

50376

1995

430

**UNIVERSITE DES SCIENCES ET DES
TECHNOLOGIES DE LILLE
UFR DE CHIMIE**

THESE DE DOCTORAT EN SPECTROCHIMIE

BEDHOME Vincent

**CONCEPTION ET MISE AU POINT D'UN
PROCEDE DE CHAUFFAGE CONTINU
ASSURANT LA POLYMERISATION ET LE
RETRAIT D'UNE POLYFIBRE COMPOSITE**

Président du jury : Professeur P Goudmand

Rapporteurs : Professeur Ph Arques Ecole Centrale Lyon
: E Kaczmareck ITF Nord

312/95

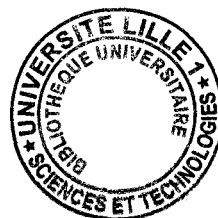
~~décembre 1994~~

SCD LILLE 1



D 030 537206 5

THESE DE DOCTORAT DU TROISIEME CYCLE DE
L'UNIVERSITE DE LILLE 1



CONCEPTION ET MISE AU
POINT D'UN PROCEDE DE
CHAUFFAGE CONTINU
ASSURANT LA
POLYMERISATION ET LE
RETRAIT D'UNE
POLYFIBRE COMPOSITE

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier dans ces quelques lignes:

- la société Conté pour m'avoir permis de continuer des études au sein de son usine de Boulogne sur mer dans le cadre d'une convention Cifre ,
- les employés du service recherche et développement de l'usine Conté pour leurs conseils et leur aide ,
- l'institut textile de France direction régionale Nord (ITF) pour sa collaboration à la mise au point du produit ,
- et enfin l'université des sciences et des techniques Lille Flandres Artois LPCEP/LEFEMO pour sa précieuse aide à la mise au point des différentes cavités micro-ondes .

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE

Définition d'un marqueur.....	p 1
Définition d'une pointe de marqueur.....	p 1
But du travail.....	p 3
Aspect technico-économique	p 3
Moyens mis en oeuvre.....	p 4
Axes de recherche.....	p 4

PREMIERE PARTIE : ARRIERE PLAN TECHNOLOGIQUE

CHAPITRE I : ANALYSES HISTORIQUE ET BIBLIOGRAPHIQUE.....

Historique de la fabrication des pointes	p 6
Analyse bibliographique des matériaux utilisés.....	p 7

CHAPITRE II : ANALYSE D'UNE POINTE.....

Analyse volumique.....	p 16
Analyse pondérale.....	p 17
Analyse chimique.....	p 17
Analyse physique de la fibre.....	p 21

DEUXIEME PARTIE : CONCEPTION ET MISE AU POINT DES ELEMENTS DE CHAUFFAGE

CHAPITRE III : THEORIE ET CONCEPTION DES CAVITES.....

Bases fondamentales de l'étude	p 23
Application au calcul des cavités TM01L.....	p 41

CHAPITRE IV : MODELISATION THERMIQUE DE LA CAVITE TM 014.....

Théorie.....	p 53
Mesures et calculs des constantes diélectriques des produits.....	p 61
Caractéristiques physiques de la cavité.....	p 68

.../...

CHAPITRE V : ETUDE DU FOUR DE POLYMERISATION.....p 72

Contraintes thermiques.....	p 72
Contraintes chimiques.....	p 73
Contraintes physiques.....	p 73
Analyse des produits dégagés	p 75
Calcul de la quantité de gaz dégagée par heure	p 76
Système de traitement des gaz.....	p 76
Réalisation du four.....	p 76

TROISIEME PARTIE : LIGNE DE FABRICATION D'UNE POINTE DE MARQUEUR

CHAPITRE VI : ETUDES ET RECHERCHES SUR LE PROCESS D'OBTENTION D'UNE POINTE.....p 79

Production de pointes à partir de joncs.....	p 79
Recherches sur la fabrication des joncs.....	p 81

CHAPITRE VII : LIGNE DE FABRICATION ET PERFORMANCES.....p 89

Description de la ligne de fabrication de joncs.....	p 89
Photos de la ligne de production de joncs.....	p 91
Photos des machines de transformation du jonc en pointes	p 92
Performances de la ligne.....	p 93

CONCLUSION GENERALE.....p 94

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUESp 96

ANNEXES.....p 98

INTRODUCTION GENERALE

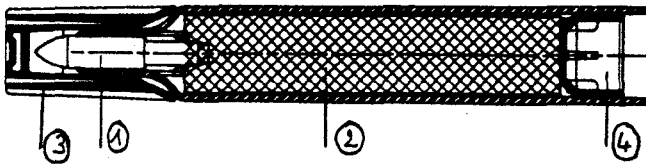
Conté , filiale du groupe BIC depuis 1979 , est un des leaders européens dans la fabrication d'articles d'écriture et plus précisément des marqueurs . Cette société a la volonté de créer des marqueurs en s'affranchissant de sa dépendance vis à vis d'importation de pointes acryliques constitutives de ce produit . Ainsi se définit la finalité de ce travail . Avant tout développement , nous allons définir le vocabulaire utile de l'industrie des articles d'écriture .

I / Définition d'un marqueur :

Un marqueur est un article d'écriture à encre dont la description est indiquée en figure 1 et dont les différents constituants changent suivant l'utilisation demandée :

Les utilisations principales sont les suivantes :

- écriture
- coloriage
- écriture sur tableau de démonstration
- effaçage à sec : marque déposée " VELLEDA " .



