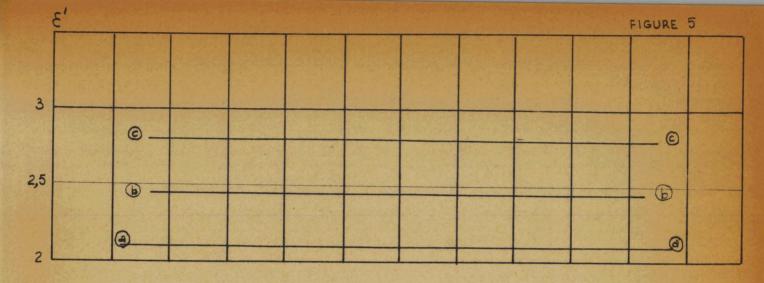
Fig.5. Nous donnons les spectres de la poudre de téflon seule (courbe a), et de la résine saturée de téflon (I4 g de téflon pour IO g de résine) (courbe b).

Bien que le rapport du volume de téflon au volume de résine soit voisin de 0,65 nous retrouvons sur la courbe b, le domaine de la résine (courbe c). Son amplitude a peu diminué. La résine ne pourra donc pas servir de support pour l'étude des produits à faibles pertes aux fréquences supérieures à 400 MHz.

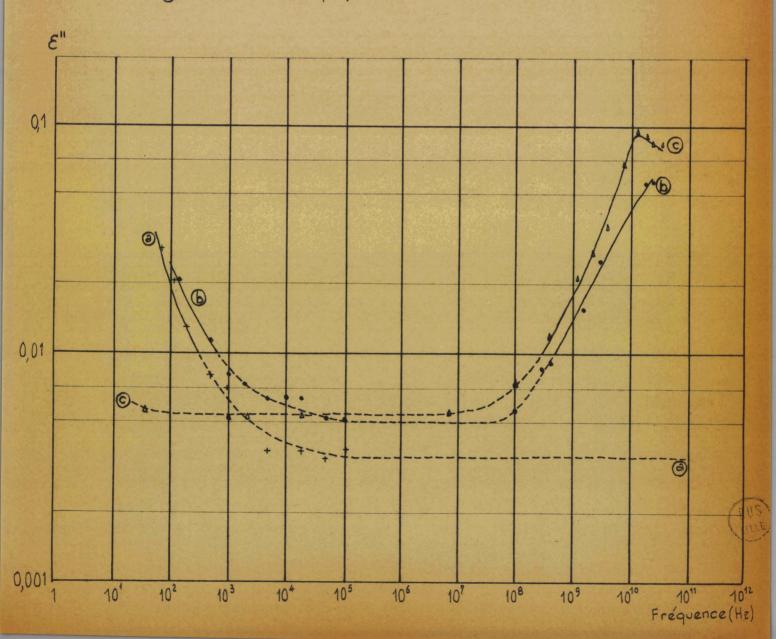
I.6.3. - Résine chargée par me zéolithe I3 X

Nous avons relevé successivement les spectres relatifs à des granules de zéolithes I3 X noyés dans l'huile de paraffine, support bien connu, et dans la résine SI 184.





- @ TEFLON seul
- 1 TEFLON + RESINE SI 184
- @ RESINE SI 184 polymérisée



L'échantillon de zéolithe est saturé d'eau pour éliminer l'effet de pénétration de l'huile de paraffine dans les cavités.

Les deux spectres "a et b" obtenus sont rassemblés fig.6 et 7. Ils montrent l'existence de deux ou trois domaines que l'on désignera par I, I bis et II. La mise en évidence et l'interprétation de ces domaines ont fait l'objet de nombreuses publications (A).

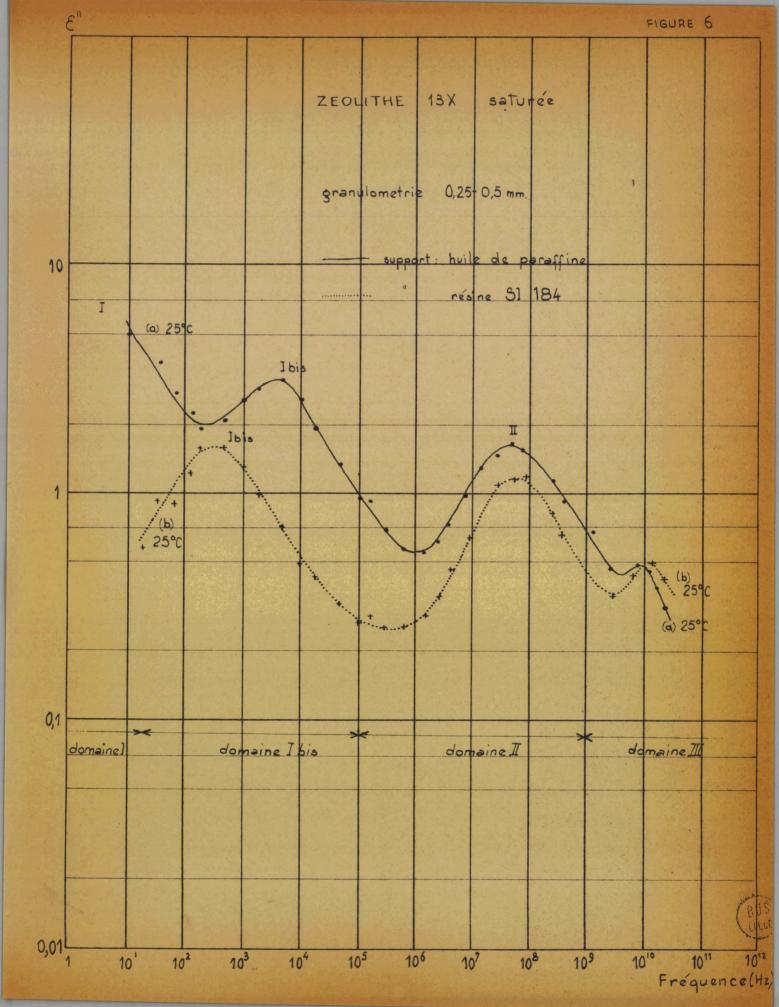
Rappelons que :

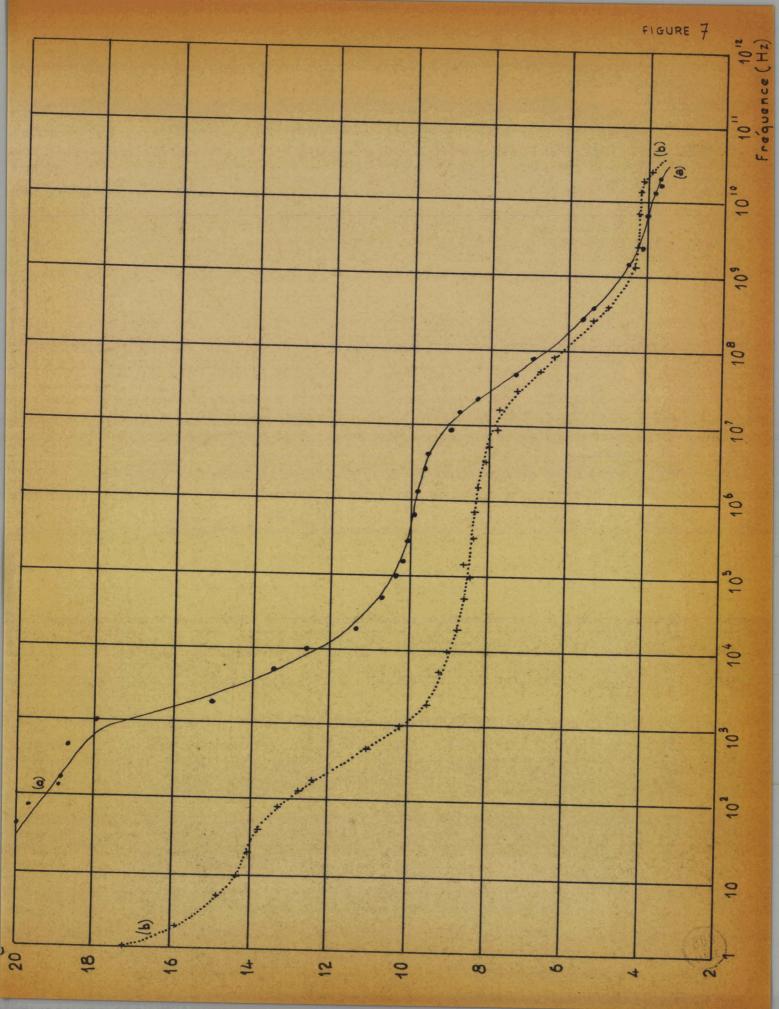
- le domaine I résulte d'une polarisation interfaciale à l'échelle macroscopique entre les granules et le support.
- le domaine I bis est attribué à une polarisation interfaciale à l'échelle sémi-macroscopique entre les cristaux de zéolithe (I $\mu < \phi < 6 \mu$) d'une part, le ciment liant ces cristaux et le support d'autre part.
- le domaine II est lié à une polarisation interfaciale au niveau des cavités élémentaires.

