

Analyse par spectroscopie proche infrarouge (PIR) et applications aux polymères

G. Lachenal

Laboratoire d'Études des Matériaux Plastiques & Biomatériaux, Université Claude Bernard - Lyon 1,
43 boulevard du 11 Novembre 1918, 69622 Villeurbanne Cedex, France

The fundamental studies of spectra and dynamics of coupled vibrational high energy state of small polyatomic molecules are subject to a large development due to new experimental techniques. The great anharmonicity of C–H, N–H, O–H groups give absorptions in the near IR region and have been used to analyse and characterise polymers, often in conjunction with statistical packages. In the presence of highly overlapping and low resolution spectra, chemometric methods are the only way to obtain accurate results. Nevertheless the analyst would be more at ease using quantitative band analysis (with appropriated treatment) if the spectra are of high quality and band assignments available in the open literature. Often the weak absorbance in the NIR region allows to study more realistic polymeric samples than classic transmission technique in the mid IR region using very thin samples and some problems associated with mid IR sampling are alleviated through the use of NIR spectroscopy. High analytical capabilities of NIR spectroscopy made this technique very suitable for rapid and non-destructive polymeric composite analyses in terms of ease of sampling, cost and reliability. However, NIR spectra of polymers need to be interpreted, as in the case of the mid IR spectra, for better utilization of this technique.

La découverte de la région du proche infrarouge (PIR) est attribuée à William Herschel qui présenta en avril 1800 un travail intitulé «Experiments on the Refrangibility of the Invisible Rays of the Sun» devant la Royal Society. Mais il a fallu attendre 1881 pour que Abney et Festing enregistrent les spectres de plusieurs liquides organiques et 1905 pour que Coblenz enregistre les spectres de 19 substances et postule que ces bandes puissent faire partie d'une série d'harmoniques. En 1929 Ellis, dans une revue, cite 44 travaux concernant l'absorption de liquides organiques et en 1954 Kaye fait une revue des travaux du proche infrarouge et cite déjà 106 références. Après 1950 les industriels comme Kodak, Shell, ICI Plastic division etc. s'intéressent aux applications du proche IR. En 1954 un spectrophotomètre équipé d'un détecteur photoélectrique, le Cary 14, fit son apparition et permit le développement de nombreuses recherches et le potentiel de l'analyse quantitative proche IR fut reconnu. L'ère moderne de l'analyse PIR était née, et les améliorations continues jusqu'à nos jours (performances et fiabilité) permettent au proche IR d'apporter des solutions analytiques dans des domaines très variés.

Pour beaucoup de chercheurs des départements de chimie, la spectroscopie proche infrarouge est surtout une méthode quantitative puissante mais empirique, utilisant des programmes d'exploitation basés sur les statistiques. Mais il ne faut pas oublier qu'au départ il y a toujours un spectre dont les bandes sont plus ou moins bien résolues suivant la complexité des mélanges étudiés. L'étude fondamentale des spectres proche infrarouge de petites molécules s'est considérablement développée ces dernières années grâce aux techniques nouvelles comme l'ICLAS et la formulation d'hamiltoniens qui prennent en compte les interactions anharmoniques et les résonances entre les vibrations couplées.

La spectroscopie proche infrarouge est largement utilisée pour l'analyse qualitative et quantitative de composés contenant des groupements C–H, N–H, O–H, S–H, dont les vibrations sont fortement anharmoniques. Bien que les applications aient été longtemps principalement orientées vers l'agro-alimentaire grâce aux progrès des méthodes de chimométrie, cette technique s'applique aussi avec succès pour l'analyse des polymères, biopolymères et composites. C'est l'une des rares techniques non-destructives pouvant être utilisée du laboratoire jusqu'au contrôle de process en ligne, même dans les lieux à risques. Le nombre croissant de publications témoigne du renouveau d'intérêt pour cette technique. Après avoir rapidement abordé l'aspect fondamental, sans entrer ni dans les détails ni dans les calculs, diverses applications concernant l'étude des polymères seront brièvement présentées afin de montrer la diversité et la potentialité de cette spectroscopie. L'aspect « chimométrie » qui a été l'objet de divers articles dans ce journal ne sera pas présenté.

Le tableau suivant donne la correspondance des longueurs d'onde, des nombres d'onde et des fréquences pour le visible et les diverses régions de l'infrarouge, les limites de ces régions pouvant légèrement fluctuer suivant les auteurs.

Tableau I. Les régions visible et infrarouge.

Region	l (cm)	ν (Hz)	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1})
Visible	$3,8 \times 10^{-5}$ à	$7,9 \times 10^{14}$ à	26 300 à
	$7,8 \times 10^{-5}$	$3,8 \times 10^{14}$	12 800
Proche IR	$7,8 \times 10^{-5}$ à	$3,8 \times 10^{14}$ à	12 800 à
	$2,5 \times 10^{-4}$	$1,2 \times 10^{14}$	4 000
IR moyen	$2,5 \times 10^{-4}$	$1,2 \times 10^{14}$ à	4 000 à
	à 5×10^{-3}	6×10^{12}	200

Aspects fondamentaux du PIR

Dans la zone spectrale du proche infrarouge, les bandes d'absorption sont beaucoup moins intenses que celles observées dans l'infrarouge moyen, ce qui peut être dans certains cas un avantage : il sera possible d'étudier directement en transmission des échantillons relativement épais. Par exemple lorsqu'on travaille en transmission avec un mélange résine époxy et durcisseur diamine aromatique (DDM) de 0,8 mm d'épaisseur le faisceau est pratiquement totalement absorbé dans l'infrarouge moyen tandis que le spectre proche infrarouge est parfaitement utilisable comme le montre la figure 1.

Ces bandes d'absorption PIR ne sont pas dues aux vibrations fondamentales des molécules [1], mais à des phénomènes plus complexes : les vibrations harmoniques et les vibrations de combinaisons [2,3]. Le tableau II présente les types de transitions observées dans différentes régions du spectre électromagnétique.

Bandes harmoniques

Lorsqu'on trace un spectre infrarouge, on obtient généralement un nombre de bandes plus important que celui prévu par la formule « 3 N-6 » avec N = nombre d'atomes. Ceci est dû en premier lieu aux bandes dites « harmoniques » qui

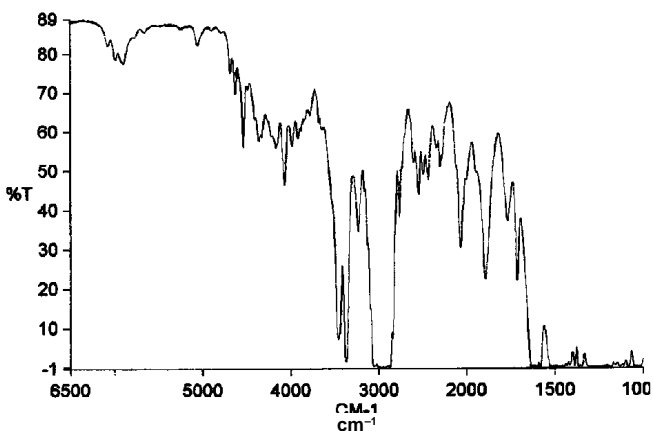


Figure 1. Spectre IR moyen et PIR d'une formulation époxy DDM en cours de réticulation.

Tableau II. Régions du spectre et types de transitions observées.

