

Utilisation des données NIR

Considérations industrielles

Jean GUILMENT (jean.guilment@arkema.com)

Spectroscopie vibrationnelle, UV-Visible et analyse in / on / at-line

CERDATO / Laboratoire d'Etude des Matériaux (LEM)

Route du Rilsan

27470 Serquigny – FRANCE

Portable : 33 (0)6 03 20 23 60



Contrôle des procédés : Pourquoi?

➤ **Fournir au client des produits conformes aux spécifications**

➤ **Éviter de fabriquer des produits mauvais**

➤ **Améliorer le procédé**

- Fiabilité
- Productivité
- Sécurité
- Etc ...

➤ **Comprendre le procédé**

➤ **Développer un nouveau procédé**

Production

Développement

Recherche

Contrôle des procédés : comment?

Contrôle « off-line »

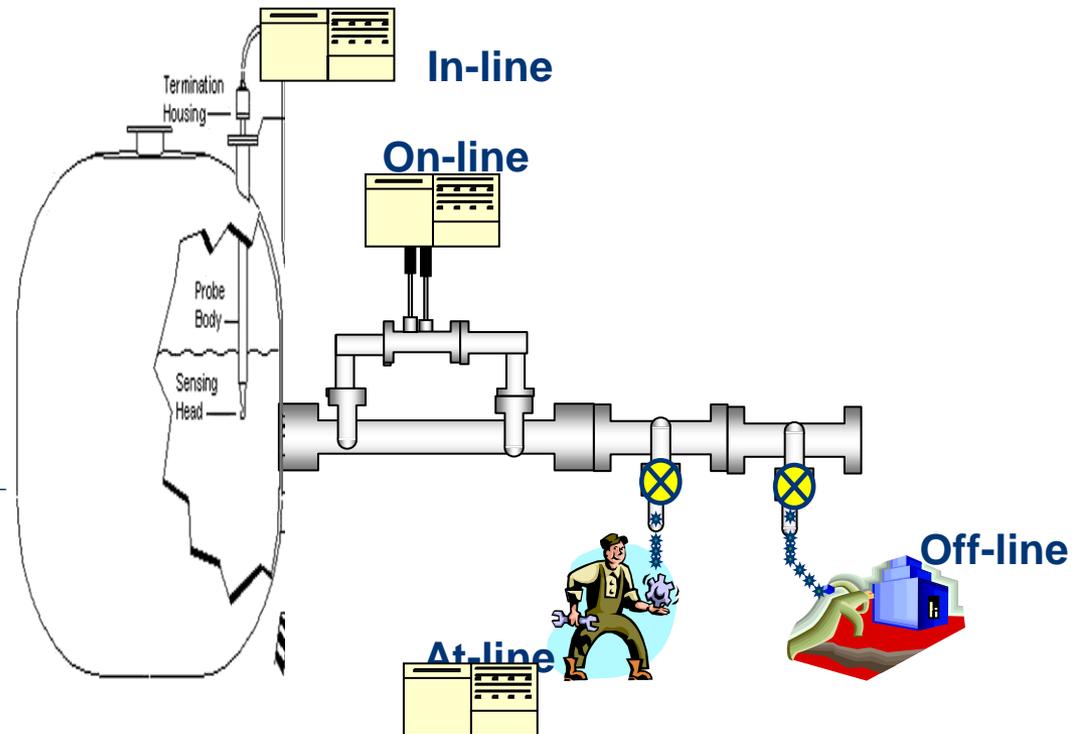
- Prélèvement
- Analyse au laboratoire de contrôle
- Méthodes « sophistiquées »
- Temps de réponse long

Contrôle « at-line »

- Prélèvement
- Analyse dans l'atelier
- Méthodes simples
- Temps de réponse court

Contrôle « In-line ou on-line »

- Boucle de prélèvement ou analyse in-situ
- Pas de manipulation d'échantillon
- Temps de réponse très court
- Information sur le procédé in-situ
- Maintenance?



Analyse en ligne d'un procédé

➤ Nécessité d'avoir des outils de mesure adaptés

- Sensibilité des instruments de mesure
- Rapidité de mesure
- Influence des changements dans le produit

➤ Nécessité d'avoir des outils de chimiométrie

- Analyse qualitative (ACP, SIMCA, Ident, ...)
- Analyse quantitative (PLS, ...)
- Analyse sans connaissance à priori



**Suivi de la
Polymérisation en phase solide
de poudres Polyamides
par spectroscopie Proche Infrarouge**

Polymérisation en phase solide de poudres par spectroscopie Proche Infrarouge

Procédé :

- Polymérisation par voie solide
- Élimination d'eau dans une enceinte chauffée et sous vide
- Passage du stade prépolymère au stade polymérique suivi par une mesure de viscosité en solution

Méthode actuelle

- Mesure de viscosité en solution
- Écart-type moyen 0.015
- Temps de mesure entre 1 et 2h

Le spectre NIR contient une information sur la longueur des chaînes polymères

Possibilité de corréler le NIR avec la visco

- $\eta = KM_w^\alpha$ avec $\alpha \sim 0.5$

Possibilité d'effectuer la mesure « at-line »

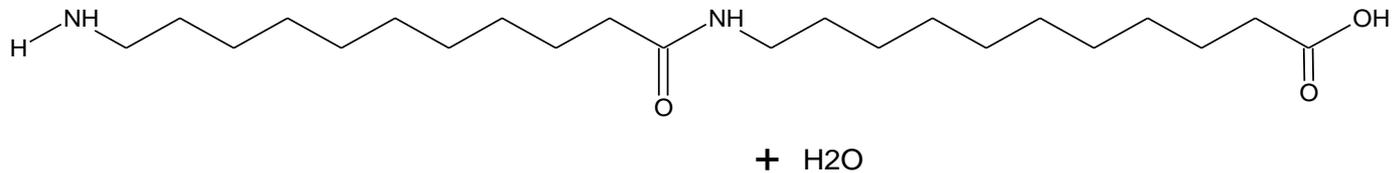
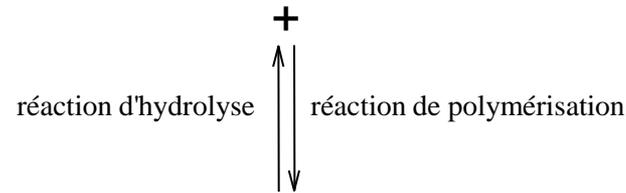
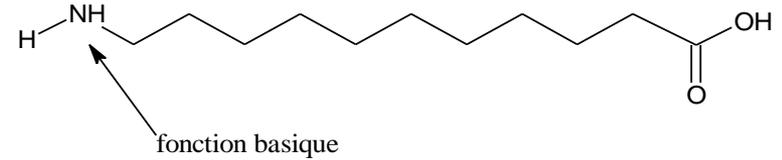
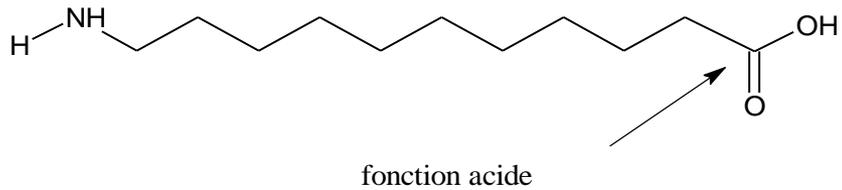
- Temps de mesure de l'ordre de la minute
- Mesure sans contact à travers le flacon
- Mesure par les opérateurs de production