Sur toute la gamme de frequence, le spectre "a" montre une absorption plus grande que le spectre "b". La différence de tassement entre les deux échantillons en est la cause principale. Le tassement est moins important dans la résine que dans l'huile de paraffine qui est beaucoup plus fluide.

Aux basses fréquences (F < I MHz), les spectres tracés dans l'huile de paraffine et la résine sont différents. En particulier, la fréquence critique du domaine I bis est situé à 4,5 kHz, pour le spectre "a", à 350 Hz pour le spectre "b". Le modèle théorique (chap.II), tenant compte des permittivités différentes de l'huile et de la résine ne permet pas d'expliquer le rapport I3 relevé entre les fréquences critiques. Seule l'action de la résine à la surface des cristaux de zéolithe peut être à l'origine de cette variation. En diminuant la conductivité superficielle des cristaux, la résine translate la fréquence critique du mécanisme vers les B.F.

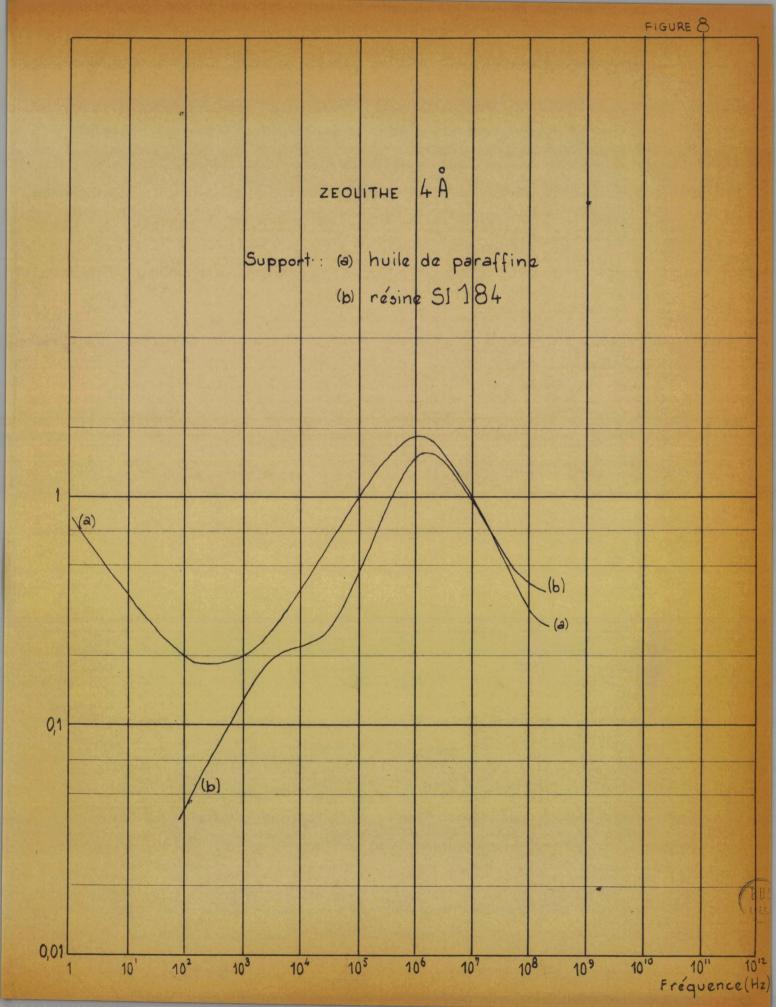
A l'échelle des granules (ensemble de cristaux liés par un ciment inerte) une interprétation analogue peut expliquer le rejet aux T.B.F. de la fréquence critique du domaine I.





Aux moyennes fréquences (1 MHz < F < 1 GHz), les spectres a et b sont semblables au coefficient de tassement près. Les fréquences critiques des domaines II sont les mêmes.

En conclusion la résine SI 184 peut être considérée comme un support solide très intéressant dans la bande de fréquence 1 Hz - 400 MHz. Grâce à ses propriétés, elle sera particulièrement adaptée à l'étude de corps poreux pulvérulents fortement conducteurs. En diminuant leur conductivité superficielle, elle rejette aux T.B.F. les domaines I et I bis qui ont peu d'intérêt pour les études physico-chimiques effectuées au laboratoire. Par contre le domaine II directement lié aux états de surface, se trouve isolé et son étude n'en est que d'autant plus facilitée. La figure 8. illustre cette propriété de la résine et montre sa supériorité sur l'huile de paraffine.



CHAPITRE II

MODIFICATIONS APPORTEES PAR LA PRESENCE DU SUPPORT SUR LE TRACE DU SPECTRE D'UN PRODUIT

Pour déterminer la permittivité complexe du matériau se présentant sous forme de granules, il est nécessaire d'étudier quantitativement l'influence du support sur le tracé des spectres hertziens expérimentaux.

Nous envisageons deux cas :

- cas d'un produit présentant un seul domaine
- cas d'un produit à n domaines.

II.1. - MODIFICATIONS APPORTEES PAR LA PRESENCE DU SUPPORT SUR LE TRACE DU SPECTRE D'UN PRODUIT A UN DOMAINE

A partir d'un modèle déjà proposé (C), nous montrons les modifications apportées par la présence du support sur le tracé du spectre d'un échantillon "granules".

Si un matériau homogène possède une conductivité et un domaine d'absorption type Debye, sa permittivité complexe se met sous la forme (fig. 9. courbe a) :

$$e^{*}_{1} = e_{\omega_{1}} + \frac{\delta_{1}}{1 + j\omega\tau_{1}} - j\frac{\sigma_{1}}{\omega\varepsilon_{0}}$$

$$\tag{1}$$

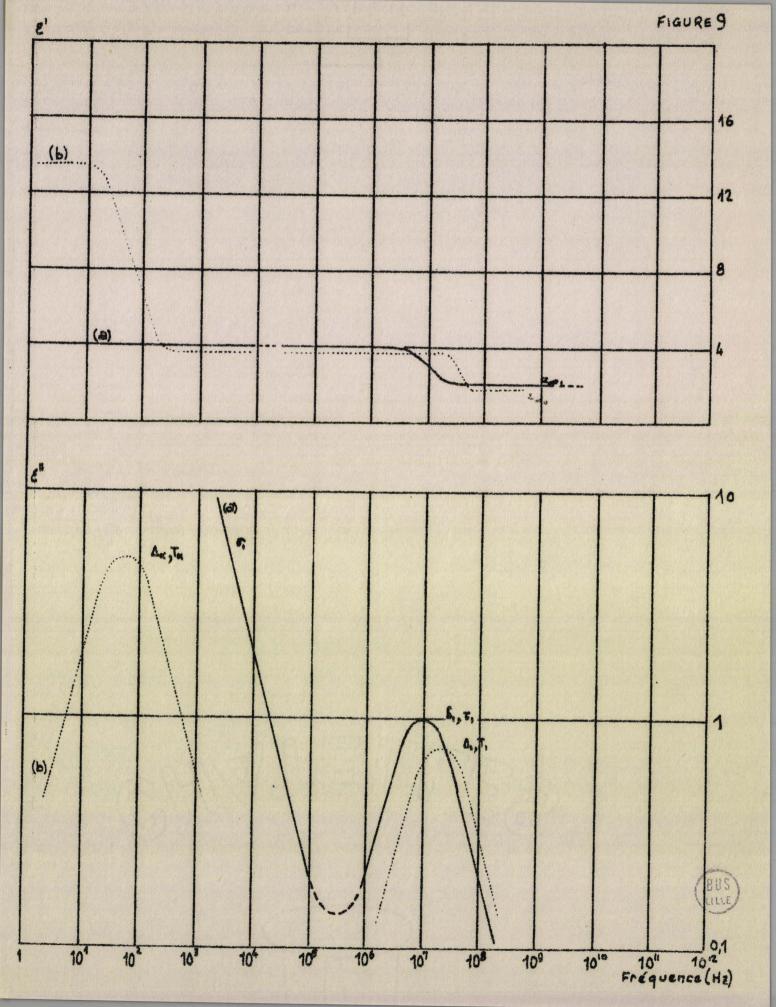
où:

$$\frac{1}{2\pi\tau_1}$$
 est la fréquence critique du domaine d'absorption

$$\frac{\delta_1}{2}$$
 l'amplitude de ce domaine

σ, la conductivité

Le même matériau, à l'état de granules noyés dans un support de permittivité e $^{*}_{2}$, a une permittivité ϵ^{*}_{e} différente de e^{*}_{1} . Nous nous proposons de



déterminer ϵ^{\pm} en fonction de e^{\pm}_1 et e^{\pm}_2 .

On suppose que la permittivité du support est de la forme :

$$e^{*}_{2} = e_{\infty 2} - j \frac{\sigma_{2}}{\omega \epsilon_{0}}$$
 (2)

La permittivité apparente ε_e^* de l'échantillon (granules \bullet support) est donnée par la relation de Wagner :

$$\varepsilon^{*}_{e} = e^{*}_{2} \frac{e^{*}_{1} + 2 e^{*}_{2} + 2 \theta (e^{*}_{1} - e^{*}_{2})}{e^{*}_{1} + 2 e^{*}_{2} - \theta (e^{*}_{1} - e^{*}_{2})}$$
(3)

θ représente le coefficient de remplissage de la cellule de mesure, c'est-à-dire le rapport du volume des granules au volume total du diélectrique.

La relation (3) est valable pour θ < 0,3.

A partir des relations (1), (2), (3), nous pouvons écrire $\epsilon^{\frac{1}{2}}_{e}$ sous la forme suivante (fig.9. courbe b) :

$$\varepsilon^{\pm}_{e} = \varepsilon_{\infty e} + \frac{\Delta_{\alpha}}{1 + j\omega T_{\alpha}} + \frac{\Delta_{1}}{1 + j\omega T_{\alpha}} - j\frac{\sigma_{e}}{\omega\varepsilon_{0}}$$
(4)

avec :

$$\varepsilon_{\infty_{e}} = e_{2} - \frac{A}{B}$$
 (5)

$$\sigma_e = \sigma_2 - \frac{a}{b}$$
 (6)

$$T_{\alpha} = \frac{\varepsilon \circ}{b} \left[B + \delta_{1} \left(1 - \theta \right) \right] \tag{7}$$

$$T_1 = \tau_1 \frac{B}{B + \delta_1 (1 - \theta)}$$
 (8)

$$\Delta_{\alpha} = \frac{90 (1 - 0) (\sigma_1 e_{\omega^2} - \sigma_2 e_{\omega^1})^2}{b^2 B}$$
 (9)

$$\Delta_1 = \delta_1 \frac{9\theta e^2_{\infty 2}}{B \left[B + \delta_1 \left(1 - \theta\right)\right]}$$
 (10)

$$A = e_{\infty 2} + 2e_{\infty 2} + 2\theta (e_{\infty 1} - e_{\infty 2})$$
 (11)

$$B = e_{\infty 1} + 2e_{\infty 2} - \theta (e_{\infty 1} - e_{\infty 2})$$
 (12)

$$a = \sigma_1 + 2 \sigma_2 + 20 (\sigma_1 - \sigma_2)$$
 (13)

$$b = \sigma_1 + 2 \sigma_2 - \theta (\sigma_1 - \sigma_2)$$
 (14)

La relation (4) met en évidence l'apparition d'un nouveau domaine $(T_{\alpha}$, $\Delta_{\alpha})$ qui n'existait pas pour le matériau homogène. Il est dû à la géométrie de l'échantillon (granules enrobés). Ses caractéristiques $(T_{\alpha}$ et $\Delta_{\alpha})$ sont liées à la conductivité σ_{1} du matériau : relations (7) et (9).

Le domaine (δ_1, τ_1) du matériau homogène est modifié en amplitude et fréquence. Les relations (8) et (10) montrent que Δ_1 et $\frac{1}{2\pi T_1}$ sont toujours supérieurs à δ_1 et $\frac{1}{2\pi \tau_1}$. Dans le cas d'un domaine Debye distribué, on peut montrer que le paramètre de distribution est conservé lorsque le produit est enrobé ; les formules précédentes sont utilisables moyennant certaines modifications (WACRENIER, Calculs non publiés).

II.2. - MODIFICATIONS APPORTEES PAR UN SUPPORT IDEAL SUR LE TRACE DU SPECTRE D'UN PRODUIT A n DOMAINES

Considérons maintenant des granules noyés d'un matériau à n domaines de permittivité complexe, (fig.10. courbe a) :

$$e_{p}^{*} = e_{\infty n} + \sum_{i=1}^{n} \frac{\delta_{i}}{1 + j \omega \tau_{i}}$$

$$(15)$$

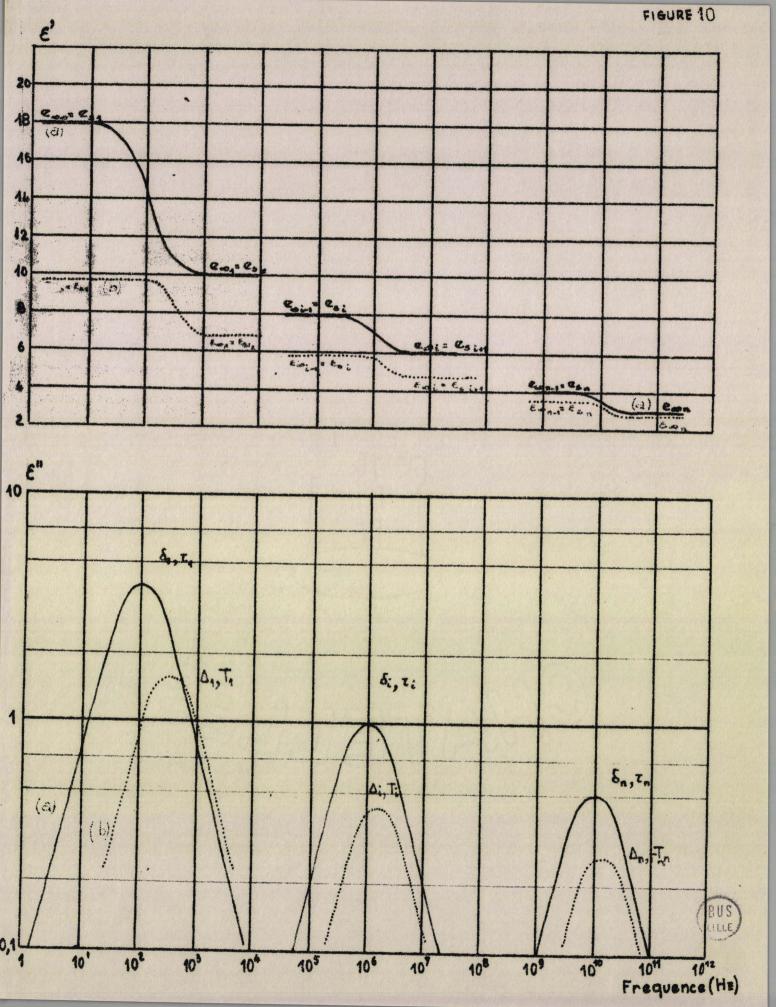
plongés dans un support idéal de permittivité

$$e^{\frac{1}{8}} = e$$
 (16)

A partir de la relation de Maxwell-Wagner (3), la permittivité de l'échantillon se met sous la forme (fig. 10. courbe b):

$$\varepsilon^{*} = \varepsilon_{\infty n} + \sum_{k=1}^{n} \frac{\Delta k}{1 + j \omega T_{k}}$$
(17)

 $\epsilon_{\infty k}$, Δk et T_k pour k = 1,2... n sont obtenus expérimentalement à partir du relevé du spectre hertzien.