Région	Longueur d'onde	Transitions observées
Visible	380 à 780 nm	transitions électroniques
Proche IR	780 à 2500 nm	harmoniques et combinaisons
IR moyen	2500 à 40000 nm	vibrations fondamentales*

* des bandes harmoniques ou de combinaisons peuvent être observées dans l'infrarouge moyen mais comme elles sont généralement beaucoup moins intenses que les fondamentales elles sont négligées.

sont des transitions entre l'état fondamental et les états énergétiques supérieurs de l'oscillateur à condition qu'il soit anharmonique. L'oscillateur harmonique (loi de Hooke) qui peut être pris en première approximation pour le calcul des bandes fondamentales [1-3], ne rendra pas compte des bandes anharmoniques, car dans ce modèle seules les transitions $V_i = \pm 1$ sont autorisées (ce qui est observé pour une molécule symétrique comme H_2). En pratique les vibrations moléculaires sont plus ou moins anharmoniques et la courbe d'énergie potentielle suit approximativement le potentiel de Morse qui est une expression purement empirique. La position de ces bandes harmoniques est généralement légèrement inférieure à un multiple entier de la fréquence fondamentale. On constate effectivement que les valeurs des fréquences observées sont différentes de celles calculées à partir de l'oscillateur harmonique. Dans le modèle anharmonique, pour le V_i ème mode de vibration, en se limitant au terme d'ordre 2, l'énergie E_{v_i} sera donnée par la formule

$$E_{v_i} = h \nu_{oi} (v_i + d/2) - h x_i \nu_{oi} (v_i + d/2)^2$$

exprimé en joules

avec

- ν_{oi} = fréquence de vibration (exprimée Hertz).
- x_i = constante d'anharmonicité
- h = constante de Planck
- v_i = nombre quantique de vibration
- d = constante de dégénérescence.

Souvent les spectroscopistes utilisent les nombres d'onde, en cm^{-1} au lieu des fréquences en hertz qui sont peu pratiques comme on le voit dans le tableau I. La formule devient pour $d = 1$:

$$E_v/hc = (V + 1/2) \bar{\omega}_a - (V + 1/2)^2 \bar{\omega}_a x_i \text{ (en } cm^{-1}\text{)}$$

avec $V = 1, 2, 3...$

avec c = vitesse de la lumière.

$\bar{\omega}_a$ oscillation exprimée en nombre d'onde, x_i correspond à une constante d'anharmonicité, ce nombre est petit et positif. Il s'en suit que l'espace entre les niveaux d'énergie diminuera quand V augmentera, ces niveaux vont converger vers une valeur limite qui correspond à la dissociation (coupure de la liaison). Si la constante x_i est nulle, on retombe sur le cas de l'oscillateur harmonique.

La formule ci-dessus est souvent écrite sous la forme condensée :

$$E_v/hc = (V + 1/2) \bar{\omega}_a - (V + 1/2)^2 x_M \text{ (en } cm^{-1}\text{)}$$

avec $V = 1, 2, 3...$

avec $x_M = \bar{\omega}_a x_i$ harmonicité exprimé en cm^{-1} . l'indice M fait référence au potentiel de Morse.

Le tableau III donne la position des bande de vibration N-H d'amide primaire et l'anharmonicité (notons que ces bandes sont très sensibles aux interactions du type hydrogène). En première approximation, pour la première bande harmonique, le déplacement dû à l'anharmonicité calculé à partir de la position de la bande fondamentale, est compris entre 1 et 5 %.

Les ouvrages de Barchwitz présentent en détails avec tous les calculs ce type de représentation des vibrations, dite représentation par les modes normaux [4,5].

Pour les molécules simples, les constantes d'anharmonicité peuvent être calculées avec une bonne précision comme le montre l'article de Duncan [6].

Tableau III. Bande de vibration N – H d'amide aliphatique primaire et harmonicité.

Vibration	fondamentale	1 ^{er} harmonique	Anharmonicité
élongation N – H symétrique	3420 cm ⁻¹	6735 cm ⁻¹	105 cm ⁻¹
élongation N – H asymétrique	3530 cm ⁻¹	6995 cm ⁻¹	65 cm ⁻¹

Bandes de combinaisons

En plus des harmoniques, les bandes de combinaisons, résultant de l'interaction de deux ou plusieurs modes de vibration pour un même groupe fonctionnel, donnent lieu à une absorption dans le proche infrarouge. Dans ces transitions, un photon excite deux ou plusieurs vibrations simultanément en augmentant le nombre quantique de chaque niveau énergétique. Le photon qui a la bonne énergie ($E = h\nu$), induira une transition à une fréquence approximativement égale à la somme des fréquences des transitions qui existent indépendamment. Le chloroforme qui a une vibration de valence C–H à 3 019 cm⁻¹ et une vibration de déformation à 1216 cm⁻¹ aura aussi une faible bande de combinaison à 4217 cm⁻¹, valeur qui est un peu plus faible que la simple somme des nombre d'ondes, soit 4 235 cm⁻¹, ceci est dû à la constante d'anharmonicité. Comme précédemment un calcul théorique permet de prévoir la position des vibrations des molécules simples avec une bonne approximation [6] pour les premiers niveaux excités. Des zones de transition de groupements CH, NH et OH sont données dans le tableau IV.

Un autre phénomène compliquant l'interprétation des spectres, comme l'a fait remarquer N. Zanier [7], est causé par divers types de résonances entre différentes vibrations.

Résonance de FERMI

Ce phénomène résulte de l'interaction d'une vibration fondamentale avec une bande harmonique ou une bande de combinaison qui ont approximativement la même longueur d'onde et qui appartiennent au même groupe de symétrie.

Tableau IV. Exemple de vibrations dans le proche infrarouge.

Longueur d'onde	Nombre d'onde	Transitions observées
2500 à 2200 nm	4000 à 4500 cm ⁻¹	C – H combinaisons
2200 à 1800	4500 à 5500	O – H, N – H combinaisons
1800 à 1600	5500 à 6250	C – H 1 ^{er} harmoniques
1600 à 1425	6250 à 7000	O – H, N – H 1 ^{er} harmoniques
1425 à 1300	7000 à 7700	C – H combinaisons
1300 à 1100	7700 à 9000	C – H 2 ^{ème} harmoniques

Le résultat sera l'apparition de deux bandes également déplacées de chaque côté des bandes initialement prévues (la bande de plus basse fréquence va se déplacer vers une fréquence encore plus basse et inversement la bande de fréquence élevée va se déplacer de la même valeur vers les hautes fréquences). L'intensité de ces bandes est aussi fortement perturbée. L'intensité de la bande la plus faible augmente tandis que celle de la bande la plus forte diminue, si bien que souvent elles deviennent presque égales. Cet effet est appelé *résonance de Fermi*. Il peut se produire dans la région de l'infrarouge moyen mais aussi dans le proche infrarouge. Cette résonance peut se rapprocher de celle de deux pendules connectés, si leurs fréquences sont assez différentes ils oscillent de manière indépendante par contre si leurs fréquences sont voisines, ils entrent en résonance.

L'exemple le plus classique de la résonance de Fermi se trouve dans le spectre Raman du CO₂ qui présente deux bandes intenses à 1388 et 1285 cm⁻¹. Ces deux vibrations se perturbent mutuellement. Elles proviennent de l'interaction entre la vibration fondamentale ν_1 et la première harmonique de la vibration de déformation $2\nu_2$ qui devrait apparaître, en l'absence de résonance, vers 667×2 soit 1 334 cm⁻¹. Les deux bandes ne se trouvent pas à la position escomptée et l'intensité de l'harmonique, qui devrait être faible, est du même ordre de grandeur que celle de la bande fondamentale. Des exemples de ce phénomène appliqué aux polymères dans l'infrarouge moyen sont décrits par Siesler et Holland-Moritz [8] et Fina [9], tandis que Griffiths [10] présente et discute des exemples de résonance dans le proche infrarouge.