Légende

- 1: pointe
- 2: réservoir
- 3: protecteur
- 4: bouchon

Schéma d'un marqueur (figure 1)

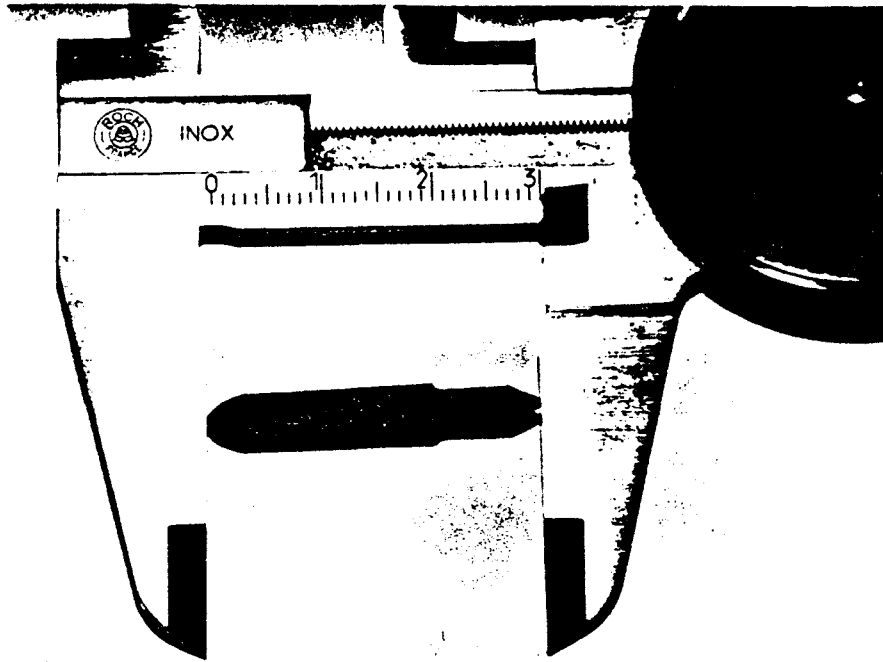
II / Définition d'une pointe de marqueur:

Une pointe de marqueur a deux buts :

- elle sert à véhiculer l'encre du réservoir au support d'écriture.
- elle sert à réguler le débit d'écriture .

C'est à dire que chaque catégorie d'articles d'écriture aura une pointe adaptée à l'encre , au réservoir et au débit demandé .

1/ Description structurelle de la pointe objet de l'étude :



pointe acrylique cylindrique de diamètre 4.5 : (figure 2)

2 / Classification des pointes :

On peut classer les types de pointe en trois groupes :

- pointe extrudée
- pointe moulée
- pointe fibres.

Dans chaque groupe, on peut trouver sur le marché des formes et des grosseurs différentes.

Dans le type objet de cette étude, deux groupes apparaissent :

- fibres continues
- fibres discontinues qui sont en général des fibres aiguilletées

Différentes fibres peuvent être utilisées : nylon, acrylique, polyester.

Pour véhiculer une encre à solvant cétonique, la pointe acrylique continue est la mieux adaptée .

La société CONTE utilise en général la pointe acrylique dans ses marqueurs pour deux raisons essentielles :

- sa résistance chimique
- sa douceur d'écriture

Elle est constituée d'un réseau capillaire formé de fibres continues , parallèles et d' un liant qui est en général à base de résine mélamine-formol .

3 / Propriétés requises :

On demande généralement à une pointe :

- de la dureté et de l'uniformité dans la dureté c'est à dire qu'elle ne doit pas s'écraser après plusieurs mètres d'utilisation
- de la résistance chimique au temps zéro et dans le temps (pas de gonflement après 3 mois à 50° dans méthylisobutylcétone).

III / But du travail :

Dans le cadre d'une politique d'intégration des " savoir faire " pour baisser le coût du marqueur , la société CONTE a réussi la mise en oeuvre dans les dix dernières années de la fabrication des encres (200 Tonnes / an) et de la fabrication des réservoirs (70 millions de pièces / an) en sachant que le protecteur , le corps et le bouchon sont injectés depuis plus de vingt ans au sein de l'usine de Boulogne sur mer (parc de 60 presses à injecter) . La dernière innovation consistait à développer un " savoir faire " dans la fabrication de la pointe étant entendu que l'industriel japonais qui nous fournit a une avance technologique que l'on peut évaluer à trente ans et jouit au maximum de sa position monopolistique en vendant à des prix très élevés .

Le but de ce travail , mené dans le cadre d'une convention CIFRE avec le LPCEP / LEFEMO , est la réalisation d'un processus industriel de fabrication de la pointe .

IV / Aspect technico-économique :

Les achats de pointes acryliques toutes formes , dimensions et qualités confondues chez notre fournisseur japonais sont évaluées à 5 millions de francs par an . Aussi , une baisse du prix de revient de moitié (ce qui a été fait sur les encres et sur les réservoirs) engendrerait une économie annuelle de 2.5 millions de francs après amortissement des différentes machines .

L'analyse de la valeur d'une pointe cylindrique de diamètre 4.5 mm (figure 2) montre que ce produit possède une forte valeur ajoutée à un prix de matière première minimum.
En effet , le prix de la pointe de la figure 2 est d'environ 16 centimes pour un poids de 0.20 gr réparti de la façon suivante :

- * 0.15 gr de fibre
- * 0.05 gr de colle.

En estimant le prix de la fibre à 30 fr / kg et le prix du liant à 20 fr / kg , on totalise 0.55 ct de matière première dans une telle pointe . Donc , baisser le prix de revient de la pointe ne paraissait pas utopique .

V / Moyens mis en oeuvre :

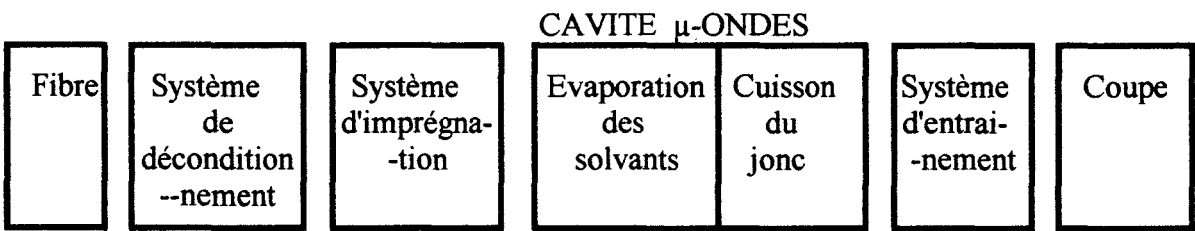
Le partenariat établi entre ITF Nord et CONTE pour la fabrication des encres nous a conduit tout naturellement à la fabrication des pointes .Dans ce partenariat est entrée ensuite la société Courtaulds Calais (fabricant de fibres acryliques) qui a accepté de produire des câbles acryliques hors standart pour nos propres besoins . A la suite de la fermeture du site de Calais en 1991 , nous avons pu continuer avec Courtaulds Angleterre (usine de Grimsby) .