Sensibilité de la mesure NIR

- à la température de l'échantillon (temps d'attente environ 10 minutes)
- à la teneur en eau (nécessité d'étalonner sur produit sec)

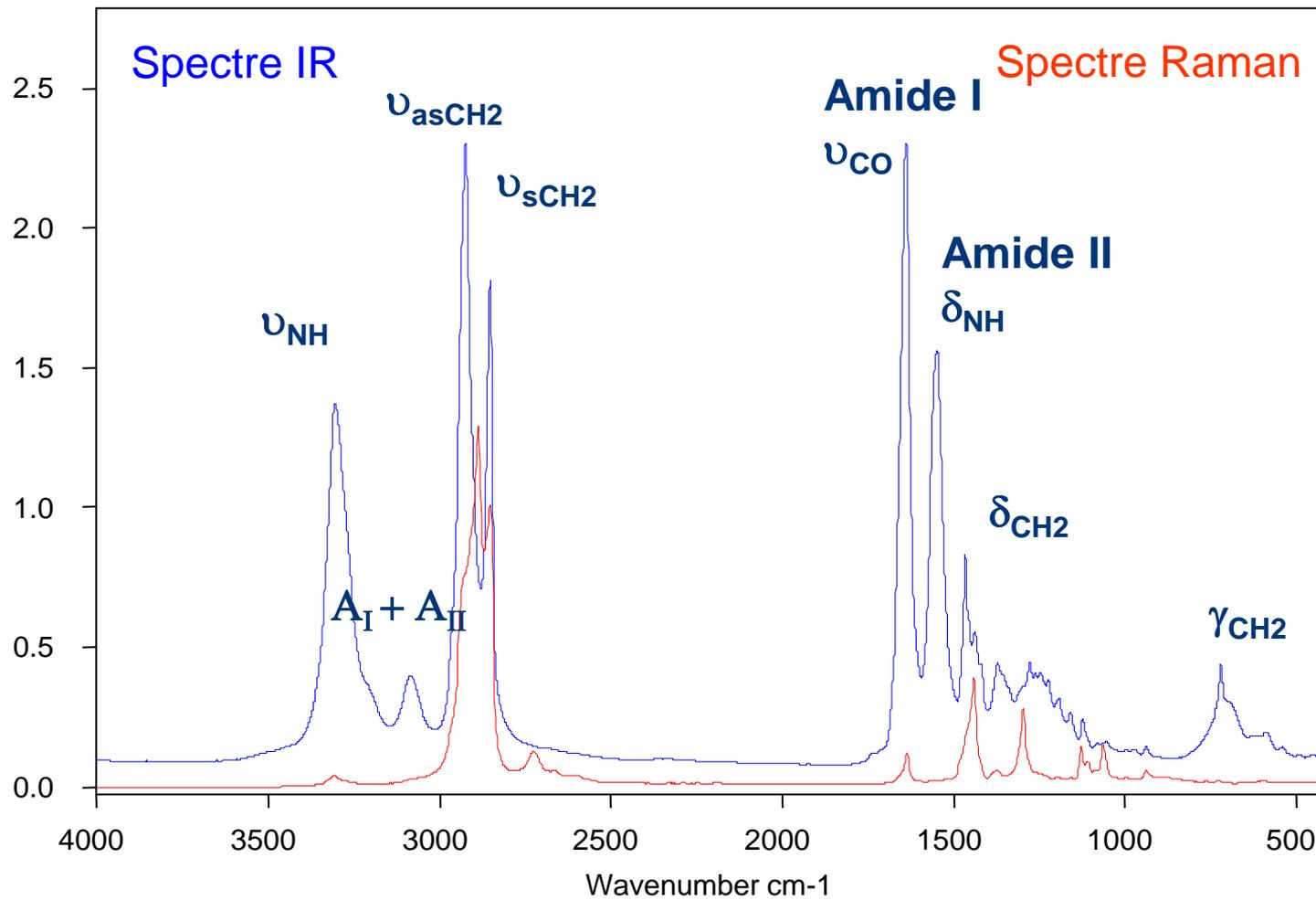
Possibilité de mesurer la teneur en eau

Mécanisme de réaction de polycondensation

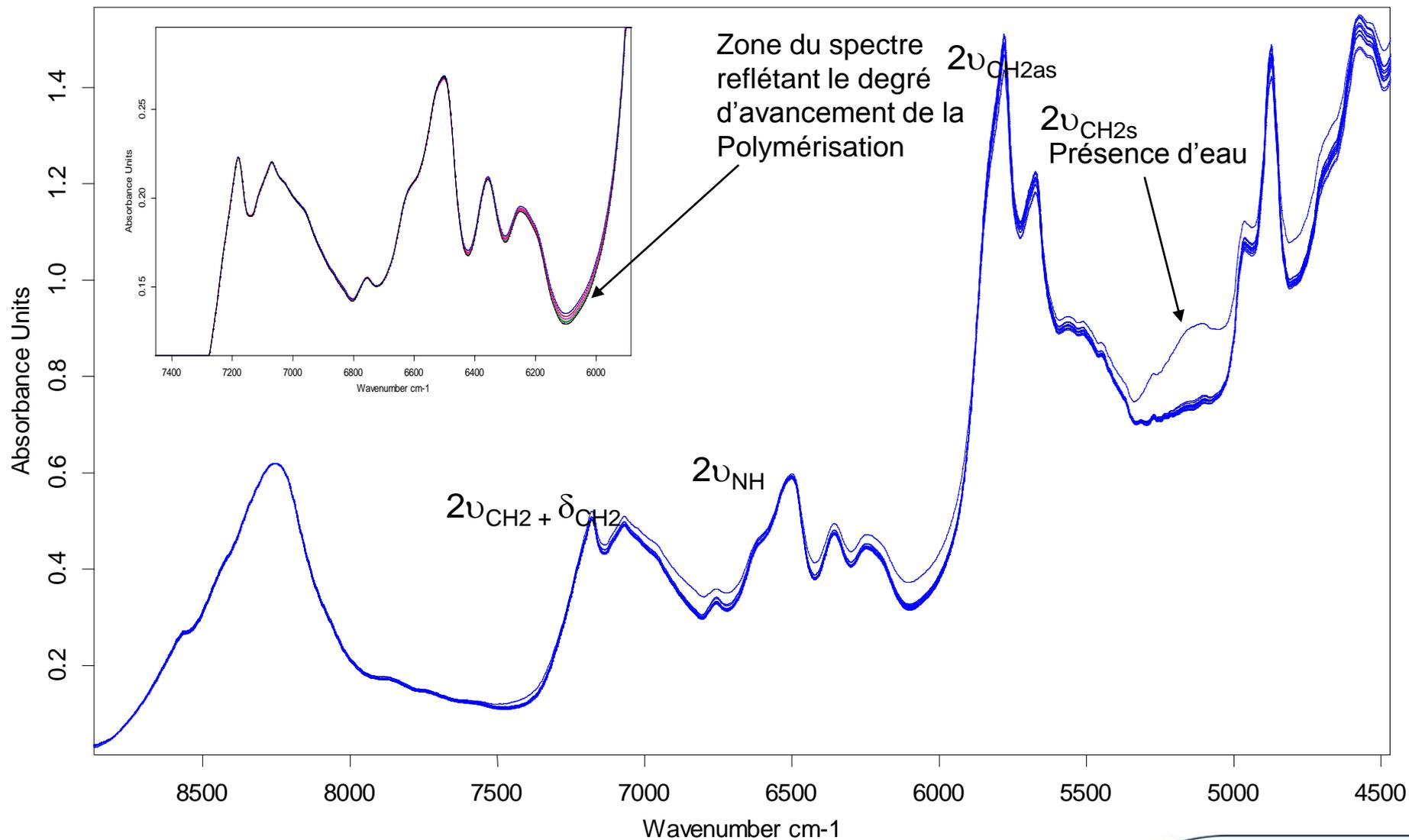


- Diminution du nombre de groupements acides et amine
- Augmentation du nombre de groupements amide