Si on admet que l'intensité d'absorption de la bande harmonique non perturbée est négligeable par rapport à l'intensité de la bande fondamentale non perturbée, le déplacement causé par la résonance de Fermi peut être estimé en utilisant la relation suivante :

$$\bar{\nu} = \frac{\bar{\nu}_1 + \bar{\nu}_2}{2} \pm \frac{\bar{\nu}_1 - \bar{\nu}_2}{2} \left(\frac{\rho - 1}{\rho + 1} \right)$$

où $\bar{\nu}$ est le nombre d'onde où devait se produire la bande, $\bar{\nu}_1$ et $\bar{\nu}_2$ les nombres d'onde observés expérimentalement et ρ le rapport des intensités d'absorption des deux bandes que l'on observe expérimentalement.

Résonance de Darling-Dennison

La résonance de Darling-Dennison provient de l'interaction entre niveaux de vibration d'énergie équivalente (harmonique-harmonique ou harmonique-combinaison). Elle a été observée pour la première fois dans le cas de l'eau où la bande fondamentale détectée en Raman se trouvait à 40 cm⁻¹ de la position calculée. Dans le contexte des modes normaux, il a été montré que cela provenait de l'interaction de vibrations ν_1 et ν_3 . Ces effets ne sont pas du premier ordre car ν_1 et ν_3 ont des caractères de symétries différentes (A_1 et B_1) et par conséquent ne peuvent pas réagir directement, par contre les harmoniques peuvent changer de classe de symétrie et donc pouvoir interagir. Dans le cas de l'eau la résonance de Darling-Dennison se produit dès le premier niveau d'harmonique et est importante. Il sera nécessaire de la prendre en compte dans les calculs dès les premiers modes excités.

Interaction de Coriolis

Quand une molécule vibre et tourne simultanément, deux forces peuvent apparaître. L'une est la force centrifuge, l'autre est la force de Coriolis. Les couplages qui peuvent se produire entre deux modes de vibration en présence de rotation ont été reliés à cette *force de Coriolis*. On a trouvé que les interactions de Coriolis sont plus importantes pour les états dégénérés que pour les niveaux non dégénérés. Si des vibrations permises et interdites ont des énergies voisines, l'interaction de Coriolis pourra exciter des vibrations interdites mais ces bandes seront peu intenses. Les interactions de Coriolis peuvent agir au niveau rotationnel mais aussi comme perturbation vibrationnelle en modifiant la position normale des niveaux d'énergie.

Ces résonances interviennent largement dans la fonction de l'énergie potentielle. Cette situation peut se produire avec toutes les vibrations de valence mais est plus marquée dans le cas de groupement YH (H est l'hydrogène et Y un atome plus lourd), où le paramètre de résonance anharmonique est important, et quand les niveaux d'énergie sont suffisamment proches. Les valeurs des paramètres d'interaction impliqués augmentent avec le niveau d'excitation, ce qui va entraîner des écarts croissants avec les résultats attendus sur la base d'un calcul simple par les modes normaux. Toutes ces différentes interactions peuvent modifier la position, l'intensité et/ou la forme des pics. Elles doivent donc être prises en compte dans les calculs théoriques des spectres ce qui aura pour effet d'alourdir fortement les calculs pour connaître la position des bandes, voire même de les rendre impossibles dès que les molécules se compliquent un peu.

D'autre part, toutes ces possibilités quant à l'origine des bandes dans le proche IR, les déplacements consécutifs aux divers types de résonances et le chevauchement de ces bandes rendent l'interprétation des spectres expérimentaux du proche IR plus difficile que ceux de l'infrarouge moyen, même si le nombre de groupements chimiques qui absorbent dans cette région est essentiellement limité aux groupements contenant un atome d'hydrogène. Néanmoins des corrélations 2D entre le moyen IR et le proche IR semblent apporter une aide substantielle pour une meilleure interprétation des spectres PIR [11].

Modes locaux

L'examen précis des spectres observés montre que les bandes d'harmoniques (ou de combinaisons) de haute énergie ne présentent pas toutes les caractéristiques escomptées par les modes normaux. Pour de nombreuses molécules de types différents, la largeur spectrale des bandes harmoniques est plus faible que celle prédite à partir des paramètres des modes normaux anharmoniques, la largeur de bande n'augmente pas autant que prévu lorsque l'énergie croît. Il a même été observé pour certaines molécules, que la largeur à mi-hauteur du pic d'absorption passe par un maximum quand V augmente, donc diminue à partir d'une certaine valeur d'énergie (par exemple, pour le benzène en phase gazeuse on observe une diminution de la largeur de bande à partir du niveau $V = 5$).

La relative simplicité des spectres des harmoniques est assez surprenante quand on considère la totalité des possibilités offertes par le calcul. Par exemple, pour le benzène la vibration de valence de l'hydrogène contient 6 états pour

$V = 1$, 21 pour $V = 2$, 56 pour $V = 3$, 126 pour $V = 4$ et 252 pour $V = 5$ [12]. Pour les hauts états d'excitation, les spectres observés sont plus simples que ceux prédits par les modes normaux, et toutes traces de structure dues aux symétries permises par l'application des modes normaux disparaissent rapidement quand V augmentent (le nombre de symétries permises par les modes normaux augmentant avec l'énergie). Enfin, la dissociation d'une molécule comportant plusieurs groupements équivalents doit conduire, en suivant les modes normaux, à la dissociation simultanée de plusieurs liaisons (suivant les coordonnées normales) ce qui nécessite une très haute énergie de dissociation D_e . On constate en réalité, la rupture d'une seule liaison par un mécanisme de dissociation qui recherche le chemin de plus faible énergie [12], comme si l'énergie était localisée dans une seule liaison. La vibration associée à cette rupture ne peut être représentée par un mode normal mais correspond plutôt à un mode dit «local» [3,13,14]. L'énergie de dissociation correspondante est alors plus faible dans ce cas, ce qui correspond à un coefficient d'anharmonicité plus grand.

Tout ceci a conduit à rechercher un modèle plus simple (pour les calculs) et plus proche de la réalité observée : on a constaté que les bandes harmoniques élevées de molécules contenant des groupements YH étaient mieux décrites en termes d'oscillateurs unidimensionnel faiblement couplés [15]. La description en termes de tels oscillateurs correspond au concept des *modes locaux* [15].

Les modes normaux et les modes locaux peuvent être considérés comme deux représentations limites. L'approche par les modes locaux semble être plus adaptée pour la représentation des spectres des états excités (spectres allant du *proche infrarouge au visible*) des molécules contenant des groupements YH (Y un atome plus lourd voire même tout le reste de la molécule). Mais le concept de mode local peut varier d'un auteur à l'autre comme le font remarquer Campargue et al. [16].

Les travaux utilisant les modes locaux concernent surtout les petites molécules à l'état gazeux [17-21] même si quelques publications font appel à ce concept pour étudier et assigner des bandes de liquides [22], des polypeptides [23] ou des polymères [24]. Actuellement la précision expérimentale obtenue pour la position des bandes, avec les spectromètres haute résolution, est généralement meilleure que la prédiction obtenue à partir des calculs, néanmoins de gros progrès sont faits dans l'étude fondamentale des spectres de vibration de haute énergie [17]. L'intérêt pratique du PIR haute résolution concerne surtout l'étude de l'environnement et l'astrophysique.

Applications du PIR pour l'étude des polymères

Les domaines d'application du PIR sont très variés, à titre d'exemple nous présenterons son utilisation en chimie macromoléculaire.

La PIR peut fournir de nombreux renseignements pour la caractérisation des polymères [25] et composites, citons comme exemples :

- Composition de copolymère ou de mélange [26,27].

- Estimation du poids moléculaire [28,29].
- Conformation de chaîne ou configuration [30].
- Taux de cristallinité [31-34].
- Anisotropie [35].
- Influence de traitements thermiques [36] ou mécaniques [35].
- Suivi de polymérisation [37-40].
- Nombre d'hydroxyle, masse molaire [41].
- Contrôle de procédés en ligne [42-44].
- Contrôle de l'épaisseur de films ou d'enductions [45].
- Viscosité [46].
- Mesure d'additif ou de charge [47-49].
- Identification d'emballages et recyclage [50].
- Études de fibres [51].
- Contrôle de routine d'ester de cellulose [52].
- Étude de produits en milieu aqueux [53] ou dosage d'eau [54].