VI / Axes de recherches :

1 / Schématisation de la ligne :

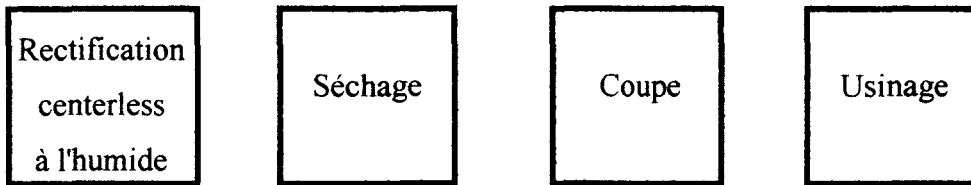
L'étude des différents brevets , la collaboration avec ITF Nord et les différentes informations données par le fournisseur nous ont conduit à schématiser la ligne de recherche en deux parties de la façon suivante :

a / Production du jonc :



Schématisation de la production du jonc (figure 3)

b/ Transformation du jonc en pointes :



Schématisation de la transformation du jonc en pointes (figure 4)

L'étude de ce projet s'est déroulée en trois parties :

- 1/ l'analyse des matériaux et une recherche bibliographique
- 2/ la recherche originale sur la cuisson du composite
- 3/ la recherche sur le process de fabrication d'une pointe de marqueur .

Dans la deuxième partie de la recherche , nous avons développé une étude de modélisation électromagnétique en vue de la fabrication d'une cavité micro-ondes adaptée (chap III) . Ces recherches ont mené à la construction d'une cavité TM 014 pour évaporer les solvants et cuire le jonc mais la carbonisation quasi-instantanée du produit sous rayonnement intense nous a conduit à concevoir un four thermique conventionnel pour la partie cuisson (chap V) avec pour résultat un processus global mixte électrothermie micro-ondes , four de polymérisation par conduction-convection . Les recherches sur les parties a/ et b/ ci -dessus se sont déroulées en même temps avec pour la partie b/ la transformation de joncs achetés au Japon (chap VI §I) et pour la partie a/ un départ avec peu d'informations (chap VI §II) .

PREMIERE PARTIE :
ARRIERE PLAN
TECHNOLOGIQUE

CHAPITRE I : ANALYSES HISTORIQUE ET BIBLIOGRAPHIQUE

I / Historique de la fabrication des pointes :

De nombreux brevets concernant la fabrication de pointes de marqueur ont été déposés dans les trente dernières années . La plupart sont japonais comme par exemple le brevet Aubex (1) , fournisseur de quelques références de pointes dans notre entreprise . D'autres sont américains , par exemple Gillette company (2) , Allemand , exemple Faber - Castel (3) et même français , par exemple Reynolds (4) .

Ces brevets concernent en général des lignes de fabrication de pointes comportant des tunnels de chauffage conventionnels ne permettant pas une vitesse de production très élevée .

Un brevet japonais déposé par la société KAICHA (5) traite la fabrication d'une telle pointe à l'aide de chauffage haute fréquence 40 MHz mais la puissance requise conduit à un investissement considérable . La société CONTE a donc décidé d'innover en intégrant le chauffage micro-ondes dans la fabrication d'une pointe et s'est associée avec l'université des sciences et des techniques de LILLE (laboratoire LPCEP / LEFEMO) .

Une méthodologie comme la pultrusion (6) utilise des techniques voisines de celles que nous étudions mais met en jeu des conditions physiques trop différentes pour que nous les retenions ici (cf annexe 4) .

II / Analyse bibliographique des matériaux utilisés :

L'analyse d'une pointe acrylique révèle deux constituants essentiels :

- * fibre acrylique
- * résine mélamine-formol ,

Ce travail résulte d'une collaboration avec l'institut textile de France direction régionale Lille (DUEZ, BEDHOME, DUBOIS, KACZMAREK) . En conséquence , notre analyse s'est orientée vers ces deux constituants .

1/ Fibre :

On appelle acrylique un copolymère contenant 85 % en poids d'acrylonitrile :



La courtelle (Courtaulds) contient 90 % d'acrylonitrile et environ 8 % de méthacrylate de méthyle :

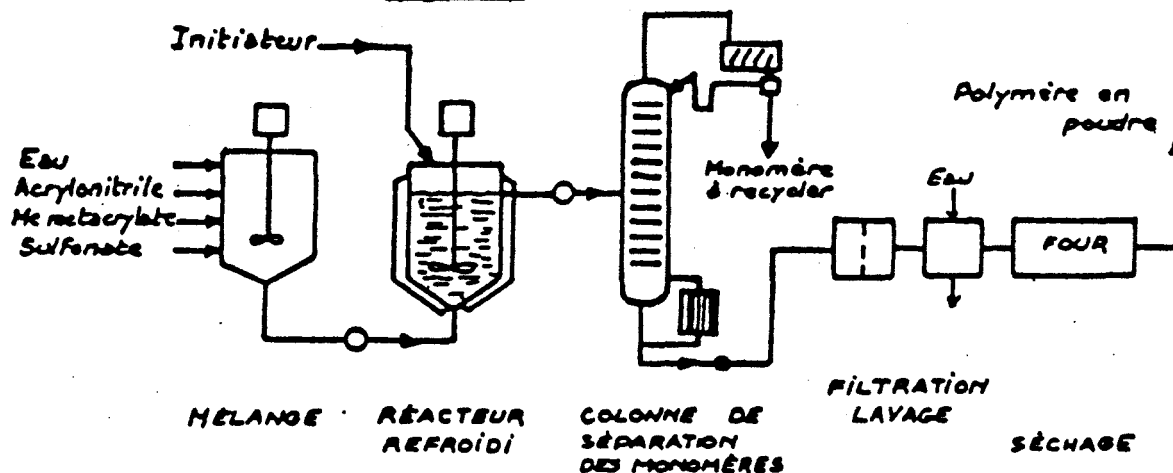


Monomère servant à donner de l'élasticité à la fibre. Les 2 % restants sont composés d'additifs comme par exemple le dioxyde de titane TiO_2 qui donne la blancheur de la fibre.

a/ Polymérisation :

La polymérisation des deux monomères s'effectue en solution dans un mélange sulfocyanate de sodium/eau : $\text{NaHCN}/\text{H}_2\text{O}$ selon le schéma suivant :

Exemple de procédé de polymérisation de l'acrylonitrile en suspension aqueuse
(figure 5)