Si $\tau_i >> \tau_{i+1}$ (domaines nettement séparés), ce qui est généralement le cas pour les produits étudiés, nous pouvons écrire :

$$T_i = \tau_i \frac{B_i}{B_i + \delta_i (1 - \theta)}$$
 (18)

$$\Delta_{i} = \delta_{i} \frac{9\theta e^{2}}{B_{i} \left[B_{i} + \delta_{i} \left(1 - \theta\right)\right]}$$
(19)

$$\varepsilon_{\infty i} = e^{\frac{A_i}{B_i}}$$
(20)

$$\varepsilon_{\infty i-1} = \varepsilon_{\infty i} + \Delta_i \tag{21}$$

avec
$$A_i = 2e(1-\theta) + e_{\infty i}(1+2\theta)$$
 (22)

$$B_i = e(2 + \theta) + e_{\infty i}(1 - \theta)$$
 (23)

Ces relations traduisent l'effet du support sur les différnets domaines : translation des fréquences critiques, modifications des amplitudes.

II.3. - CALCUL DES GRANDEURS CARACTERISTIQUES DU MATEIRAU A PARTIR DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

Les relations (18) à (23) permettent de calculer $e_{\infty i}$, δ_i et τ_i grandeurs caractéristiques du produit, à partir des valeurs $\epsilon_{\infty k}$, Δ_k et T_k données par le spectre hertzien de l'échantillon.

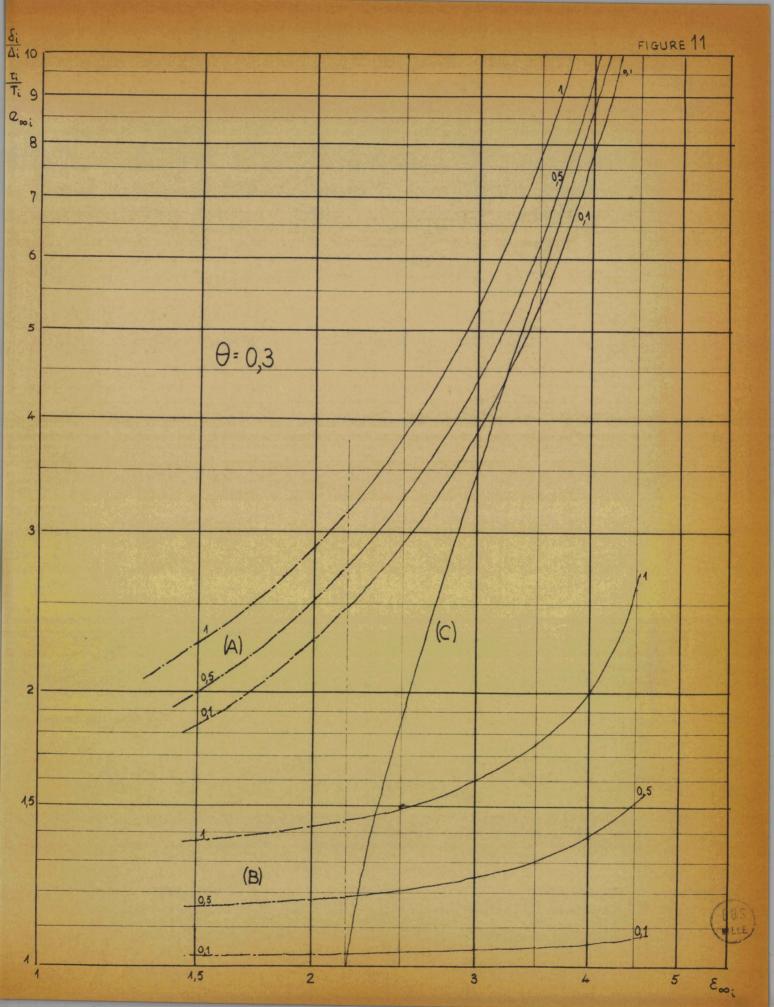
$$e_{\infty i} = e \frac{2e (1 - \theta) - \epsilon_{\infty i} (2 + \theta)}{\epsilon_{\infty i} (1 - \theta) - e (1 + 2\theta)}$$
(24)

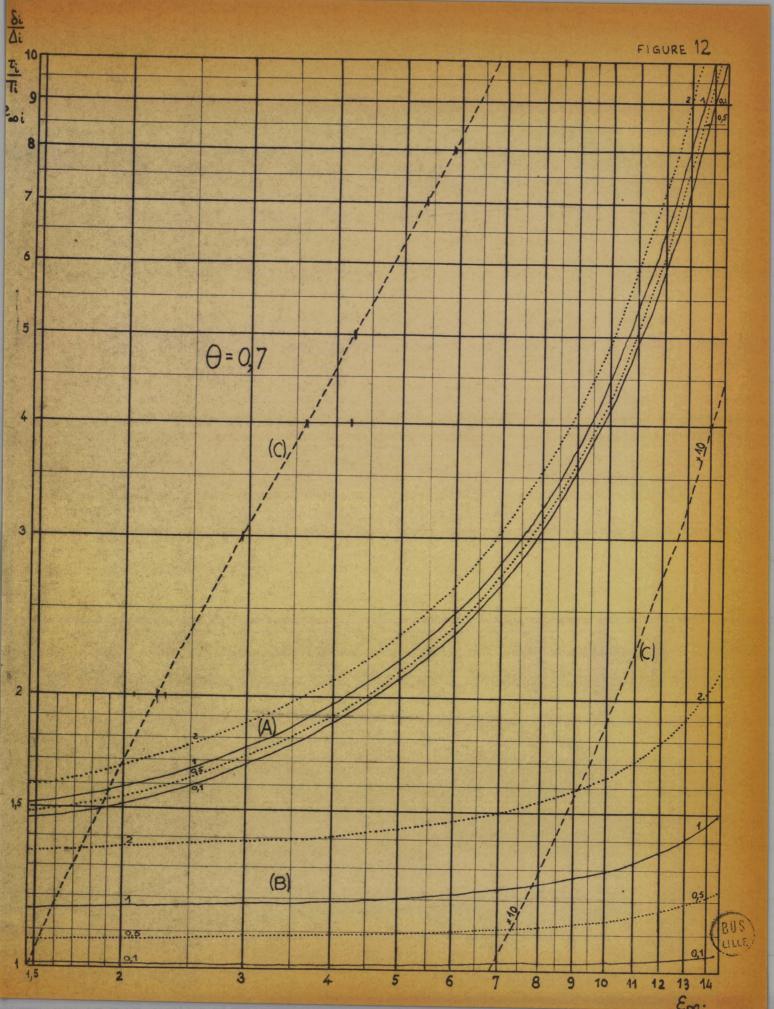
$$\delta_{i} = \Delta_{i} \frac{9\theta e^{2}}{\left[e \left(1 + 2\theta\right) - \epsilon_{\infty i} \left(1 - \theta\right)\right] \left[e \left(1 + 2\theta\right) - \left(\epsilon_{\infty i} + \Delta_{i}\right)\left(1 - \theta\right)\right]}$$
(25)

$$\tau_{i} = T_{i} \left[1 + \frac{\Delta_{i}}{e (1 + 2\theta) - (\varepsilon_{\infty i} + \Delta_{i})(1 - \theta)} \right]$$
 (26)

Pour déterminer très rapidement les caractéristiques $(e_{\infty_i}, \delta_i \text{ et } \tau_i)$ du produit à partir des mesures $(\epsilon_i, \Delta_i \text{ et } T_i)$ effectuées sur l'échantillon, nous avons tracé les graphes $\frac{\delta_i}{\Delta_i}$ (courbe A), $\frac{\tau_i}{T_i}$ (courbe B) et $\frac{e_{\infty_i}}{\epsilon_{\infty_i}}$ (courbe C) en fonction de ϵ_{∞_i} (paramètre Δ_i). Ils ont été établis dans le cas d'un produit enrobé de résine SI 184 (e = 2,8).

Pour l'abaque I (fig.11.), θ a été choisi égal à 0,3 pour l'abaque II (fig.12.), θ vaut 0,7, valeur du coefficient de tassement de l'échantillon dans les cellules de mesure.