Les diverses techniques disponibles : transmission, réflexion et transréflexion, permettent généralement de faire l'analyse des polymères, des mélanges réactionnels ou des composites avec peu ou pas de préparation. Un avantage important du PIR est la possibilité d'utiliser des fibres optiques de grande longueur et relativement bon marché [55]. De plus des cellules ont été construites pour résister à la pression (1000 bars) et à des températures pouvant atteindre 400 °C qui sont parfois nécessaires pour la synthèse ou la mise en forme de certains plastiques [37,56].

La faible absorption des harmoniques et des bandes de combinaison permet de travailler en transmission sur des plaques de polymères de plusieurs millimètres (ou plusieurs cm en utilisant les deuxièmes ou troisièmes harmoniques) d'épaisseur. Même avec un appareil à transformée de Fourier équipé pour l'infrarouge moyen (séparatrice KBr et source céramique) il est possible d'obtenir des spectres entre 4000 et 7000 cm^{-1} (voire 10000 sur certain appareils) avec un rapport signal/bruit acceptable, ce qui permet de voir la faisabilité d'un problème sans avoir à investir, dans un premier temps, dans l'achat d'un nouvel appareil. Une plaque de polyamide 6 (ou Nylon 6) de 2 mm d'épaisseur donne dans ces conditions un spectre exploitable même en transmission (Fig. 2).

Notons qu'actuellement tous les constructeurs de FT-IR proposent des appareils assez simples, dédiés pour le proche infrarouge : séparatrice quartz, source halogène, détecteurs divers refroidis ou non (certains détecteurs pouvant travailler dans le proche et le moyen), ainsi que des sondes PIR équipées avec des fibres optiques. La gamme des appareils PIR est très vaste [55] et peut répondre à tous les besoins de l'industrie et du laboratoire.

Un autre avantage du PIR provient du fait que le verre (une lame de microscope, un flacon...) n'absorbe pratiquement pas dans cette région hormis les bandes assez faibles Si-OH vers 2 100 cm^{-1} . Il sera donc possible d'étudier des

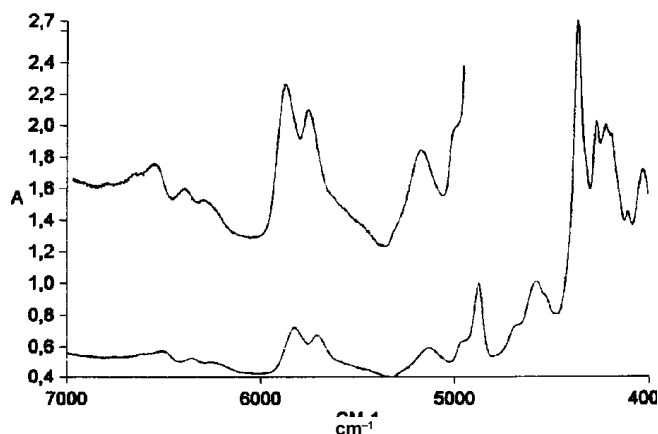


Figure 2. Spectre PIR du Nylon 6.

composites fibres de verre-polymère [57] en transmission ou des résines ou granulés directement dans le flacon de verre en réflexion, attention tout de même car le flacon de verre (composition du verre et forme du flacon) peut modifier le spectre d'où le besoin de standardiser les analyses si l'on constitue des bibliothèques de spectres par exemple. De même l'eau ne présente que de faibles bandes de 1400 à 1500 et de 1900 à 2000 cm^{-1} . Il sera donc possible d'analyser directement de nombreuses solutions aqueuses sans préparation comme les latex [53,58]. Il faut néanmoins prendre quelques précautions car en fonction des forces de liaisons du type hydrogène, la position des bandes OH, N-H, ect. se déplace et l'intensité de ces bandes est sensible à la température [59-61].

Donc bien que les molécules à l'état solide ou liquide aient des bandes d'absorption relativement larges, une étude minutieuse des spectres peut apporter de nombreuses informations sur la chimie et la morphologie des produits étudiés.

Polymérisation de résines thermoplastiques

La polymérisation des monomères en polymères peut-être contrôlée en temps réel dans le réacteur par PIR, même si les températures ou les pressions sont élevées en utilisant des fenêtres en quartz ou saphir. Par exemple la polymérisation haute pression de l'éthylène peut-être ainsi suivie [62]. La cinétique est alors contrôlée en suivant les changements d'intensité des bandes harmoniques et de combinaisons de l'éthylène et du polypropylène à 8970, 8740 et 8260 cm^{-1} .

La PIR avait déjà permis de mesurer les rapports CH_3/CH_2 et les groupes CH [63] mais il est difficile de préciser leurs positions dans le squelette par cette technique.

Polymérisation de résines thermodurcissables

Pendant la réticulation d'une résine thermodurcissable le mélange de petites molécules se transforme pour donner un réseau insoluble et infusible. Les propriétés optiques, électriques, viscoélastiques, etc. varient pendant la réticulation où les liaisons de Van der Waals et les faibles interactions sont remplacées par des liaisons chimiques. L'analyse viscoélastique permet de suivre les diverses étapes de la

réaction même pour des mélanges de polymères complexes [64] et elle est nécessaire pour la mise en forme des matériaux mais elle ne fournit qu'une information globale sur le système. L'analyse diélectrique [65] malgré les excellents travaux fondamentaux sur la diffusion [66] en utilisant des résines époxydes purifiées, ou très récemment, sur certains aspects physico-chimiques de la polymérisation [67], donnent essentiellement des informations phénoménologiques [38,39,68,69]. Il sera possible de suivre globalement l'avancement de la réaction en temps réel par cette technique mais il sera très difficile de contrôler la réaction (en process). Par contre l'analyse par spectroscopie infrarouge est l'un des rares moyens de suivre l'avancement de la réaction en suivant l'apparition ou la disparition de groupements fonctionnels et ceci en temps réel pendant toute la réaction, du mélange initial liquide jusqu'au solide final. Ceci est indispensable car les lots de résine peuvent être différents d'une fabrication à l'autre et les impuretés contenues dans chaque lot peuvent modifier la cinétique de réaction par des effets catalytiques. La réticulation de résines époxydes avec divers durcisseurs a fait l'objet de plusieurs investigations en PIR [70-77]. Si l'infrarouge moyen permet assez facilement de suivre qualitativement la disparition du cycle époxy vers 920 cm^{-1} les mesures quantitatives par contre ne donnent toujours des résultats fiables [38,78] et il est assez difficile d'exploiter les bandes OH et NH qui forment un massif complexe vers $3\ 000 - 3\ 500\text{ cm}^{-1}$. En PIR il a été possible pour un système époxyde/amine de suivre les changements de concentration en époxyde à 4530 et 6060 cm^{-1} (la bande de combinaison du CH de l'oxyrane vers 8600 cm^{-1} est souvent faible et est noyée dans le massif hydroxyle) ainsi que la concentration en hydroxyle, éther et amines (primaire, secondaire et tertiaire). La figure 3 présente le spectre de molécules dont les formules sont données dans le tableau V et qui contiennent toutes des fonctions époxy.

La figure 4 montre la disparition de la bande époxy vers $4\ 530\text{ cm}^{-1}$ au cours de la réticulation en isotherme à 80 °C avec un durcisseur amine. Les comparaisons de l'avancement de la réaction mesuré par la méthode PIR et par l'analyse chimique (méthode de référence, mais longue) montrent, dans ce cas, un bon accord [69,76].