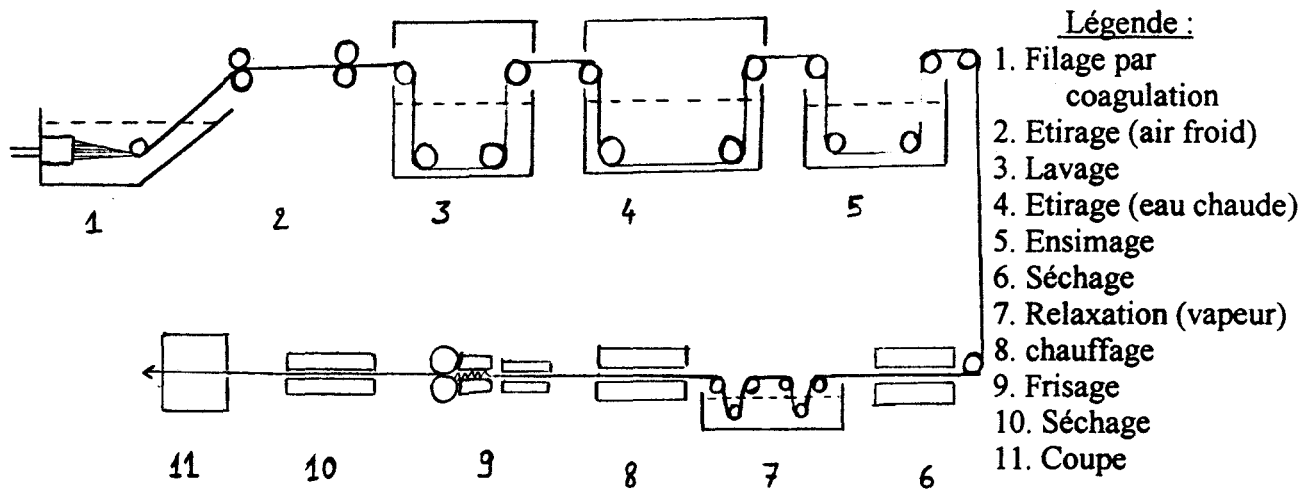


b/ Filage :

Il s'effectue par coagulation dans l'eau à travers une filière en or ou en platine pour la résistance chimique . Une filière peut comporter jusqu'à 200 000 trous d'un diamètre variant de 50 à 150 μ selon la grosseur du filament désirée.

c/ Traitements postérieurs :

Le schéma ci-dessous résume les différents traitements postérieurs.(7)



Exemple de ligne de fabrication de fibres acryliques (figure 6)

d/ Propriétés mécaniques :

Elles dépendent beaucoup de la composition chimique de la fibre. En général, les fibres acryliques sont un peu moins tenaces et un peu moins élastiques que les polyesters et les polyamides. En contre partie, elles sont plus légères et plus résistantes au froissement voire infeutrables (cf tableau figure 7) .

e/ Propriétés chimiques :

Ces fibres sont plutôt hydrophobes (1 % de sites acides actifs confèrent un taux de reprise d'environ 2 %). Elles sont peu sensibles aux attaques chimiques et aux solvants organiques courants. Elles sont par contre sensibles aux oxydants chauds et concentrés ainsi qu'aux attaques acides ou basiques concentrées et à chaud.

f/ Tableau résumant les propriétés importantes : (8)

Densité	1,15 à 1,20
DPN	750 à 2000
TTV (°C)	60 à 85
Température de collage (°C)	250 à 290
Diamètre d'une fibre μ	15 à 25
Module d'élasticité g / den	53 à 60
Elongation à la rupture à 21°C, 65 % HR %	20 à 25

(figure 7)

g/ Liste des producteurs : (8)

LISTE DES PRODUCTEURS	NOM COMMERCIAL
COURTAULDS (GB)	COURTELLE
BAYER (RFA)	DRALON
HOECHST (RFA)	DOLAN
SNIA (Italie)	VELICREN
ASAHI (Japon)	CASHMILON

(figure 8)

h/ Reactions intervenant durant le process :

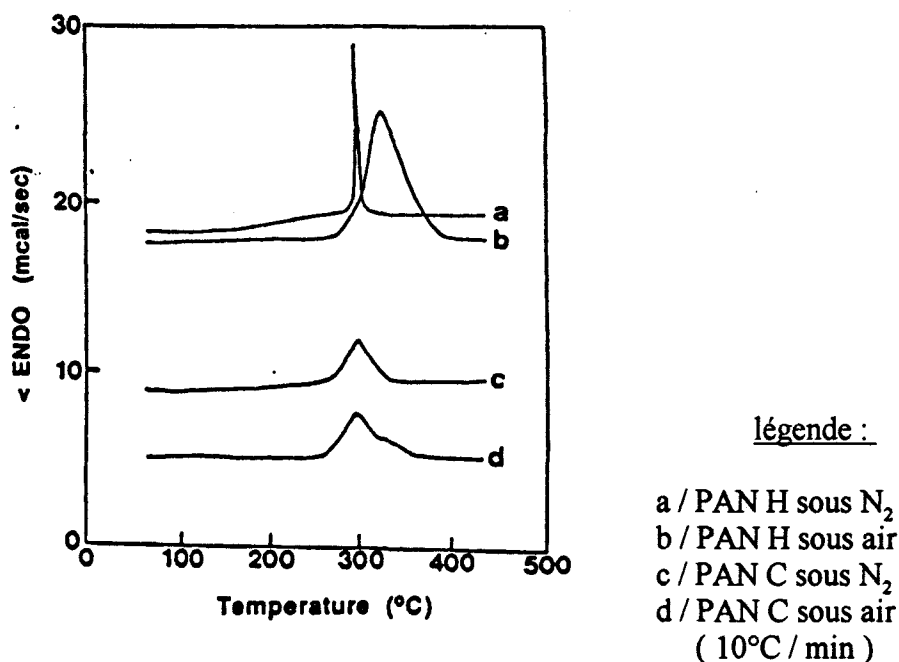
Le process nécessite des températures supérieures à la température de collage de la fibre , ce qui entraine une réaction chimique ayant pour effet de changer ses propriétés . Cette réaction ayant été étudiée de nombreuses fois dans les trente dernières années , nous avons sélectionné comme référence l'article le plus récent et semble t'il le plus complet qui la développe .