Réponse spectroscopique IR et Raman du PA11

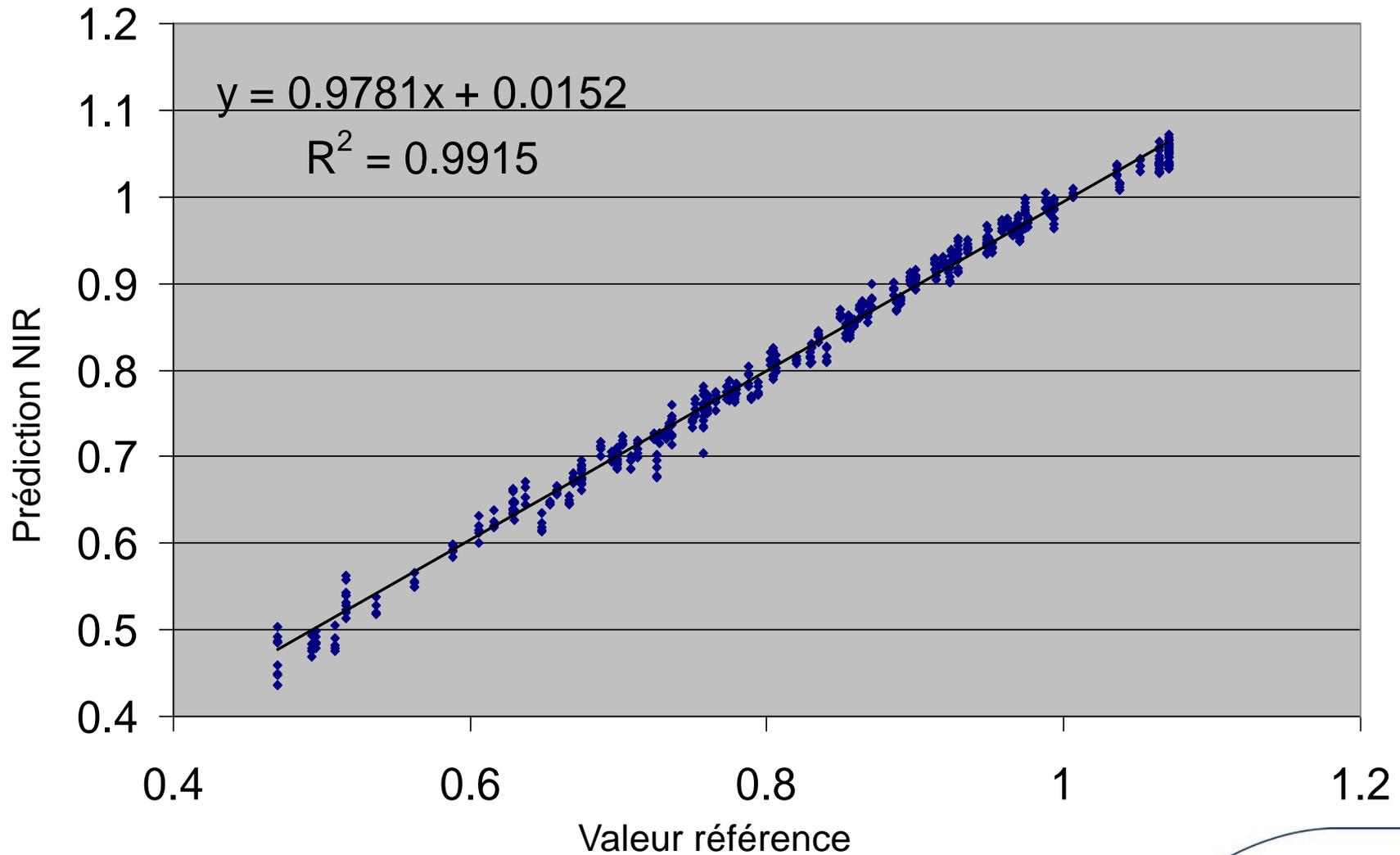


Exemple de polymérisation en phase solide

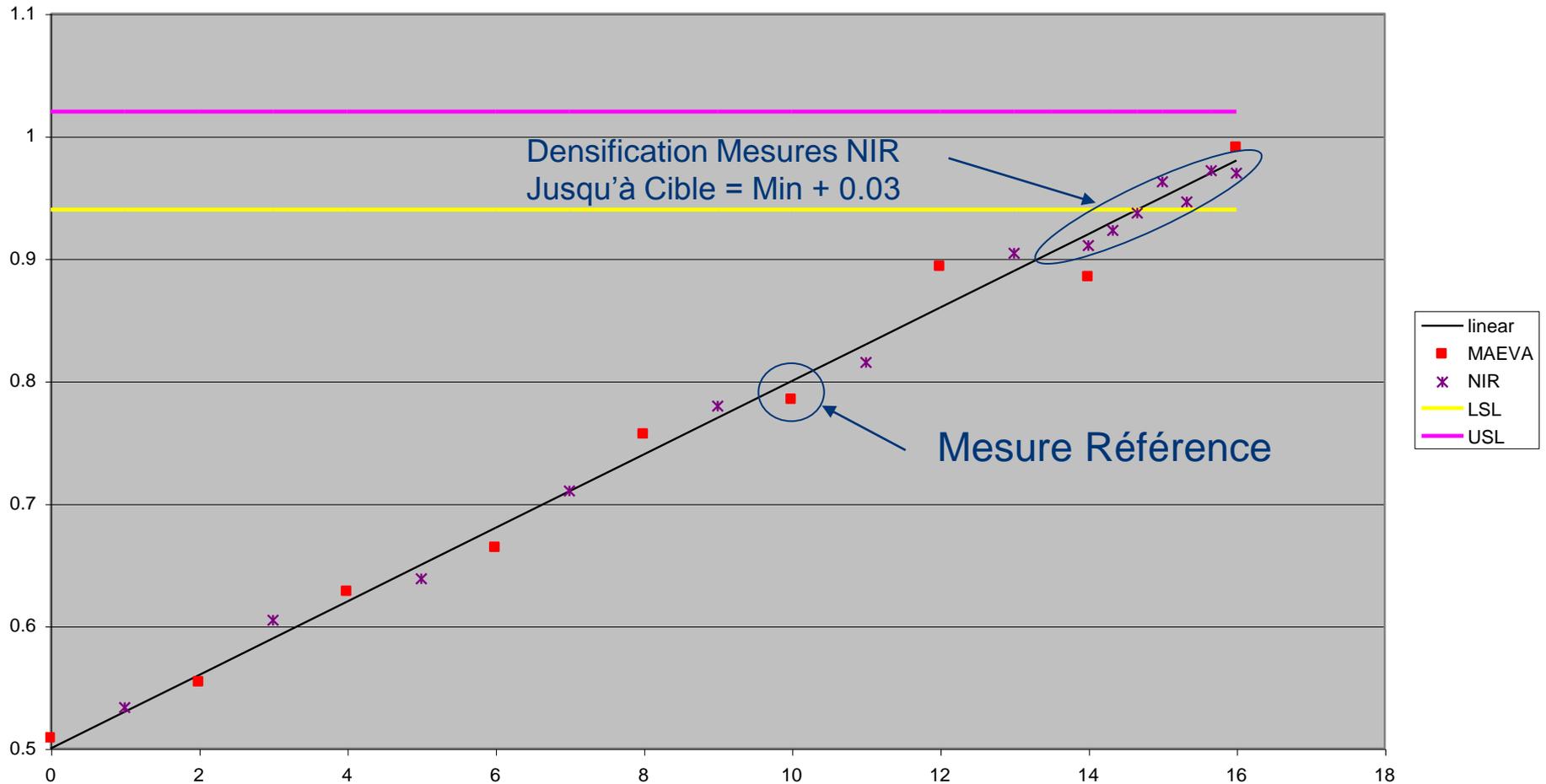


Faisabilité suivi de la polymérisation en phase solide

Poudre Naturelle (Spécifications : 095 - 1.00)