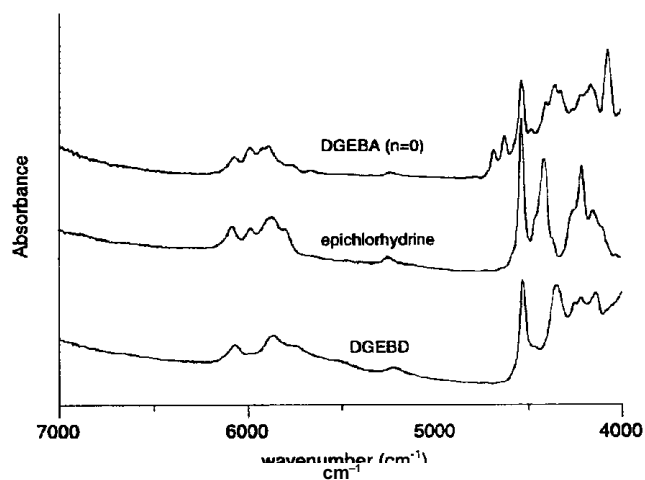
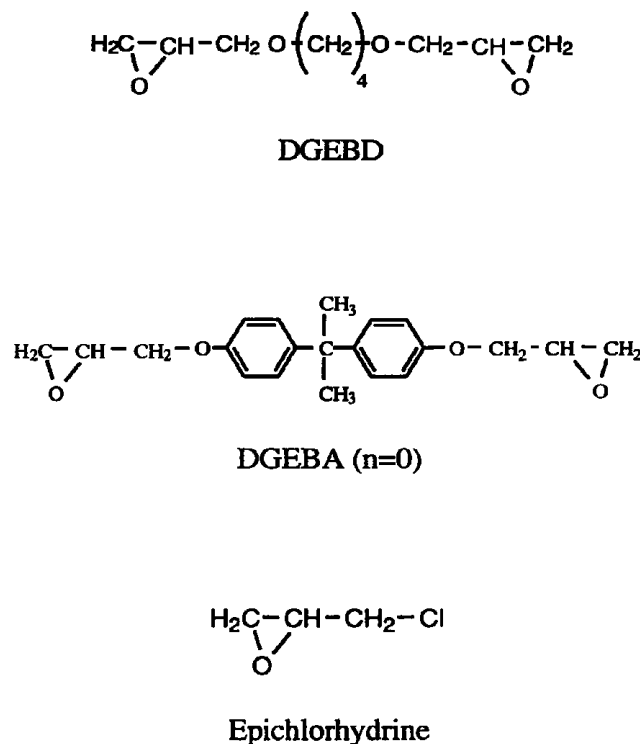


Figure 3. Spectres PIR de la résine DGEBD, DGEBA et de l'épichlorhydrine (d'après la référence [40] avec l'autorisation de l'éditeur).

Tableau V. Formules de la résine DGEBD, DGEBA et de l'épichlorhydrine.



Cristallinité

L'état cristallin peut modifier la position, la forme et l'intensité de bande d'absorption et a permis de mesurer le taux de cristallinité par infrarouge moyen ; bien que très peu utilisé le PIR peut apporter des informations identiques avec l'avantage de pouvoir travailler sur des films assez épais donc sans préparation de l'échantillon [33,34,79]. Quand le taux de cristallinité augmente la ligne de base des spectres

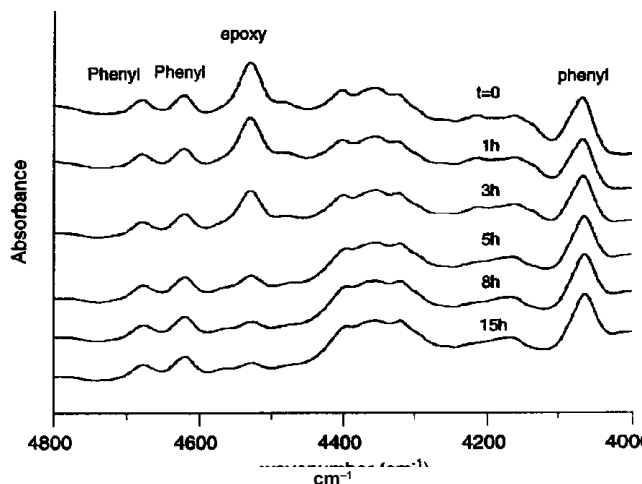


Figure 4. Évolution des spectres PIR d'une formulation époxy pendant la réticulation isotherme à 80 °C (d'après la référence [40] et avec l'autorisation de l'éditeur).

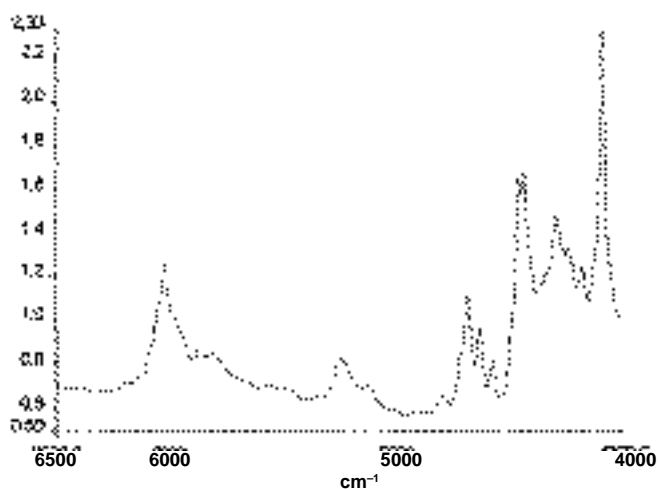


Figure 5. Spectre PIR d'un composite PET fibre de verre de 1,5 mm d'épaisseur.

n'est plus horizontale à cause de la diffusion de la lumière sur les sphérolites, la courbe dérivée devient préférable d'autant plus qu'elle permet mieux de visualiser les petites différences [33,79].

La figure 5 présente le spectre d'un composite (PolyÉthylène Téréphtalate) PET/verre montrant les possibilités d'analyse in-situ en transmission de polymère chargé fibre de verre [34,79,80]. Cette analyse sera impossible à effectuer en infrarouge moyen car le verre absorbe fortement dans cette région.

Applications diverses

La détermination des additifs directement sur des grains de polypropylène peut être faite avec une bonne précision [47,48,82], ce qui évite l'utilisation de solvants pour l'extraction nécessaire dans d'autres méthodes classiques d'analyse et permet d'avoir très rapidement des résultats quantitatifs précis en utilisant des méthodes de chimimétrie.

La chimimétrie permet aussi d'avoir des informations sur les propriétés d'usage des polymères. Des mousses polyuréthane peuvent être classées en fonction des modules de flexion [83] (la rigidité est reliée de manière complexe à la composition). Mais dans ce cas il faut en général utiliser des relations non linéaires et être prudent sur l'utilisation des résultats.

La réflexion diffuse permet d'étudier les fibres textiles naturelles ou synthétiques et les tissus sans préparation [84]. Il est possible de classer les fibres suivant le traitement thermique qu'elles ont subi ou de connaître rapidement le % d'eau dans une fibre. Des essais d'identification de fibres ou de mélanges ont aussi été réalisés [85]. Les études d'ensilage des fibres de verre ou de polymères semblent aussi possibles par ce moyen [81,86].

L'analyse de film d'emballage en plastique multicouche a fait l'objet de nombreuses études. La faible absorption des bandes dans la zone du PIR permet de travailler en transmission sur l'ensemble des couches et permet de contrôler le produit [87]. Il est aussi possible ainsi de voir des modifications de structure des polymères après l'utilisation du

film à 90 °C dans l'eau (correspondant à la température de pasteurisation d'aliments) [88].