Réaction mécanisms of polyacrylonitrile on thermal treatment (9)
de J Kim et Y.C Kim
cf annexe 1

Durant le traitement thermique d'une fibre acrylique trois réactions ont lieu au dessus de 200°C .

- déshydrogénation
- cyclisation
- oxydation

La combinaison de ces trois réactions a été suivie par analyse DSC sous atmosphère inerte (N₂) et sous atmosphère ambiante . Sur les deux figures suivantes , on remarque que la réaction est très exothermique (9) :



Diagrammes DSC de l'acrylique (figure 9) d'après (9)

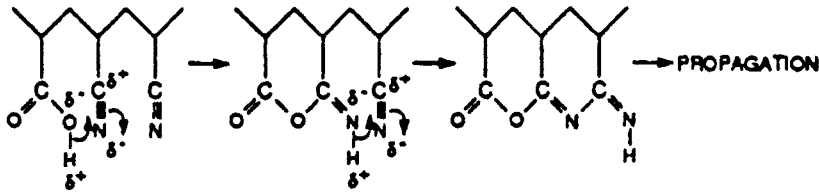
	PAN-H		PAN-C	
	In N ₂	In Air	In N ₂	In Air
T _p (°C)	297.2	324.0	298.0	296.0
ΔH (cal/g)	115	1,225	145	425

Pics d'oxydation et enthalpie de l'acrylique durant le traitement thermique (figure 10) d'après (9)

avec : PAN H : polyacrylonitrile homopolymère
PAN C : polyacrylonitrile copolymère

Le mécanisme proposé durant le traitement thermique est le suivant :

Les groupements acides carboxyliques libres initialisent la réaction de cyclisation par transfert d' ions selon le schéma réactionnel suivant :



Mécanisme ionique (figure 11) d'après (9)

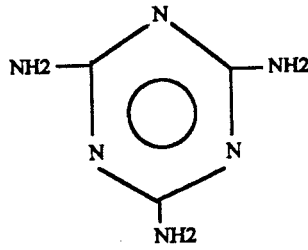
Les conséquences de la réaction de cyclisation sont les suivantes :

- Un rétreint de la fibre pouvant aller jusqu'à 50 % (chap V §III)
- Une augmentation de la densité de la fibre qui passe de 1.20 à 1.30 environ
- Une augmentation du diamètre de filament d'environ 15 %

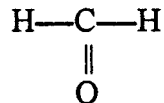
Toutes ces modifications de structure de la fibre sont très importantes pour la qualité du produit final et doivent donc être minutieusement contrôlées durant le processus de fabrication .

2/ Liant :

On appelle résine mélamine-Formol une résine issue de la polycondensation de la mélamine :



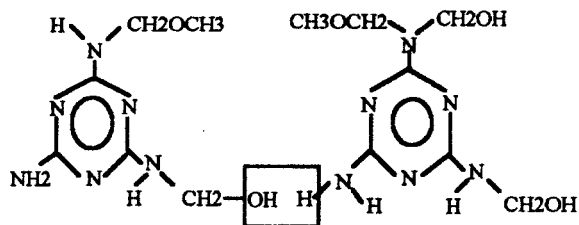
Et du formol:



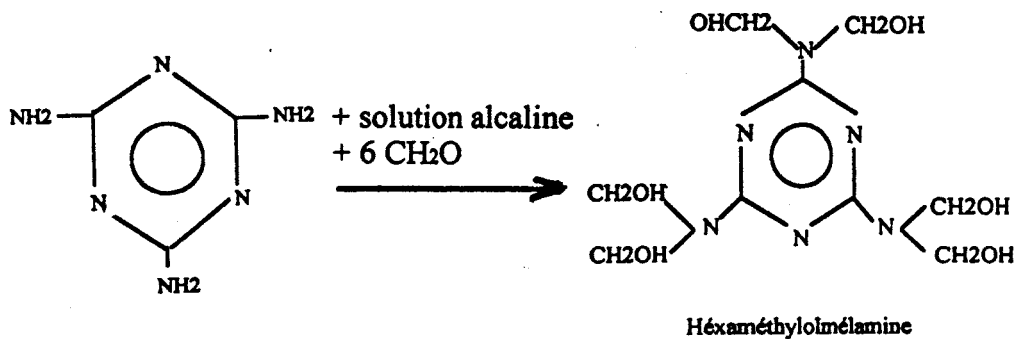
a/ Fabrication :

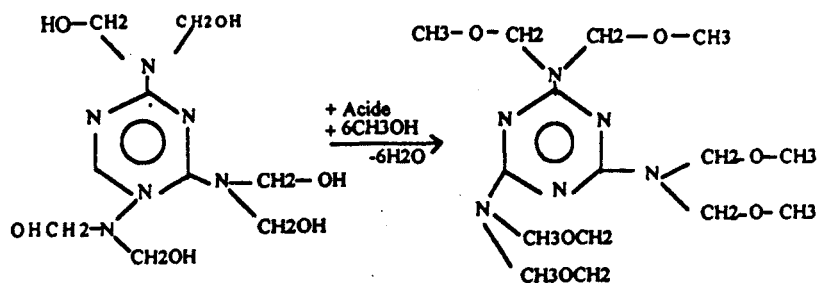
La fabrication des mélamine-Formol peut se faire en une ou deux étapes : (10)

* Dans le procédé en une étape, la mélamine avec le Formol et l'alcool d'éthérification est méthylolée et éthérifiée en présence d'un catalyseur acide , à la température d'ébullition , provoquant simultanément une condensation qui conduit à un accroissement de la molécule.



* Dans la fabrication en deux étapes, la méthylolation se fait en milieu alcalin, ensuite on passe à l'éthérification en présence d'un catalyseur acide, les pH faibles durant l'éthérification permettent des températures de réaction basses.