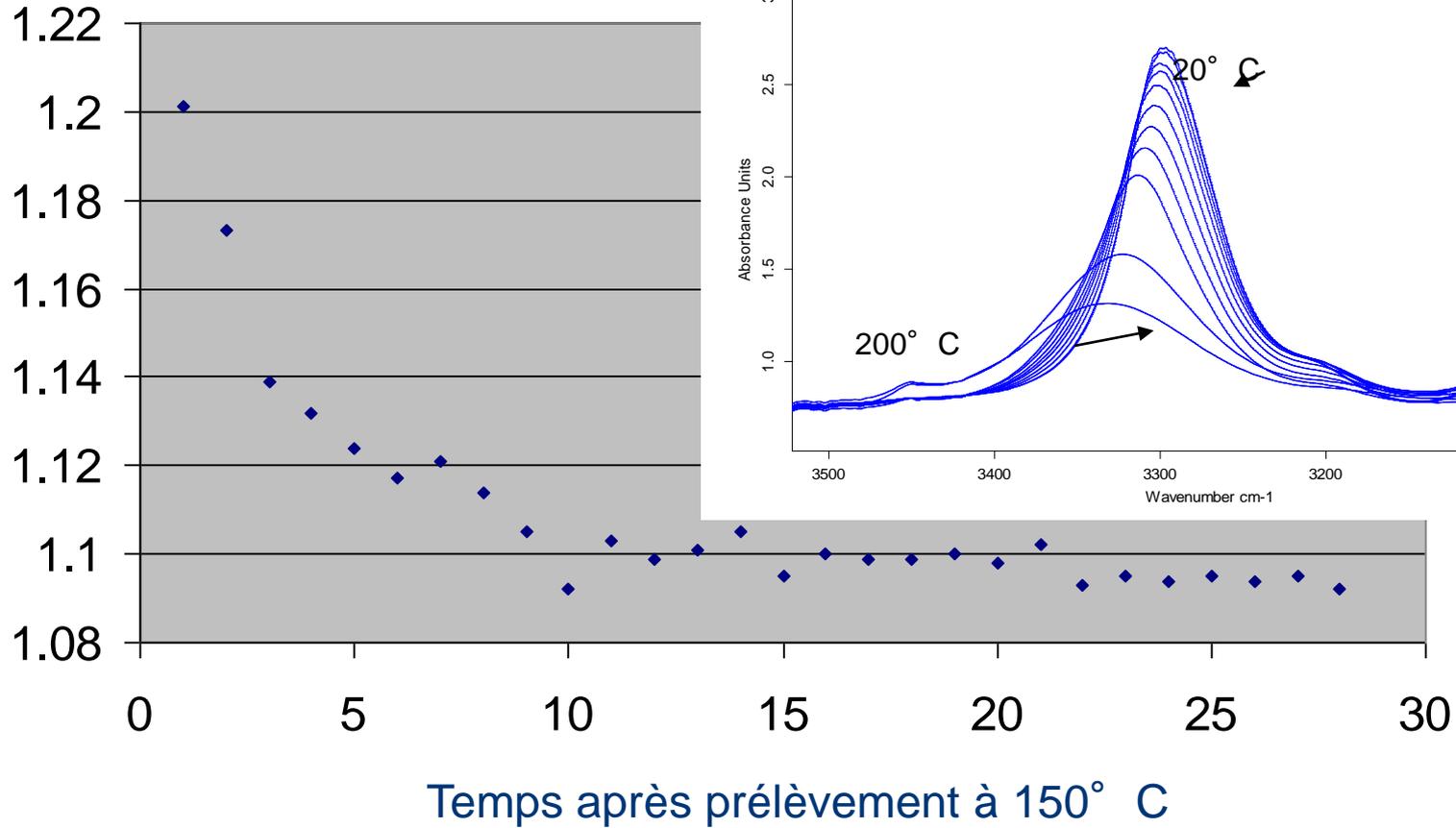


Nouveau protocole de suivi du procédé



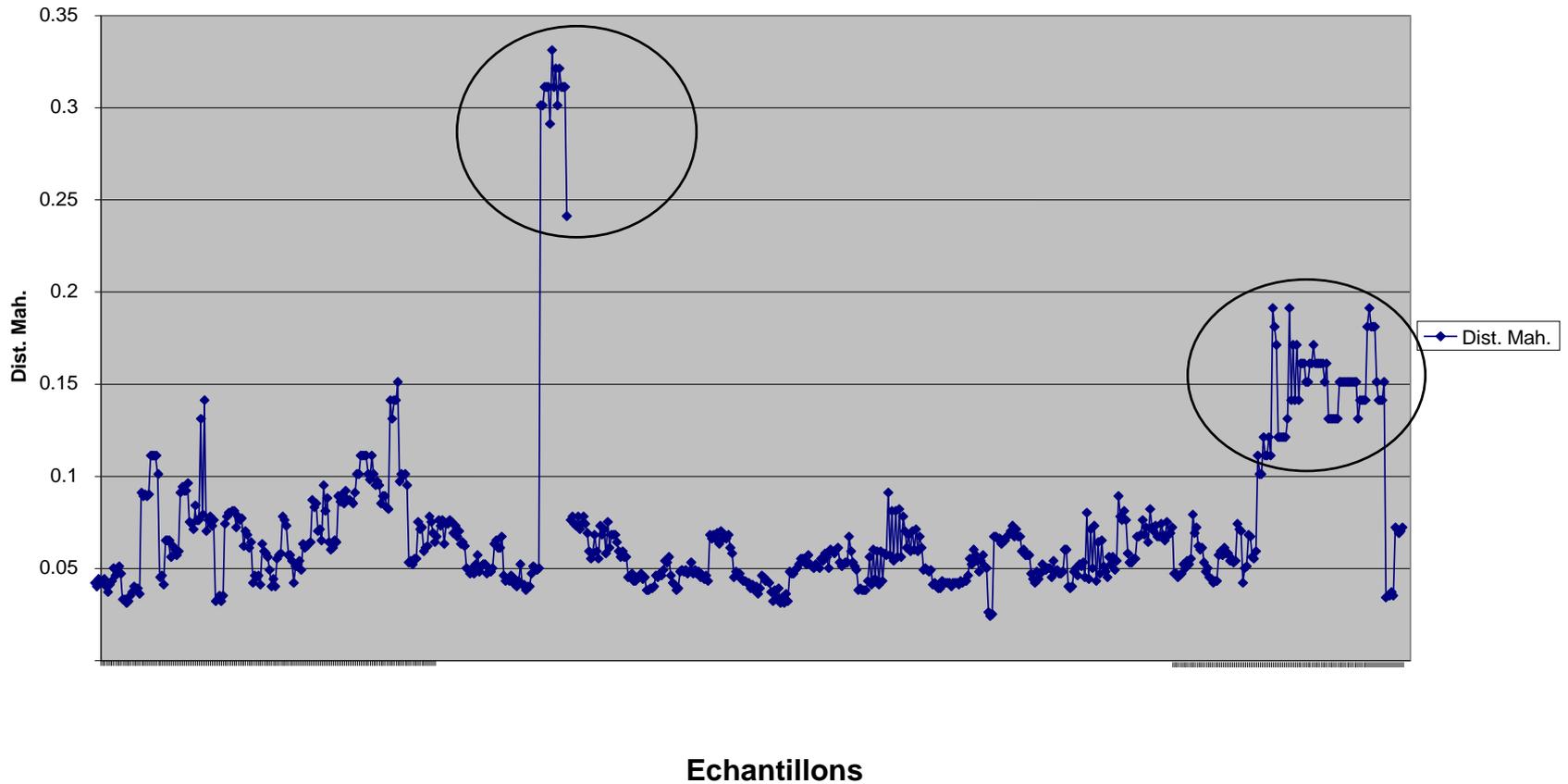
Effet de la température

effet de la température



Indications supplémentaires NIR

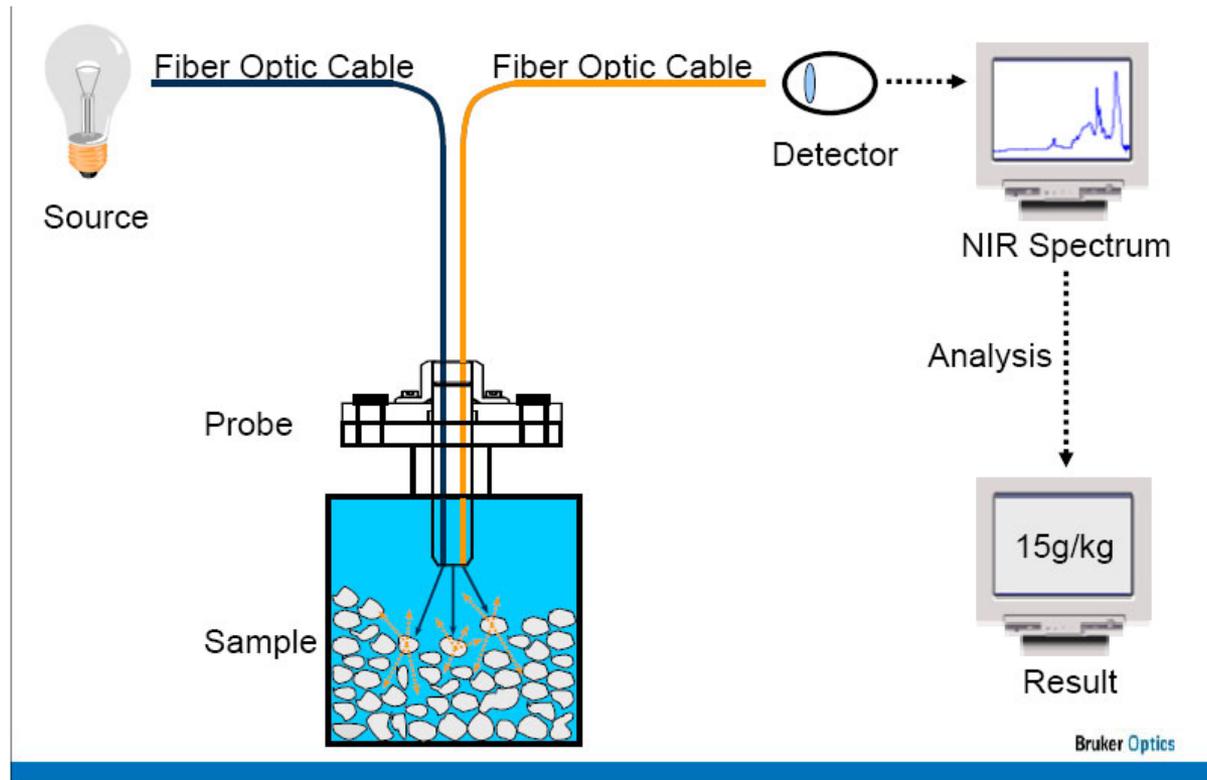
Dist. Mah. = f(échantillons)