CHAPITRE III

REALISATION ET MISE AU POINT DE CELLULES DE MESURE POUR ECHANTILLONS-"PASTILLES"

III. 1. - INTERET DES ECHANTILLONS-"PASTILLES"

Les cellules cylindriques coaxiales "standard" ne conviennent plus lorsque le produit à étudier :

- n'est disponible qu'en faible quantité; il est difficile en effet de diminuer les dimensions géométriques de la cellule, les défauts de remplissage localisés à la surface des électrodes deviennent trop importants (E).
- se présente sous forme de poudre et possède de faibles pertes aux H.F.; dans ce cas il n'est plus possible de noyer le matériau dans la résine qui présente des pertes aux H.F. (Chap.II).

C'est pourquoi nous avons envisagé l'étude de produits à partir de cellules planes à capacité localisée ^(F). Les échantillons se présentent sous forme de pastilles, de diamètre compris entre 15 et 25 mm, et d'épaisseur variant de 0,5 à 5 mm. La géométrie de ces cellules permet en outre, l'orientation des échantillons par rapport au champ électrique ^(G).

III.2. - DIFFERENTS TYPES DE CELLULES REALISEES

Nous donnons figures 13. 14. 15. les schémas de quelques cellules réalisées au laboratoire.

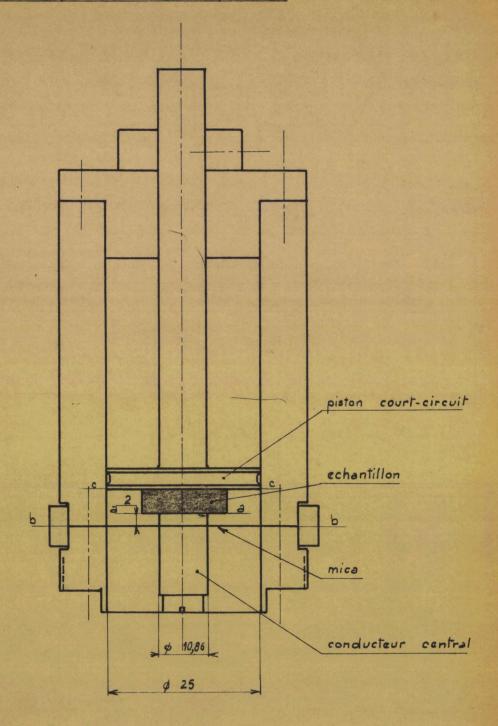
La capacité active est :

Ca, dans le cas d'échantillon solide, située en première approximation entre le plan a, a et le plan c, c du court-circuit.

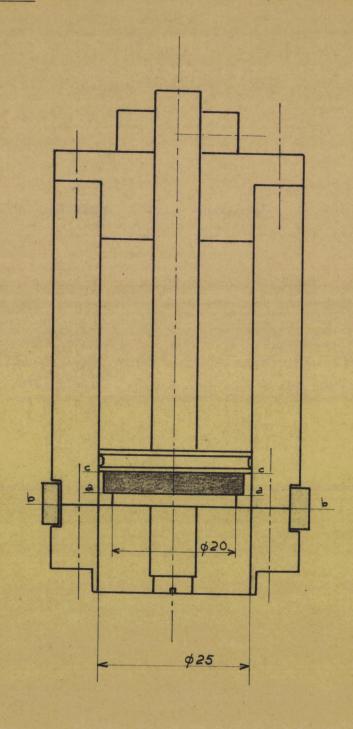
C'a, dans le cas d'échantillon liquide, située entre le plan du mica b, b et le plan c, c .

Dans les deux cas le plan d'entrée de la cellule est le plan |b, b|du mica.

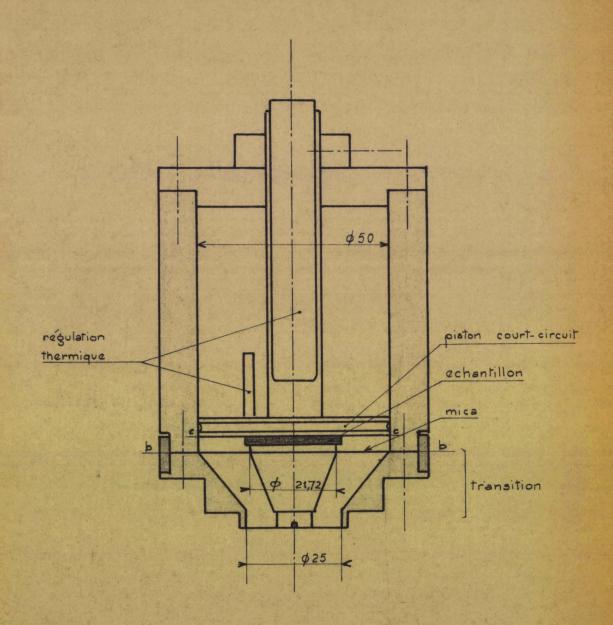
CELLULE Nº1 pour echantillon "pastille"



CELLULE Nº2



CELLULE Nº3



Nous disposons de différentes cellules, adaptées aux pertes des échantillons:

- pour de fortes pertes, la cellule nº 1 fig.13.
- pour de faibles pertes, la cellule nº 2 fig. 14.

Actuellement, nous mettons au point la cellule n° 3. Elle est munie d'une transition progressive pour minimiser les phénomènes, dus à la rupture d'impédance, rencontrés sur la cellule n° 2. Elle possède en outre un dispositif de régulation de la température mieux adapté à la configuration de l'échantillon (fig.15.)

III.3. - DETERMINATION DE LA CAPACITE ACTIVE DES CELLULES REALISEES

Pour toutes les cellules, nous proposons le même schéma électrique équivalent (fig. 16. a) : capacité active C_a en parallèle sur la capacité parasite C_p .

Dans le cas des échantillons solides, la capacité active sera obtenue à partir de mesures effectuées sur deux échantillons de permittivités différentes et d'épaisseurs rigoureusement égales. Nous avons :

- pour le ter échantillon : C, mesurée = ε´, Ca + Cp
- pour le 2e échantillon : C₂ mesurée = ε´₂ C_a + C_p

d'où :

$$c_a = \frac{c_2 - c_1}{\epsilon_1}$$

Si l'on néglige les erreurs commises sur ϵ_1 et ϵ_2 , l'incertitude absolue sur C_a est donnée par la relation :

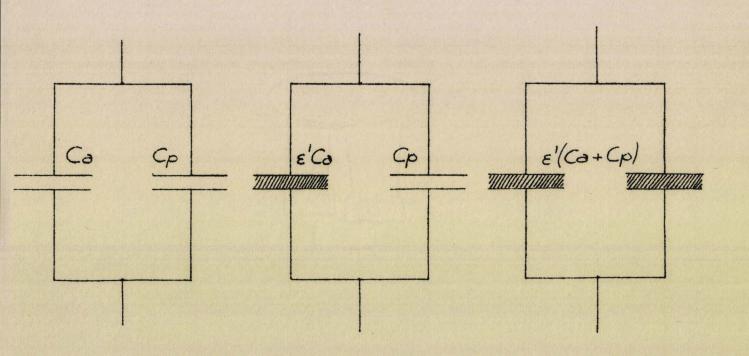
$$\Delta C_a < \frac{2 \cdot \Delta C}{\epsilon' 2 - \epsilon' 1}$$

Les mesures C_1 et C_2 sont effecutées à l'aide du pont Général Radio 716 C (f = 100 MHz); elles sont données à + 0,1 pF près. Les échantillons solides utilisés sont le teflon ($\varepsilon_1' = 2,08$) et le quartz ($\varepsilon_2' = 4,52$). L'erreur sur C_2 est alors :

$$\Delta C_a < 0.09 pF$$

et ceci quelle que soit la valeur de Ca

schéma électrique équivalent d'une cellule "pastille" aux basses fréquences



Callula vida.

Cellule avec echantillon solide. Cellule avec echantillon liquide.