Hexaméthoxymélatamine

b/ Application :

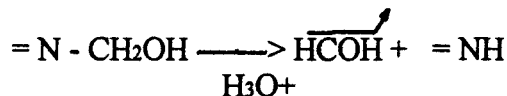
Par chauffage d'une solution de résine/eau ou résine solvant, on obtient un revêtement dur et cassant. La réticulation s'effectue par formation de ponts méthylène et de ponts éther.

c/ Réactivité et propriétés qui en découlent :

La réactivité d'une résine aminoplaste est fonction d'un certain nombre de facteurs divers (11) : choix des catalyseurs servant à la préparation de la résine, type d'alcool ayant servi à l'éthérification enfin et surtout le degré d'éthérification. Ce dernier point signifie que la réactivité diminue quand le degré d'éthérification croît, c'est à dire lorsque la proportion des groupes - CH₂OH décroît.

d/ Précaution d'emploi :

Le chauffage de la résine entraîne un dégagement gazeux de formol (11) qui est très irritant pour la peau et les yeux. Ce formol provient de l'hydrolyse des groupes méthylols libres :



e/ Fournisseurs éventuels :

Ce liant étant utilisé dans l'industrie des peintures, la plupart des groupes chimiques ont une gamme assez diversifiée c'est à dire comprenant toutes les réactivités possibles et diluables à l'eau ou à l'alcool.

f/ Recherche d'un fournisseur :

Nous avons sélectionné des produits de la société HOECHST dont le nom commercial est "MAPRENAL".

g/ Réactions intervenant durant le process de fabrication :

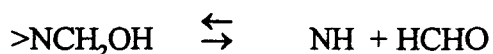
De nombreux articles sur le traitement thermique des résines mélamine-formol ont paru dans les trente dernières années . Le plus complet date de 1979 et est issu du journal de l'américain Cyanamid Company : (12)

Reaction mechanisms of mélamine résins :
de W J Blank
cf annexe 2 .

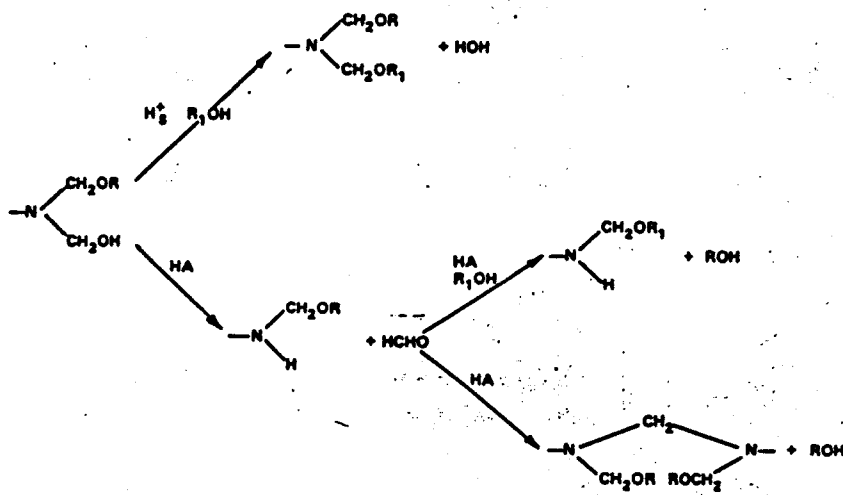
On peut également citer un autre article : (13)

Reaction mechanisms of the curing of amino-alkyd résin :
de H Oshikubo et T Hisayama

L'auteur du premier article a montré que le mécanisme de réticulation d'une résine mélamine-formol partiellement étherifiée commence par une déméthylolation selon le schéma réactionnel suivant :



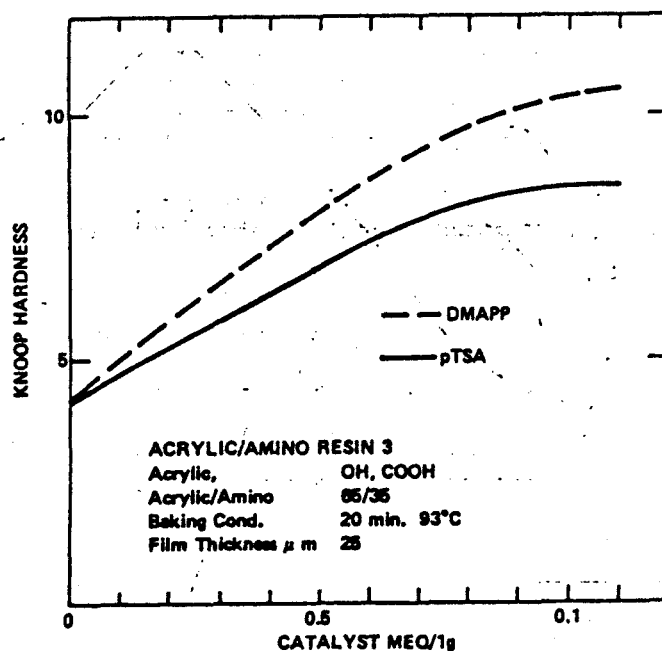
puis , selon l'utilisation d'un catalyseur acide fort ou faible , la réaction est la suivante :



réaction d'une résine mélamine formol partiellement méthylée (figure 12) d'après (12)

H_3^+ : catalyseur acide fort
 Ha : catalyseur acide faible

avec comme différence finale la dureté du revêtement



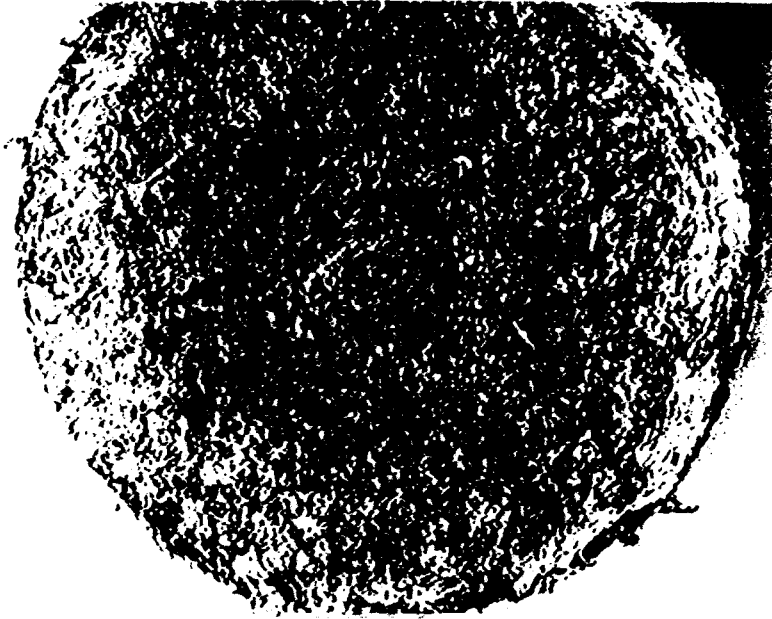
comparaison entre un acide alkyle pyrophosphate et un acide paratoluène sulfonique
 (figure 12) d'après (12)

C'est à dire que l'on peut contrôler la vitesse de réticulation en choisissant le taux d'éthérification et la dureté du produit final en fixant la force du catalyseur ainsi que sa dose d'utilisation .