Suivi en ligne de la Polymérisation en phase solide de poudres

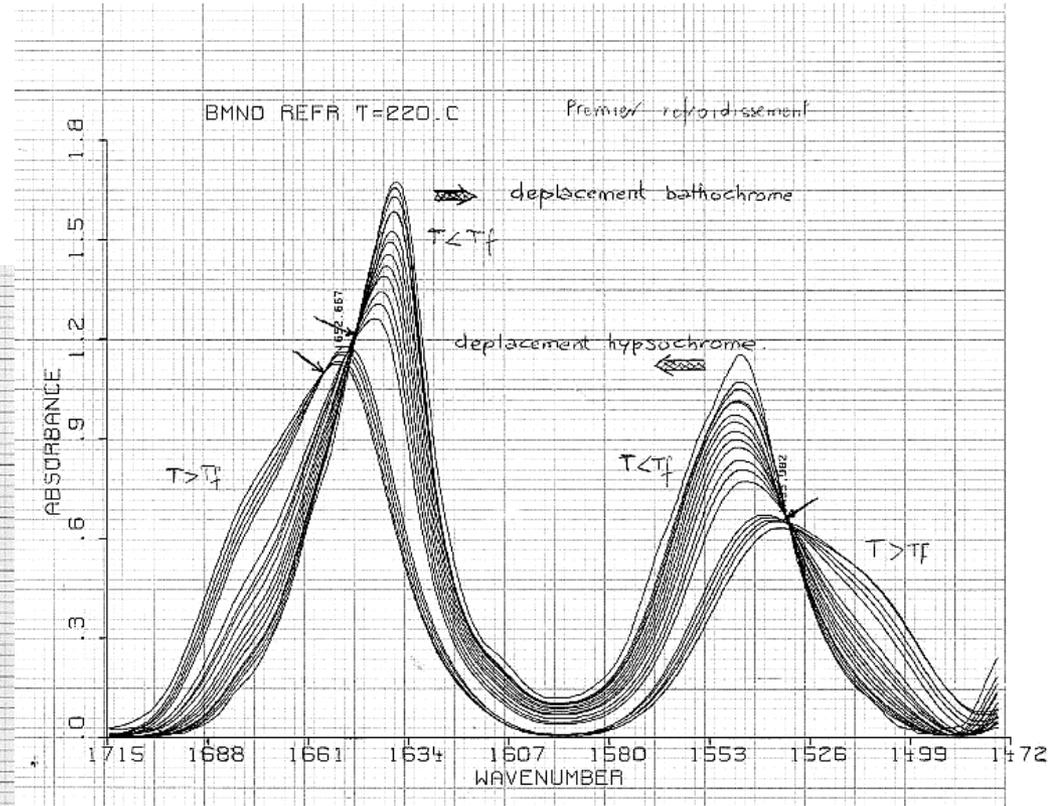
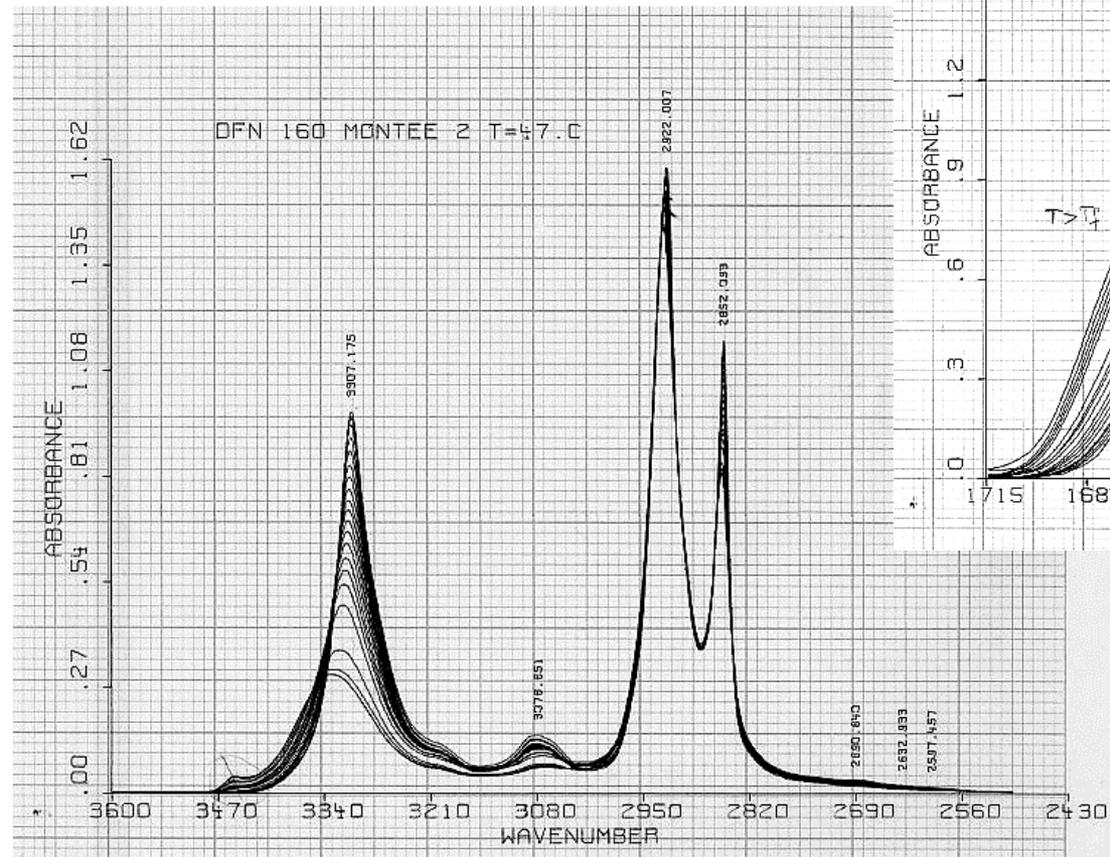
Principe de la mesure en ligne sur poudres