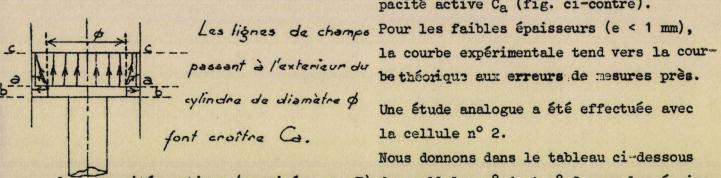
Nous déterminons par la méthode indiquée ci-dessus, les capacités actives des cellules nº 1 et nº 2 en fonction de l'épaisseur de l'échantillon.

Sur la figure. 17. nous donnons pour la cellule n° 1, les points expérimentaux obtenus avec leur rectangle d'erreur ; en abcisses, nous avons fait figurer l'incertitude sur l'évaluation de l'épaisseur, en ordonnées, l'incertitude sur la détermination de Ca. On peut ainsi tracer les deux courbes (a et b) limitant les valeurs possibles de la capacité active en fonction de l'épaisseur de l'échantillon.

Sur le même graphique, nous avons reporté les valeurs de la capacité théorique calculée à partir de la relation.

$$c = \frac{10^{-9}}{36\pi} = \frac{0.82}{e_{mm}} pF$$

Pour des épaisseurs supérieures à 2 mm, la courbe théorique est audessous de la courbe expérimentale. Les "effets d'extrémité" augmentent la capacité active Ca (fig. ci-contre).



Nous donnons dans le tableau ci-dessous

les capacités actives (exprimées en pF) des cellules nº 1 et nº 2 pour les épaisseurs 1, 2, 3, 4 mm.

| cellule | | 2 | 3 | 4 |
|---------|------|------|------|------|
| N° 1 | 0,88 | 0,55 | 0,40 | 0,35 |
| No 5 | 2,90 | 1,66 | 1,20 | 0,95 |

Ce tableau guide l'utilisateur dans le choix du type de cellules et de l'épaisseur de l'échantillon pour l'étude d'un matériau donné.

DETERMINATION DE LA CAPACITE ACTIVE Ca = f(e)

Co theorique expérimentale 3 épaisseur en mm

III.4. - DETERMINATION DE DA PERMITTIVITE COMPLEXE D'UN ECHANTILLON "PASTILLE"

Pour F < 100 MHz, les dispositifs de mourne (comparateur, résonnateur) donnent les composantes et B de l'admittance de la cellule dans le plan ib, b du mica. La permittivité complexe de l'échantillon s'obtient par les relations :

échantillon solide
$$|G = \omega C_a \varepsilon''|$$
 $B = \omega (C_a \varepsilon' + C_p)$
 $C_p = Capacité parasite entre les plans $|a, a|$ et $|b, b|$
échantillon liquide $G = \omega C'_a \varepsilon''$
 $B = \omega C'_a \varepsilon'$$

Pour 100 MHz < F < 1 GHz, nous utilisons un mesureur de T.O.S. L'usage des tables que nous avons établies (voir annexe) permet une détermination très
rapide des composantes g et b de l'admittance d'entrée réduite de la cellule dans
le plan |b, b|.

La géométrie de la cellule "pastille" ne facilite pas l'expression théorique rigoureuse de la permittivité complexe (ϵ ', ϵ ") de l'échantillon en fonction de l'admittance réduite expérimentale (g, b), en effet, le mode T.E.M. de propagation n'est plus conservé sur toute la ligne, d'autres modes peuvent exister ; nous en tenons compte à l'aide d'un coefficient correcteur δ déterminé expérimentalement ; si l'on conserve le schéma B.F., on peut en première approximation, dire que δ dépend de la fréquence de mesure F, de la permittivité ϵ ', de la géométrie de l'échantillon et de la position au plan de réfééence.

Dans le cas des échantillons liquides, nous obtenons :

$$b = z_c \omega \varepsilon' C'_a (1 + \delta)$$
$$g = z_c \omega \varepsilon'' C'_a (1 + \delta)$$

Ces formules permettent d'obtenir rapidement ε´ et ε" à partir de b et g lorsque s est connu (abaque fig. 19)

III.5. - DETERMINATION DU COEFFICIENT & POUR DIFFERENTES CELLULES

Pour une cellule donnée, la valeur du coefficient & dépend :

- de la fréquence de mesure
- de la permittivité ε´ de l'échantillon
- de la géométrie de celui-ci
- de la position du plan de référence.

Pour plusieurs épaisseurs d'échantillon de la cellule n° 2, nous avons relevé les valeurs de ϵ 'C'_a (échantillons liquides) en fonction de la fréquence et pour différentes valeurs de ϵ ', le plan de référence étant le plan du mica |b, b|.

Nous avons utilisé des diélectriques liquides (C₆H₅Cl, C₂H₅Cl, C₂H₄Cl₂, CH₃COCH₃) ayant un & constant (pas de domaine d'absorption) dans la gamme de fréquence envisagée (1 Hz, 1 GHz).

Les résultats, pour les liquides, sont donnés sous forme de graphes (fig. 18.). Les droites parallèles sont les courbes représentatives de b = constante.

A partir des courbes précédentes, nous avons tracé pour différentes ϵ , les graphes (fig.19.) δ en fonction de b, que nous avons trouvés indépendantes de l'épaisseur e de l'échantillon, pour 1mm < e < 4mm.

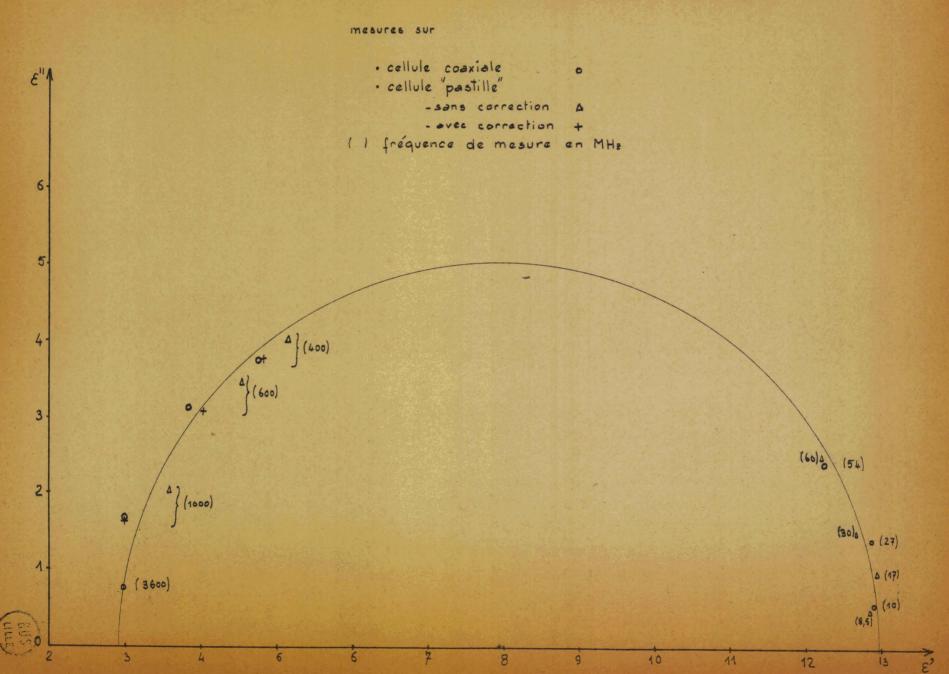
L'étude de δ dans le cas des échantillons solides est en cours

III.6. - LIMITES D'UTILISATION DES CELLULES "PASTILLES"

Les paragraphes III.4. et III.5. nous amènent à limiter l'utilisation des cellules pastilles aux fréquences inféreures à 1 GHz.

D'autre part, les erreurs de mesure entrainent une trop grande incertitude sur & et & lorsque b est supérieur à 2 ou 3.

Nous devons par conséquent choisir l'épaisseur e de l'échantillon de manière à adapter la capacité active (Ca ou C'a) à la permittivité є du matérieu (les mesures BF orientent le chercheur) pour que ces deux limites interviennent simultanément.



CHAPITRE IV

ETUDE D'UN CLATHRATE D'HYDROQUINONE

IV. 1. - GENERALITES

La mise au point de nouvelles cellules de mesure permet au laboratoire de s'intéresser aux composés d'inclusion disponibles en faible quantité, plus particulièrement aux clathrates. L'étude diélectrique de ces structures est destinée à compléter et préciser celle déjà effectuée sur les corps poreux, tels que zéolithes, alimines, gels de silice, etc.