CHAPITRE II : ANALYSE D'UNE POINTE

Introduction :

Nous avons effectué ce travail en collaboration avec ITF Nord sur une pointe cylindrique de diamètre 4.5 mm .



Coupe transversale (grossissement 50 fois) (figure 14)

I/Analyse volumique :

Elle a été effectuée au microscope électronique à balayage de type JEOL JSMT 330 A en utilisant un grossissement 500 fois :

La colle et la fibre représentent 35 % du volume total de la pointe. Les 65 % restants constituent le réseau capillaire destiné à véhiculer l'encre.

II/ Analyse pondérale :

La fibre a été débarrassée de son liant par hydrolyse chlorhydrique.
Conditions de l'essai: HCL N/10 ,sous reflux,pendant deux heures.

Résultats :

Environ 75 % en poids de fibre et 25 % de colle.

III/ Analyse chimique :

1/ Perte en poids par hydrolyse chlorhydrique :

Elle a été effectuée sur un échantillon anhydre : 24 H en atmosphère conditionné à 65 % d'humidité relative et 20°C.

Conditions de l'essai :

HCl N/10 sous reflux pendant 2 heures.

Résultat :

23,9 % de perte en poids.

- Dosage de mélamine sur cet extrait (par photolorimétrie) : 15.4 %
- Dosage de Formol sur produit brut (par photolorimétrie) : 8.5 %

Conclusion :

Environ 24 % de mélamine Formol.

2/ Extrait soxhlet sur produit brut :

Il a été effectué après passage en atmosphère conditionné par de l'éther éthylique.

Résultats :

- éther éthylique : 0,20 %
- tétrachlorure de carbone : 0,15 %
- éthanol : 0,25 %

3/ Identification des extraits obtenus par spectrométrie infra-rouge :

- éther éthylique : résidu d'ensimage des fibres
- Tétrachlorure de carbone : condensat d'oxyde d'éthylène (mouillant)
- éthanol : résidu d'ester.

4/ Spectre infra-rouge global de la pointe :

Ils ont été effectués sur un appareil de marque Brucker type IFS 48 .

Dans la figure 15 ci-après , on distingue une bande (-OH) vers 3420 cm^{-1} , une bande (-C-CH saturés) vers 2930 cm^{-1} , une bande nitrile (C=N) à 2243 cm^{-1} , une bande (-C=O ester) à 1735 cm^{-1} , une bande à 1460 cm^{-1} ($\text{CH}_2\text{-CH}_3$) et une bande à $1170\text{-}1230\text{ cm}^{-1}$ qui est due aux fonctions acrylates .

Par comparaison avec des spectres de fibre de la fibrothèque ITF, on reconnaît celui d'un copolymère d'acrylonitrile et d'acrylate de méthyle.

D'autre part , on peut reconnaître à 812 cm^{-1} une bande caractéristique de la présence de mélamine due à l'absorption du noyau triazine .

5/ Spectre infra-rouge des fibres débarrassées de leur résine :

Dans la figure 16 ci-après , on peut par analogie avec d'autres spectres comparer la fibre seule à la courtelle (COURTAULDS).

6/ Spectre de la résine :

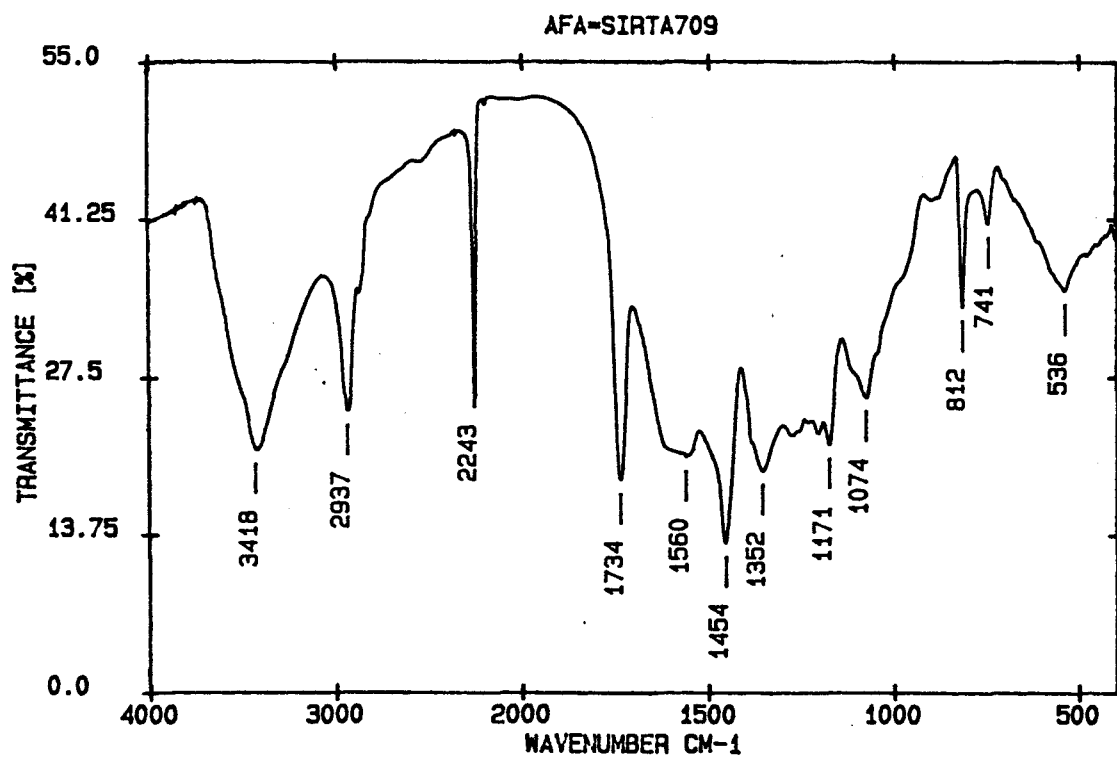
Par soustraction du spectre 2 au spectre 1 et après correction des lignes de base , on obtient dans la figure 17 ci- après celui de la résine seule que l'on peut comparer à celui d'une résine mélamine-formol avec à 812 cm^{-1} une raie caractéristique de l'absorption du noyau triazine .