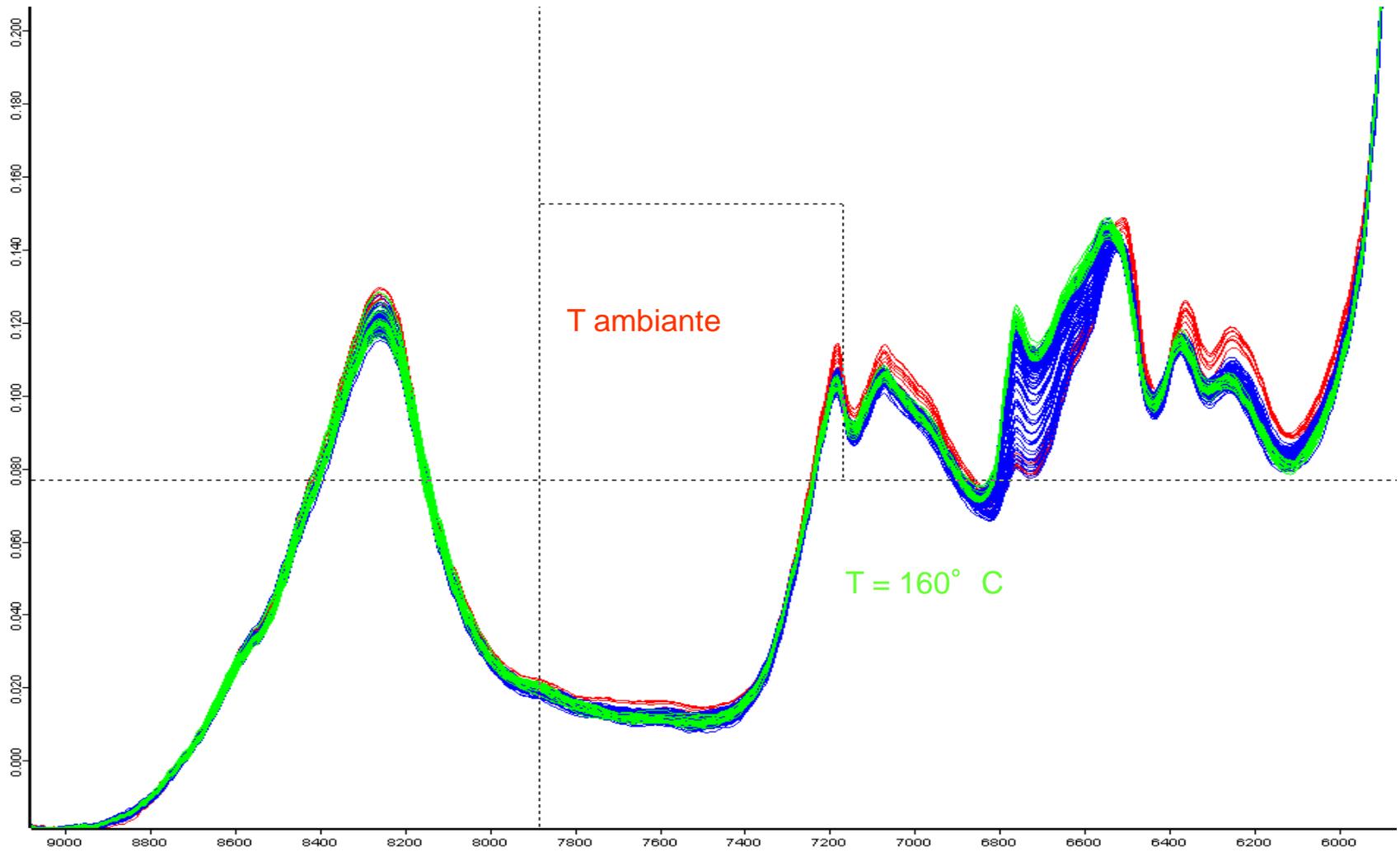
Vue du montage



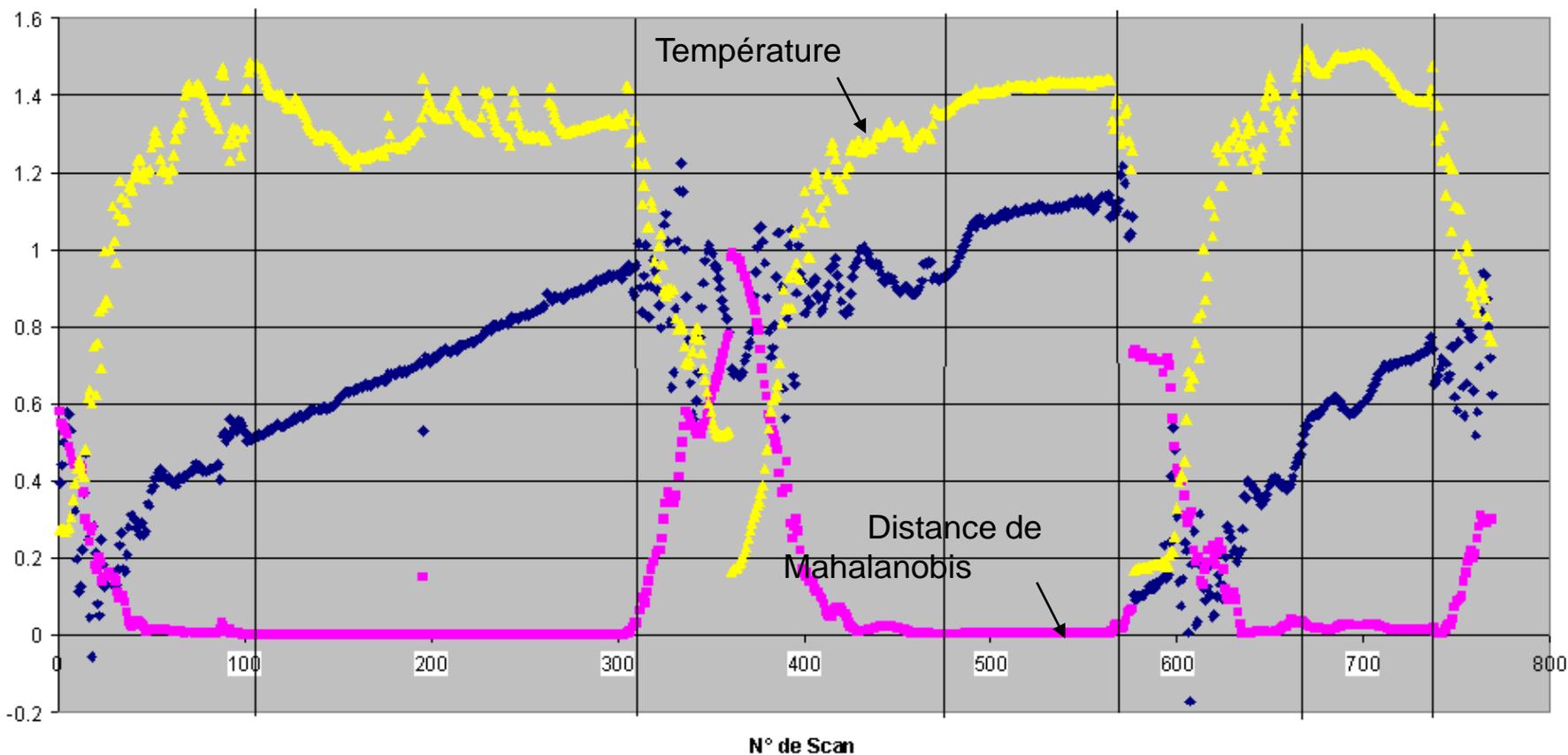
Evolution du spectre