Parmi les nombreux clathrates connus, nous avons choisi celui d'hydroquinone - cyanure de méthyle (H.C.M.) pour les raisons suivantes :

- Il s'obtient facilement
- Son domaine d'absorption est situé aux B.F.
- Il a déjà été étudié dans d'autres laboratoires (J) (K) (L) ce qui nous permet de contrôler les nouvelles techniques de mesure mises au point.

IV. 2. - STRUCTURE D'UN CLATHRATE

Les composés d'inclusion sont des composés monophasés constitués de deux éléments :

- les molécules "invitées" A
- le réseau cristallin : "l'hôte" B (fig.20.)

Dans le réseau cristallin il peut exister des lacunes en forme de tunnels, de plans ou de cages.

Dans le cas des clathrates, chaque molécule A se loge dans une cage de B au cours de la cristallisation du système. Contrairement à ce qui se passe pour les zéolithes, les molécules ainsi "encagées" ne peuvent pas diffuser dans le réseau cristallin. Bien souvent même, la structure de B dans le composé subit des déformations dues à l'encombrement des molécules A. Dans ce cas, il doit exister des intérations importantes entre la cage et la molécule "invitée".

Nous avons schématisé (fig.21. a et b) l'emprisonnement d'une molécule A dans le réseau cristallin B.

IV.3. - STRUCTURE ET FABRICATION DU CLATRE AN H.C.M.

Le réseau cristallin du clathrate H.C.M. est constitué de molécules d'hydroquinone liées entre elles par liaisons hydrogène qui déterminent des cages de 4,5 A de diamètre.(fig.20. et 21.) Chacune de ces cages renferme une molécule de cyanure de méthyle.

Pour obtenir ce composé, on dissout à 50°C de l'hydroquinone dans le cyanure de méthyle jusqu'à saturation. On abaisse alors progressivement la température ; de petits cristaux de clathrate se forment, leur dimension est fonction de la vitesse de refroidissement. Des essais sont actuellement en cours pour obtenir un mono cristal de volume suffisant pour une étude diélectrique (Messieurs VANDORPE et MAIRESSE - Laboratoire de Chimie Minérale de la Faculté des Sciences de Lille).

Les petits cristaux dont nous disposons actuellement sont broyés et mis dans une cellule de mesure du type à électrodes planes.

IV. 4. - ETUDE DIELECTRIQUE DU CLATHRATE H.C.M.

Nous avons relevé le spectre à 25°C du clathrate H.C.M. depuis 1 Hz à 500 MHz (fig.22.) Nous observons aux B.F. un ε" important et vers 10 KHz l'existence d'un domaine d'absorption.

L'étude en fonction de la température (25°C, 50°C, 75°C) montre une translation importante du domaine vers les H.F. (fig.22.). Son énergie d'activation est de l'ordre de 0,8 eV.

Les spectres de chacun des constituants du clathrates de H.C.M. sont connus. Tous deux ne montrent aucun phénomène dans la bande de fréquence considérée. Le cyanure de méthyle, molécule très polaire (3,4 Debye) étudié en solution très diluée a un domaine de relaxation situé au-delà de 10 GHz : 28 GHz dans le C cl_h et 48 GHz dans le C₇H₁₆

IV.5. - INFLUENCE DU TRAITEMENT THERMIQUE DU CLATHRATE DE H.C.M. SUR LE RELEVE DU SPECTRE HERTZIEN

Les clathrates sont bien connus pour leur structure peu stable se décomposant partiellement lorsqu'on les chauffe. Si l'on porte le clathrate de H.C.M. à une température voisine de 75°C pendant plusieurs heures on observe une varia-

Molécule d'hydroquinone
. liaison covalente ou
liaison Ti

...... liaison hydragene

Schéma de 3 molécules d'hydroquinone reliées par 3 ponts hydrogène.

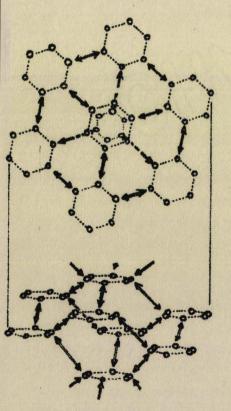
Représentation simplifiée des 3 molécules ci-contre:

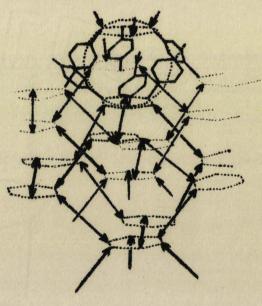
PO

Réseau cristellin de l'hydroquinone.

Deux réseaux imbriqués constituent une molécule géonte contenent des "cages":

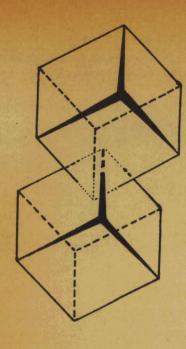
4 "hexagone - oxygène" de chaque réseau forme le "plafond" et le "plancher", & molécules d'hydroquinone les parois latérales.



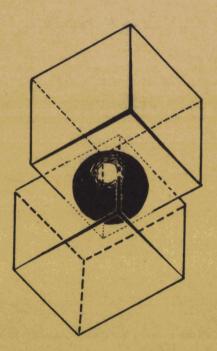


STRUCTURE de CLATHRATE d'HYPROQUINONE.

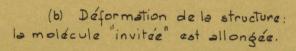




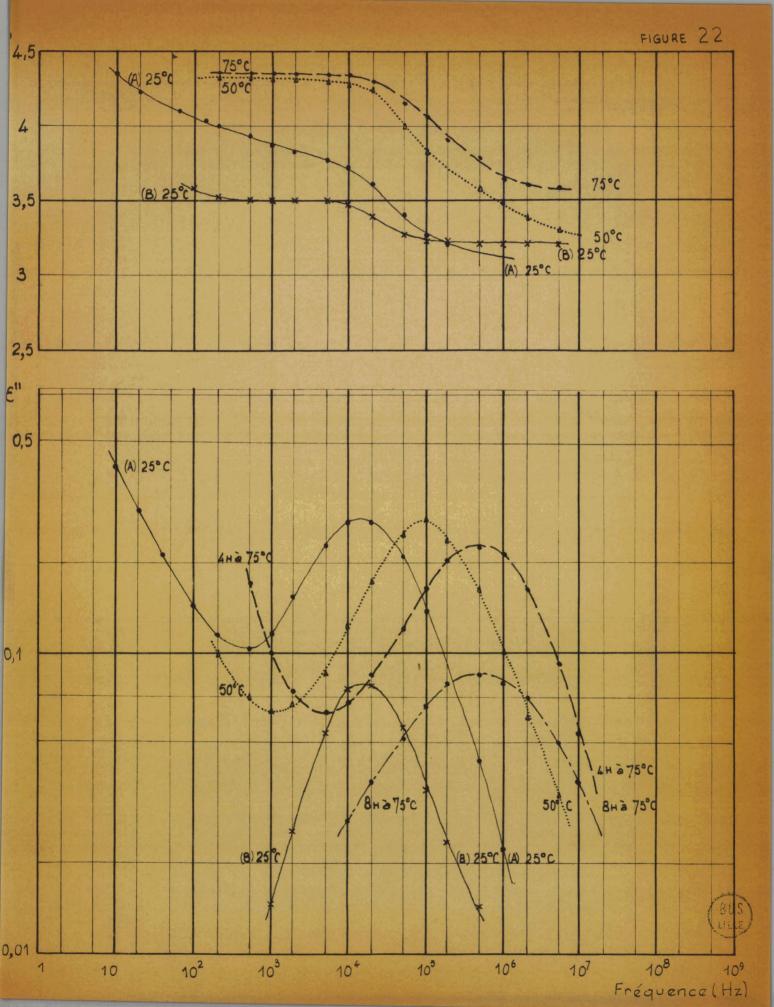
Représentation schématique de l'interpénetration de deux mailles.



(a) Emprisonnement d'une molécule dans une cage d'un clathrate.







tion du produit.