Microspectroscopie

La microspectroscopie dans l'infrarouge moyen a été largement utilisée dans de nombreux domaines et le développement de nouveaux objectifs pour les microscopes permet maintenant de travailler non seulement en transmission et réflexion mais aussi en ATR et en réflexion à angle rasant [89-91]. La microspectrométrie IR-TF, l'analyse d'échantillons de très faibles dimensions (fibres, particules, prélèvements, ...) ou la caractérisation d'hétérogénéités dans les échantillons. Cependant l'analyse classique en transmission, où la préparation des échantillons nécessite une épaisseur ne devant pas être supérieure à une vingtaine de microns, s'avère parfois longue et nécessite un personnel qualifié et expérimenté [92,93]. L'utilisation de cellule diamant permettant d'écraser l'échantillon en appliquant une forte pression est très pratique mais risque de modifier la structure des polymères (orientation, cristallisation, etc.) donc de modifier légèrement le spectre, ces problèmes peuvent aussi se produire avec la microtomie où en plus des risques de pollution avec des résines d'enrobage [93] sont aussi possibles.

Par contre dans la région proche infrarouge, qui a été très peu utilisée pour l'instant, l'examen d'échantillons épais de plusieurs centaines de microns peut se faire assez facilement en transmission, sans préparation et peut apporter de précieuses informations, même si l'identification d'impuretés ou d'inclusions semble pour l'instant exclus (sauf si on a établi sa propre bibliothèque de spectres). En utilisant un appareillage prévu pour l'infrarouge moyen il est possible d'obtenir des spectres de qualité acceptable entre 4000 et 6000 cm^{-1} à condition d'examiner des objets de taille supérieure à 100 μm ce qui est souvent utile pour des contrôles de routine [94,95]. Par exemple des zones hétérogènes ont été observées dans une résine époxyde [94] ou une cartographie a pu être réalisée sur un échantillon de PET de 500 microns d'épaisseur présentant des zones dont la cristallinité varie [79]. Dans les cas favorables et avec du matériel adapté, on peut atteindre une résolution spatiale de 5 microns environ ; théoriquement la résolution devrait être meilleure que celle obtenue en infrarouge moyen puisque la longueur d'onde est plus courte en PIR. Les avantages et les inconvénients ont été discutés [95].

Analyse en ligne

Depuis plus de vingt ans l'analyse proche infrarouge a été largement utilisé pour le dosage en ligne de l'eau dans l'agro-alimentaire ou la chimie. Les avantages du contrôle des procédés en temps réel par PIR ont été présentés et illustrés par Moessner [96].

La pétrochimie a largement utilisée cette technique [97] pour le contrôle en ligne dans les raffineries. Sans être aussi spectaculaire dans l'industrie chimique et plastique, de nombreuses réalisations pour le contrôle des procédés en temps réel par PIR [98-104] ont été développées avec succès. Les polyuréthanes trouvent de nombreuses applications pour réaliser mousses, fibres, revêtements ou élastomères. Une partie des bandes d'adsorption des réactifs utilisés pour synthétiser ces polyuréthanes a pu être attribuée dans le domaine du PIR. On a pu suivre la réaction entre le polyol (ou un polyester) avec un isocyanate [104-105].

Industriellement on peut contrôler la qualité des réactifs avant de faire le mélange réactionnel. Le contrôle en temps réel de la production de polyuréthane a été fait en suivant l'évolution de la bande isocyanate vers 2135 nm [106]. Une simple régression linéaire sur les valeurs obtenues permet de suivre avec précision la réaction et on a observé une très bonne corrélation entre ces mesures PIR et les valeurs obtenues par analyse chimique classique. D'autres applications concernant le suivi des polymérisations en process industriel (et au laboratoire) sont présentées dans les références [42-44,107-109].

En particulier l'analyse en ligne à la sortie d'extrudeuse se développe rapidement. Le contrôle des extrudeuses est surtout réalisé avec des capteurs de température et de pression (voire ultrason pour le débit) mais les contraintes de qualité et aussi économiques nécessitent de plus en plus souvent un contrôle plus strict sur la composition des produits. L'infrarouge moyen peut être utilisé en réflexion avec des sondes ATR [110-111] mais le PIR avec des bandes absorption plus faibles peut être une meilleure alternative en travaillant directement en transmission [112-119]. La réalisation des sondes parfaitement adaptées pour ne pas perturber le débit est un point primordial et semble parfaitement maîtrisée [120]. L'addition de charges minérales, même si elle n'absorbent pas, entraîne une diffusion de la lumière et des dérives de la ligne de base. Cet inconvénient a été transformé en avantage, en utilisant des méthodes chimiométriques le dosage des charges peut se faire avec une bonne précision à la sortie de l'extrudeuse [49].

Le tri et le recyclage des polymères utilisés pour les produits de grande diffusion devient de plus en plus une priorité pour le respect de l'environnement. Le PIR peut apporter dans ce cas une solution économique intéressante [121,122]. Dans ce cas la vitesse de tri est importante et il ne sera pas possible de prendre de spectre complet mais on utilisera seulement quelques longueurs d'onde sélectionnées après un étalonnage rigoureux.

Cette liste d'applications, non exhaustive, montre que la spectroscopie PIR apporte une alternative puissante et fiable pour l'analyse des polymères et peut être appliquée dans des domaines extrêmement divers.

Conclusion

Malgré un manque d'information structurale, l'analyse proche infrarouge progresse en recherche et développement grâce à la rapidité d'échantillonnage et au développement de nouvelles techniques. La faible absorbance est compensée par le bon rapport signal/bruit des analyseurs ou spectromètres PIR. La possibilité de constitution de bibliothèques de spectres permet le contrôle des matières premières et des contrôles de qualité rapides et fiables même si la mise au point de ces procédures est parfois délicate. Un autre avantage du PIR est sa possibilité d'utilisation pour le contrôle des procédés en temps réel, même si la mise en œuvre d'une telle procédure est parfois longue. Une fois les calibrations effectuées peu de techniques peuvent fournir autant de renseignements simultanément et contrôler un procédé avec autant de rapidité. La spectroscopie PIR est donc une méthode très puissante dont l'enseignement est souvent

négligé mais qui ne doit pas être limitée aux applications faisant appel à la chimiométrie car des informations précieuses peuvent être obtenues par examen rigoureux des spectres comme cela se pratique dans l'infrarouge moyen.

Remerciements

L'auteur remercie vivement P. Crozet pour sa disponibilité pour de fructueuses discussions sur les modes locaux, ainsi que le Pr. H. Sautereau, A. Pierre et N. Poisson pour leurs contributions dans l'étude des polymères.