IR avec la température



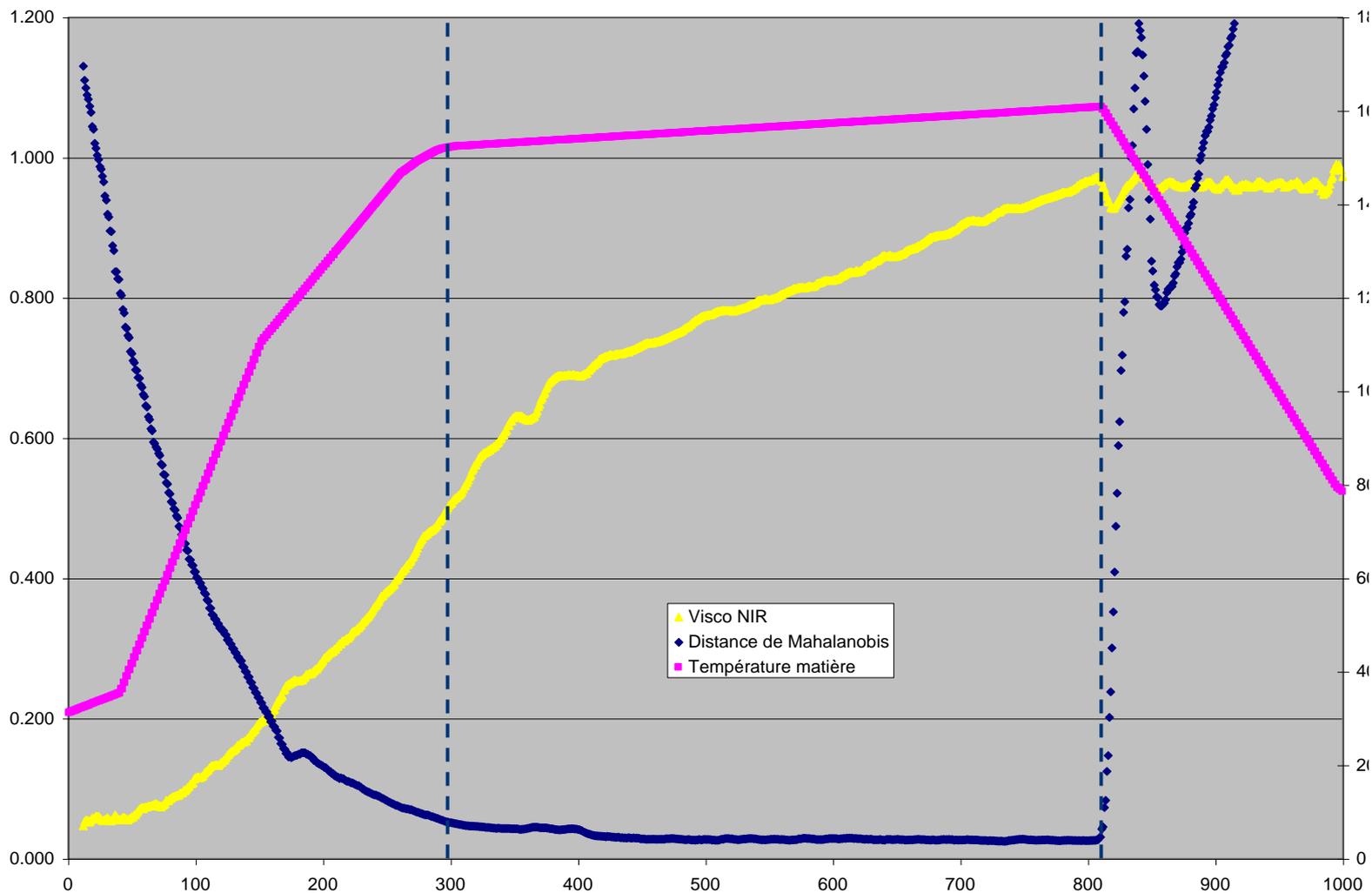
Evolution du spectre NIR avec la température