En vue de : préciser nous avons relevé les spectres à 75°C d'un même échantillon de clathrate H.C.M. porté à cette température pendant 4 heures et 8 heures. Dans les deux cas le domaine II subsiste à la même fréquence que celle de l'échantillon non traité thermiquement. Par contre les amplitudes ont diminué respectivement de 15 % et 75 %.

Si l'on ramène la température de l'échantillon à 25°C on observe à nouveau le domaine à 10 kHz. Son amplitude est restée celle qu'il avait à 75°C après 8 heures à cette température.

L'ensemble de ces résultats sont en accord avec ceux obtenus sur le même composé dans d'autres laboratoires (J) (K).

IV.6. - INTEPPRETATION DES RESULTATS SUR LE CLATHRATE H.C.M.

La variation de l'amplitude et l'invariance de la fréquence critique en fonction du temps pendant lequel l'échantillon a été porté à 75°C sont caractéristiques. Elles doivent guider parmi tant d'autre le choix d'une interprétation possible. C'est pourquoi nous reprenons l'hypothèse déjà formulée par d'autres auteurs (J) (K) à propos de ce clathrate : le réseau peu rigide (formé de liaisons hydrogène) du clathrate H.C.M., chauffé aux environs de 75°C pendant un temps suffisamment long, laisse "échapper" une partie des molécules "encagées".

Les molécules de cyanure de méthyle seraient à l'origine du mécanisme observé ; le départ d'un certain nombre d'entre elles entraincrait une diminution de l'amplitude du domaine mais ne modifierait pas sa fréquence critique.

Ces molécules auraient deux positions d'équilibre stable dans la "cage" les intéractions très importantes molécule-cage expliqueraient la fréquence critique relativement basse du mécanisme et l'énergie d'activation de 0,8 eV.

Les mesures effectuées par Dryden (K) appuient cette hypothèse : lorsque les molécules encagées ont un petit diamètre moyen (par exemple CH30H), donc que les intéractions molécule-cage sont faibles, la fréquence critique reste très élevée, de l'ordre de 10" Hz. (fig.22. courbe A)

La conductivité observée aux B.F. résulterait de la présence de traces d'eau à la surface des cristaux après leur cristallisation. Elle est partiellement éliminée après chauffage à 75°C pendant 8 heures, ce qui explique le palier

observé sur & et l'absence de remontée de &". (fig.22. courbe B).

Pour vérifier la validité de cette interprétation, proposée par d'autres laboratoires (K) (J), nous comptons compléter ce travail par l'étude :

- d'un monocristal de clathrate H.C.M.. Le monocristal présentant des anisotropies (K).
- d'autres clathrates d'hydroquinone, avec des molécules "encagées" non polaires ou des molécules polaires de dimensions plus petites (pas de déformation de cages).

CONCLUSION

Par ce travail, nous avons mis en évidence les avantages de la résine SI 184 par rapport à ceux de l'huile de paraffine, utilisée comme support, elle permet l'étude des diélectriques pulvérulents ou en granules à forte conductivité.

Nous avons mis au point quelques cellules pour échantillon-pastille valables pour une large gamme de fréquence (1 KHz - 500 MHz) et proposé une méthode de détermination très rapide de la permittivité au moyen de tables. Ces cellules permettent l'étude diélectrique d'échantillons disponibles en très faible quantité; pour cette raison, elles ont déjà été très utilisées, en particulier dans le cas de monocristaux anisotropes. Il est en effet facile d'orienter l'échantillon par rapport au champ électrique (G) (Q).

Nous avons pu montrer le comportement d'une molécule polaire (cyanure de méthyle) dans une structure en cage (clathrate d'hydroquinone). Les résultats ont confirmé ceux obtenus sur des échantillons semblables dans d'autres laboratoires.

Les nouvelles techniques de mesure mises au point vont permettre :

- de poursuivre l'étude des clathrates en vue de mieux comprendre le rôle des molécules polaires dans les mécanismes H.F. des spectres des corps poreux alvéolaires.
- de vérifier sur des échantillons pulvérulents (zéolithes, silice, alumine Ketjen, etc...), l'existence d'un processus de réhydratation analogue à celui observé jusqu'à maintenant sur des échantillons granulaires au cours de leur déshydratation (0) (P). Pour cette étude, les résultats donnés par la spectrométrie hertzienne, seront discutés et comparés avec ceux obtenus sur les mêmes échantillons par d'autres méthodes (analyse thermogravimétrique, analyse enthalpique différentielle, diffraction des rayons X, résonance paramagnétique électronique et spectrométrie Raman).

ANNEXE

Pour le tracé rapide des spectres en ε' et ε" de nos échantillons, aux fréquences supérieures à IOO MHz, nous avons constitué des tables qui nous permettent d'obtenir les composantes b et g de l'admittance d'entrée réduite de la cellule dans le plan du mica; les abaques et les calculs habituels nous fournissent alors ε' et έ".

La methode du T.O.S. (déplacement l -l du minimum, accuité 2∆l de la resonance)permet d'écrire que:

$$b = -\frac{\sin 2v}{\cosh 2u - \cos 2v}$$
 (I)

$$g = \frac{\text{sh } 2u}{\text{ch } 2u - \cos 2v} \tag{2}$$

avec
$$2v = 2\beta(1 - l_m) + \pi$$

 $2u = 2Argsh(sin \beta \Delta l)$
 $\beta = 2\Pi F/c$

lorsque $\beta(1-1)$ et $\beta\Delta 1$ sont inférieurs à I,50 nous pouvons écrire (I) et (2) sous la forme:

b = - cotg v

 $g = u(I+b^2)$ avec $u = \beta \Delta 1$ Nous avons dressé des tables qui, à partir de $\beta(1-l_m)$, donnent b et $I+b^2$.

Exemple de dépouillement

| Mesures | Etalonnages | Opérations à effectuer | | | |
|---|---------------|------------------------|----------------|--------------------------|-------------------|
| | | 1500 - 300 M | ×β | lectures tables | lectures abaques |
| r = 300 MHz $r = 6,28.10^{-2}$ r = 26,55 cm | 1 = 7,42 cm | -19,13 | -I, 205 | b = 2,6I | ε'= 5,95 |
| 2Al'= 3,05 cm | 2Al = 0,17 cm | 2,88 | 9,05.10-2 | I+b ² = 7,8I3 | ε"= Ι , 24 |

Les tables nous fournissent un gain de temps appréciable lors des dépouillements des mesures, cependant, les approximations faites lors de leur établissement limitent leur utilisation à $\beta(1-1_m)$ et $\beta\Delta 1$ de l'ordre de I,50.

BIBLIOGRAPHIE

- (A) J.M. WACRENIER, J. FONTAINE, A. CHAPOTON, A. LEBRUN
 Revue Générale de l'Electricité 76 n°4, p 719-725, 1967
- (B)A. CHAPOTON,
 Thèse de 3ème Cycle, LILLE 1966
- (C)_{J.M. WACRENIER},
 Thèse de 3ème Cycle, LILLE 1968
- (D)_{J. JOUSSET}, Les matières plastiques, Dunod, 1961
- (E)_{J. VINDEVOCHEL},
 Thèse de 3ème Cycle, LILLE 1968
- (F)_{VON HIPPEL},
 Diélectriques et applications, Dunod, 1961
- (G)_{Y. BALCOU},
 Doctorat d'Etat, RENNES (à paraître)
- (H) MARTY,
 Permittivité complexe des diélectriques liquides, Rapport I.R.E. L., 1965
- (I)<u>A. LEBRUN</u>, Thèse, p 30 à 32, 1953
- (J)_{A. DURAND}, D.E.S., RENNES 1967

- (K) DRYDEN,
 Trans. Faraday Society, 1953
- (L) Sister HAGAN,
 Clathrate inclusion compounds,
 Reinhold Publishing Co NY. LONDON, 1962
- (M)_{HOFFMAN}, Journal of Research N.B.S., vol. 54, p 357-363, 1965
- (N) Journal of Chemical Physics
- (O)A. CHAPOTON, B. VANDORPE, J.M. WACRENIER,
 C.R. Académie des Sciences, t. 266, p 1317-1320, Mai 1968
- (P) A. CHAPOTON, B. VANDORPE, J.M. WACRENIER, C.R. Académie des Sciences, (à paraître)
- (Q)_{LONGUEVILLE},
 Thèse de 3ème Cycle, LILLE (à paraître)