Références

1. Menez, P. *Analisis* **1987**, 15(10), LXI.
2. Workman, J. J. *Appl. Spectrosc. Rev.* **1996**, 31(3), 251.
3. Lachenal, G. in : « Méthodes d'analyse rapide par spectroscopie dans l'infrarouge proche et moyen », Bertrand, D. Ed., Lavoisier, Paris (à paraître).
4. Barchewitz, P. *Spectroscopie infrarouge*, Tome 1, Vibrations moléculaires, Gauthier-Villars, Paris, 1961.
5. Barchewitz, P. *Spectroscopie infrarouge*, Tome 2, Fonction potentielle, moment dipolaire, notions de spectrochimie, Gauthier-Villars, Paris, 1967.
6. Duncan, J. L. *Spectrochim. Acta* **1991**, 47A, 1.
7. Zanier, N. *Spectroscopie proche infrarouge*, Abstract ESIS 95, Lyon, 1995; pp 10.
8. Siesler, H. W. *Holland-Moritz, K Infrared and Raman spectroscopy of polymers*, Marcel Dekker, 1980.
9. Fina, L. J. *Polym. Sc., Part B* **1992**, 30, 1073.
10. Griffiths, P. R. *Near Infrared Spectroscopy*, Hildrum, K. I.; Isaksson, T.; Naest, T.; Tandberg, A. Eds., Ellis Norwood, 1992; p 22.
11. Ozaki, Y.; Liu, Y.; Noda, I. *Macromol. Symp.* **1997**, 119, 49.
12. Mills, I. M. *Making light work: Advances in near infrared spectroscopy.*, Murray, I.; Cowe, I. Eds., VCH, Weinheim, 1992; p 67.
13. Child, M. S.; Halonen, L. *Adv. Chem. Phys.* **1984**, 57, 1-58.
14. Quack, M. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1990**, 41, 839.
15. Henry, R. B. *Acc. Chem. Res.* **1977**, 10, 207.
16. Campargue, A.; Stoeckel, F.; *Chenevier Spectrochim. Acta* **1990**, 13(1), 69.
17. Bernath, P. F. *Spectra of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, 1995.
18. Bürger, H.; Halonen, L. *Physics* **1996**, 87, 227.
19. Stoeckel, F.; Kachanov, A. *Spectra Analyse* **1996**, 191, 31.
20. Kjaergaard, H. G.; Proos, R. J.; Turnbull, D. M.; Henry, B. R. *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 19273.
21. Lucklaus, D.; Coffey, J. M.; Fritz, M. D.; Crim, F. F. *J. Chem. Phys.* **1996**, 104(10), 3472.
22. Rest, A. J.; Waren, R.; Murray, S. C. *Spectrosc. Acta*, Part A **1996**, 52, 1455.
23. Wang, J.; Sowa, G. M.; Ahmed, M. K.; Mantsch, H. H. *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 4748-4755.
24. Snavely, D. L.; *Dubsky J. Polym. Sc., Part A*, Polym. Chem. **1996**, 34, 2575.
25. Siesler, H. W. *Proceedings of the third international Conference on Near infrared Spectroscopy*, Biston, B.; Bartiaux, N.; Thill Eds., Gembloux, Belgique **1991**, 1, 307.
26. Garcia, D. *Polym. Prepr., ACS, Div. Polym. Chem.* **1996**, 37, 2220.
27. Tosi, C. *Makromol. Chem.* **1968**, 112, 303.

28. Le Fevre, RJW, Parkins, G. M.; Roper, R. *Australian J. Chem.* **1960**, *13*, 169.
29. Robbins, S. J.; Mockel, W. D. Lyons CJ, *ISA Trans.* **1994**, *33*, 377.
30. Corrish, P. J. *Spectrochim. Acta* **1959**, *15*, 598.
31. Miller, C.; Eichinger, B. E. *Appl. Spectrosc.* **1990**, *44*, 496.
32. Basch, A.; Wasserman, T.; Lewin, M. *J. Polym. Sc., Polym. Chem. Ed.* **1974**, *12*, 1143.
33. Lachenal, G. *Vibr. Spectrosc.* **1995**, *9*(1), 93.
34. Lachenal, G.; Pastor, J. M.; Roriguez-Cabello, J. C. Book of Abstracts ESOPS 12, Lyon, 1996; p 80.
35. Siesler, H. W. *Makromol Chem., Macromol. Symp.* **1991**, *52*, 113.
36. Miller, C. E. Near Infrared Spectroscopy, Hildrum, K. I.; Isaksson, T.; Naest, T.; Tandberg, A. Eds., Ellis Norwood, **1992**, 413.
37. Buback, M.; Huchestein, B.; Leinhos, U. *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1987**, *8*, 473.
38. Mijovic, J.; Andjelic, S.; Yee, W.; Bellucci, F.; Nicolais, L. *Macromolecules* **1995**, *28*, 2797.
39. Mijovic, J.; Andjelic, S.; Fitz, B.; Zurwsky, W.; Mondragon, I.; Bellucci, F.; Nicolais, L. *J. Polym. Sc., Part B, Polym. Phys.* **1996**, *34*, 379.
40. Poisson, N.; Lachenal, G.; Sautereau, H. *Vibr. Spectrosc.* **1996**, *12*, 237.
41. Siesler, H. W. Proceedings of the 2^{ème} International Near Infrared Spectroscopy, Conderance, Iwanoto, M; Kawano, S. Eds., Korin Publ. Co. Japan, 1990, p 130.
41. Williams, S.; Peters, L. C., in: Making Light Work Advancing Near Infrared Spectroscopy, Murray, I.; Cowe, I. Eds., VCH, 1992; p 544.
42. Kradjel, C.; Mc Dermolt, dans Handbook of Near-Infrared Analysis, Burns, D. A.; Ciruczak, E. Eds., Marcel Dekker, 1992, p 565.
43. Chang, S. Y.; Wang, N. S. *Multidimensional Spectrosc. Polym., ACS Symp.* **1995**, *147*, 598.
44. Mc Peters, H. L.; Williams, S. O. *Process Control Qual.* **1992**, *3*, 75.
45. Edgar, R. F.; Hindle, P. M. in: Making Light Work Advancing Near Infrared Spectroscopy, Murray, I.; Cowe, I. Eds., VCH, 1992, p 525.
46. Zhu, C.; Heiftje, M. *Appl. Spectrosc.* **1992**, *46*, 69.
47. Spatafore, R.; Mc Dermott, L. *Plastics Compound* **1991**, *14*, 68.
48. Siesler, H. W. *Kunststoffe* **1996**, *86*(7), 1007.
49. Batra, J.; Khettry, A.; Hansen, M. G. *Polym. Eng. Sc.* **1994**, *34*(23), 1767.
50. Alam, M. K.; Stanton, S. L.; Hebner, G. A. *Spectroscopy* **1994**, *9*(2), 30.
51. Rogers, J. E.; Lee, S. *Text. Res. Res.* **1991**, *61*, 531.
52. de Wit, J. S.; Dugger, D. I. *Process Control Qual.* **1992**, *2*, 123.
53. Gossen, P.; Mc Gregor, J.; Pelton, R. *Appl. Spectrosc.* **1993**, *47*, 1852.
54. Fukuda, M.; MiYagawa, M.; Yagi, N.; Kimura, O.; Otha, T. *Polym. J.* **1990**, *31*, 295.
55. Lachenal, G.; Siesler, H. W. *Spectra Anal.* **1994**, *28*, 176.
56. Williams, S.; Peters, L. C. in: Making Light Work Advancing Near Infrared Spectroscopy, Murray, I.; Cowe, I. Eds., VCH, 1992; p 544.
57. Camajani, N.; Kradjel, C. in: Making Light Work Advancing Near Infrared Spectroscopy, Murray, I.; Cowe, I. Eds., VCH, 1992; p 461.
58. Kradjel, C.; Mc Dermolt dans Handbook of Near-Infrared Analysis, Burns, D. A.; Ciruczak, E. Eds. Marcel Dekker, 1992, p. 565.
59. Shenk, J.; Workman, J.; Westerhaus, M. dans Handbook of Near-Infrared Analysis, Burns, D. A.; Ciruczak, E. Eds. Marcel Dekker, 1992; p 396.
60. Lachenal, G.; Stevenson, I. *NIR News*, 1996, *7*(6), 10.
61. Ozaki, Y.; Liu, Y.; Czarniecki, M.; Noda, I. *Macromol. Symp.* **1995**, *51*, 94.
62. Buback, M.; Huchestein, B.; Leinos, V. *Makromol. Chem. Rapid Commun* **1987**, *8*, 473.
63. Tosi, C.; Pinto, A. *Spectrochim. Acta* **1972**, *28A*, 585.
64. Vinh Tung, C.; Lachenal, G.; Chabert, B.; Pascault, J. P. in: Toughened Plastics II: Novel Approches in Science and Engineering, Riew, C. K.; Kinloch, A. J. Eds., ACS **1996**, *252*, 59.
65. Fawcett, A. H.; «Polymer Spectroscopy», John Wiley ed., Chichester, 1996.
66. Deng, Y.; Martin, G. C. *Macromol.* **1994**, *27*, 5141.
67. Wasylshyn, D. A.; Hohari, G. P. *J. Polym. Sc., Part B, Polym. Phys.* **1997**, *35*, 437.
68. Vinh Tung, C.; Boiteux, G.; Seytre, G.; Lachenal, G.; Chabert, B. *Polym. Composites* **1996**, *17*(6), 761.
69. Lachenal, G.; Poisson, N.; Sautereau, H. *Macromol. Symp.* **1997**, *119*, 129.
70. St John, N.; George, G. A. *Polymer* **1992**, *33*(13), 2679.
71. De Bakker, C. J.; George, G. A.; St John, N. A.; Fredericks, P. M. *Spectrochim. Acta Part A* **1993**, *49A*, 739.
72. Varley, R. J.; Heath, G. R.; Hawthorne, D. G.; Hodgkin, H. H.; Simon, G. P. *Polymer* **1995**, *36*(7), 1347.
73. Strehmel, V.; Scherzer, T. *Eur. Polym. J.* **1994**, *30*(3), 361.
74. Scherzer, T. *J. Appl. Polym. Sc.* **1994**, *51*, 491.
75. Chabert, B.; Lachenal, G.; Vinh-Tung, C. *Macromol. Symp.* **1995**, *94*, 145.
76. Lachenal, G.; Pierre, A.; Poisson, N. *Micron* **1996**, *27*(5), 329.
77. Chabert, B.; Lachenal, G.; Stevenson, I. *Mikrochim. Acta (Suppl.)* **1997**, *14*, 321.
78. Danneberg, H. SPE Trans. 78 Janvier, 1963.
79. Lachenal, G. *Int. J. Polym. Anal. Charac.* **1997**, *3*, 145.
80. Lachenal, G.; Ozaki, Y. Book of Abstracts 11th ICFTS, Athens USA, 10-15 Aout 1997.
81. Lachenal, G.; Ozaki, Y. (à paraître).
82. Hall, J. W.; Grzybowski, D. E.; Monfre, S. L. *J. Near infra-red Spectrosc.* **1993**, *1*, 55.
83. Miller, C. E.; Eichinger, B. E. *Appl. Spectrosc.* **1990**, *44*, 887.
84. Ghosh, S.; Rodgers, J. dans Handbook of Near-Infrared Analysis, Burns, D. A.; Ciruczak, E. Eds. Marcel Dekker, 1992; p 495.
85. Howell, H. E.; Davis, J. R. *Text. Chem. Col.* **1991**, *23*, 69.
86. Kitagawa, K.; Hayasaki, S.; Ozaki, Y.; Lachenal, G. Book Abst. NIR 97, Essen, Allemagne 15-19 Sept. 1997.
87. Davies, A. M. C.; Grant, A.; Gravel, G. M.; Steeper, R. V. *Analyst.* **1985**, *110*, 643.
88. Miller, C. E. dans Near Infrared Spectroscopy, Ellis Norwood, 1992; p 413.
89. Katon, J. E., *Vibrational Spectrosc.* **1994**, *7*, 201-229.
90. Katon, J. E. *Micron* **1996**, *27*(5), 303.
91. Chalmers, J. M.; Everall, N.; Ellison, S. *Micron* **1996**, *27*(5), 315.
92. Nichols, G. «Advances in Practical Spectroscopy», Proceedings of ESIS 93, Lyon, Lachenal, G.; Siesler, H. W. Eds., 1994; p 72.
93. Gardette, J. L. *Analisis* **1993**, *21*(5), M17.
94. Lachenal, G.; Stevenson, I. *NIR News* **1995**, *6*(2), 10.
95. Chabert, B.; Gardette, J. L.; Lachenal, G.; Stevenson, I. *Mikrochim. Acta (Suppl.)* **1997**, *14*, 399.
96. Moessner, R. C. *Process Control Quality* **1992**, *2*, 237.