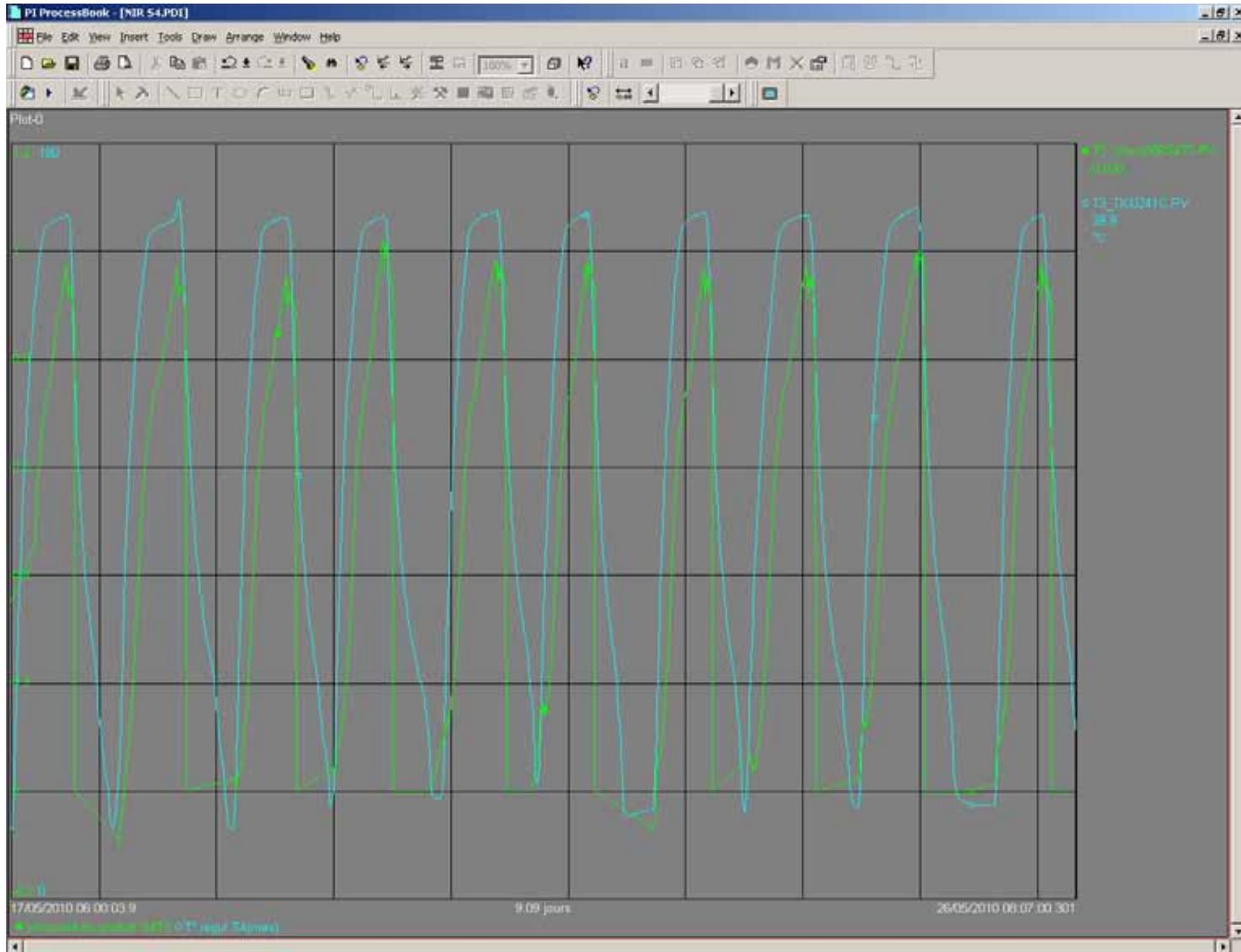
Exemple de suivi de réactions en ligne : pilote



Exemple de suivi de réactions en ligne : usine



Exemple de suivi de réactions en ligne



Conclusion

➤ Analyse « at-line » dans l'atelier

- Pilotage par NIR
- **Sensibilité à la température et à l'eau**
- Résultats équivalents à la mesure de référence
- Temps de réponse divisé par 8 à 10
- Modèles transférables entre plusieurs spectros
- **Importance du suivi des appareils (précision en nombres d'onde sur la vapeur d'eau, variation inférieure à 0.1 cm^{-1})**

➤ La faisabilité de l'analyse "in-line" est démontrée

- Essais sur réacteur pilote sur plusieurs grades
- **Logiciel "process" permet de transmettre les données directement vers l'automate de contrôle de la production**
- Suivi de la visco avec déclenchement sur la distance de Mahalanobis

Limitations / perspectives

Facteurs qui perturbent les prédictions du degré de polymérisation par PLS, empêchant d'établir un seul modèle général pour tous les types de produits, à l'aide des fonctionnalités actuelles du logiciel OPUS.

- La teneur en charge minérale
 - A l'heure actuelle, il est nécessaire d'établir des modèles étalonnés pour chaque type de produit.
- La granulométrie des poudres (éventuellement la forme)
- La température de l'échantillon
- L'humidité de l'échantillon
 - Les facteurs température et humidité sont minimisés au niveau du protocole de mesure
- La variabilité de la matière première
 - La variabilité de la matière première dépend de l'approvisionnement et est supposée faible et contrôlée.
- Le colorant utilisé (bleu, gris, noir, etc.)
 - Avec le noir ou le gris, il est difficile d'obtenir un spectre de bonne qualité.

Limitations / perspectives

➤ **Gestions de bases de données importantes**

- Collecte d'environ 1 spectre par minute
- Informations de référence lacunaires : 1 prélèvement toutes les heures

➤ **Beaucoup de sources de variation non maîtrisées**

- Température variable
- Collecte du background deux fois par an (voire 1)
- Changement de taux de charge
- Changement de catalyse

➤ **Variations spectrales non linéaires**



MERCI DE VOTRE ATTENTION