97. Lambert, D.; Descales, B.; Bages, S.; Bellet, S.; Linas, J. R.; Loublier, M.; Maury, J. P.; Martens, A. *Analisis Mag.* **1995**, 23(10), M10.
98. Menardo, C. *Analisis* **1993**, 21(10), 32.
99. Lapeyre, J. L. *Analisis Mag.* **1995**, 23(2), M27.
100. Gorb, R. L.; Skahan, D. J.; Dix, K.; Nielsen, K. *Process Control Qual.* **1992**, 2, 225.
101. Verbies, Y.; Févre, B.; André, A. *Analisis* **1993**, 21(9), 29.
102. Catalano, V. *Analisis Mag.* **1995**, 23(10), M8.
103. Sterna-Grataloup, C. *Analisis* **1995**, 23(10), 483.
104. Brush, P. J.; Arenaccio, G. A. *La Chimica e l'Industria*, Milano **1996**, 78(5), 619.
105. Crandall, E. W.; Jaytap, N. A. *J. Appl. Polym. Sci.* **1977**, 22(4), 449.
106. Brimmer, P.; Monfre, S.; De Thomas, F. in: Making Light Work Advancing Near Infrared Spectroscopy, Murray, I.; Cowe, I. Eds., VCH, 1992; p 554.
107. Eschenauer, V.; Glania, M.; Jentzsk, M.; Shilow, S.; Volk, N.; Siesler, H. W. 4e German Near Infrared Spectrosc., Conf. ESSEN, Septembre 1993.
108. Aldridge, P.; Kelly, J.; Callis, J.; Burns, D. *Anal. Chem.* **1993**, 65, 3581.
109. De Thomas, F.; Hall, J.; Monfre, S. *Talanta* **1994**, 41(3), 425.
110. Jakish, L.; Fisher, D.; Stephan, M.; Eichhorn, K. J. *Kunststoffe* **1995**, 85(9), 1338.
111. Fischer, D.; Bayer, T.; Eichhorn, K. J.; Otto, M. *Fresenius J. Anal. Chem.* **1997**, 359, 74.
112. Bains, M.; Reshadat, R.; Lew, R.; Cluett, W. R.; Balke, S. T. ANTEC'94, An. Tech. Conf. **1994**, 2227.
113. Hansen, M. G. Khettry, *Polym. Eng. Sc.* **1994**, 34, 1758.
114. Thomas, Y.; Cole, K. C.; Pelerin, E.; Dumoulin, M. *ACS* **1995**, 72, 19.
115. Thomas, Y.; Cole, K. C.; Daigneault, L. E.; Caron, L. M. *Proc. SPE ANTEC'96*, **1996**, 1855.
116. Dumoulin, M. M.; Gendron, R.; Cole, K. C. *TRIP*, **1996**, 4(4), 109.
117. Van Uum, M. P. B.; Lammers, H.; De Kleijn *Macromol. Chem. Phys.* **1995**, 196, 2029.
118. Rohe, T.; Krey, A.; Nägele, H.; Eisenreich, N. Proceeding Symposium Mit Kunststoffen zu neuen Produkten Karlsruhe, 13-15 Mai 1997; p 27.
119. Rohe, T.; Krey, A.; Eisenreich, N. *Chemie-Produktion*, **1997**, 72.
120. Sohl, C. H. ANTEC'91, *An. Tech. Conf.* **1991**, 846.
121. Eschenauer, V.; Henk, O.; Huhne, M.; Wu, P.; Zebger, I.; Siesler, H. W. Near Infrared Spectroscopy, Ellis Norwood, 1992; p 11.
122. Feldhoff, R.; Huth-Fehre, T.; Kantimm, T.; Winter, F.; Cammann, K.; van den Broek, W.; Fuchs, H. Near Infrared Spectroscopy: Future Waves, Davies, A. M. C.; Williams, P. Eds. NIR publications 1996; p 389.