7/ Analyse DSC de la fibre:

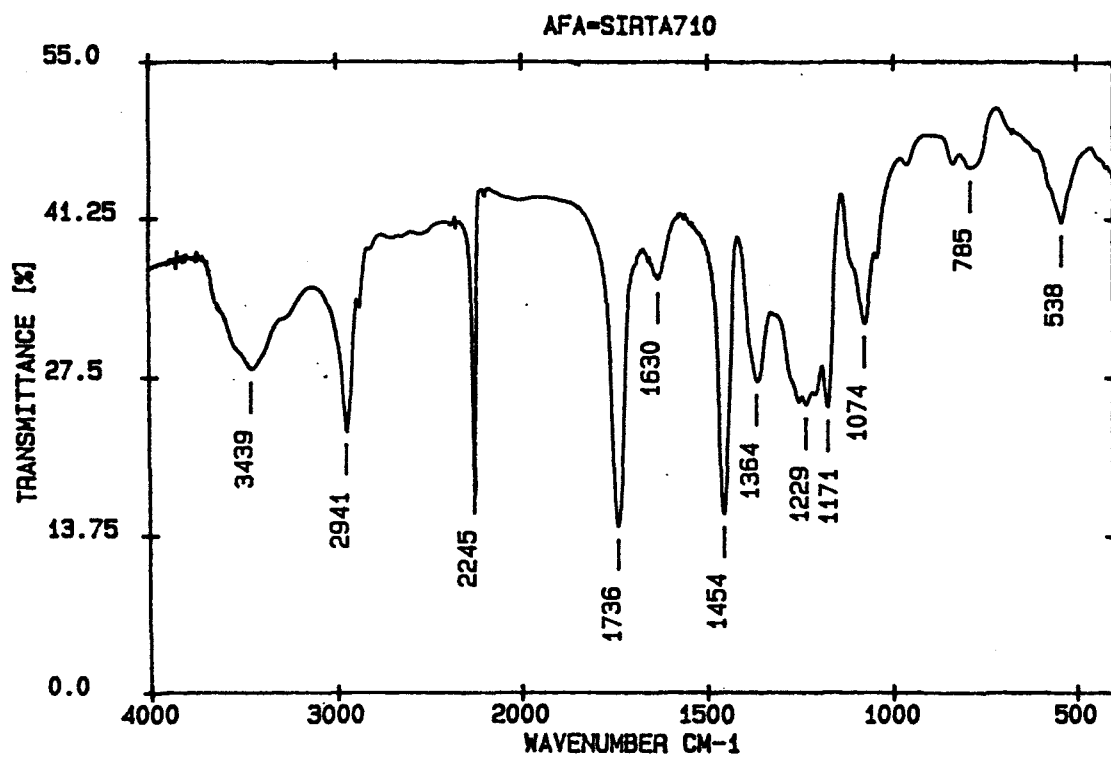
Elle a été effectuée sur un appareil de type Mettler TA 3000 .

Dans le diagramme DSC ci après (figure 18) , le pic d'oxydation est calculé à 221.9°C c'est à dire que la fibre de la pointe a subi un traitement thermique conséquent qui l'a dégradée .

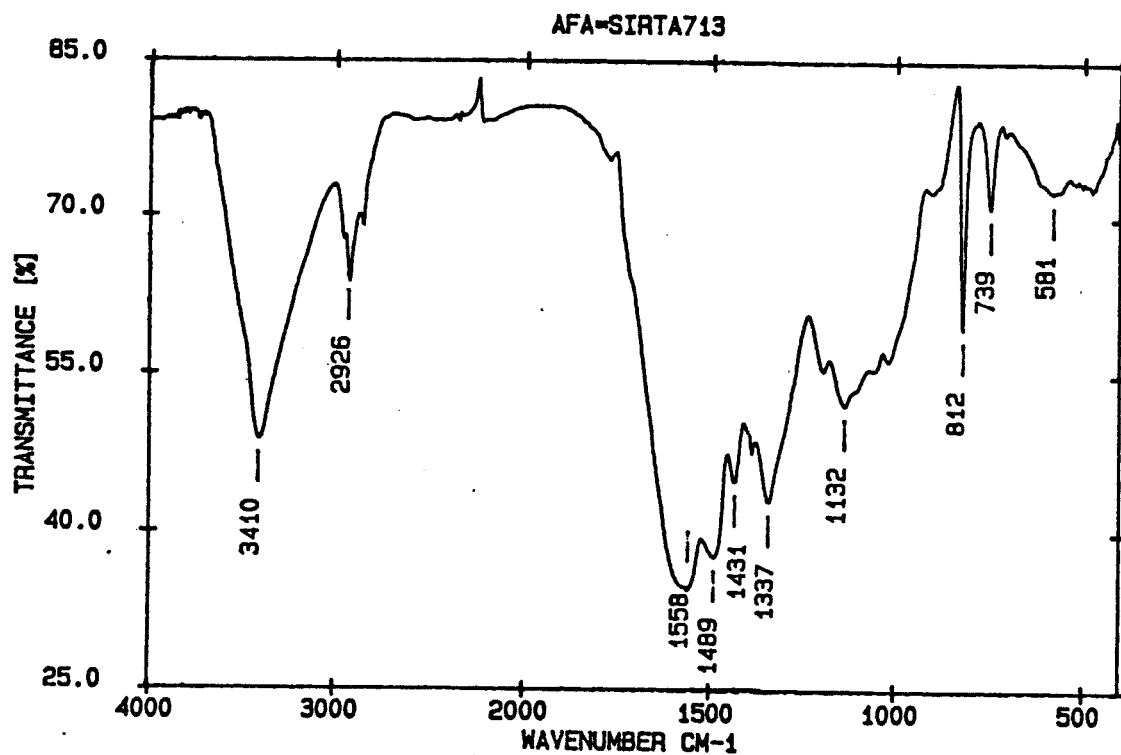
Spectre infra rouge du produit brut (figure 15)



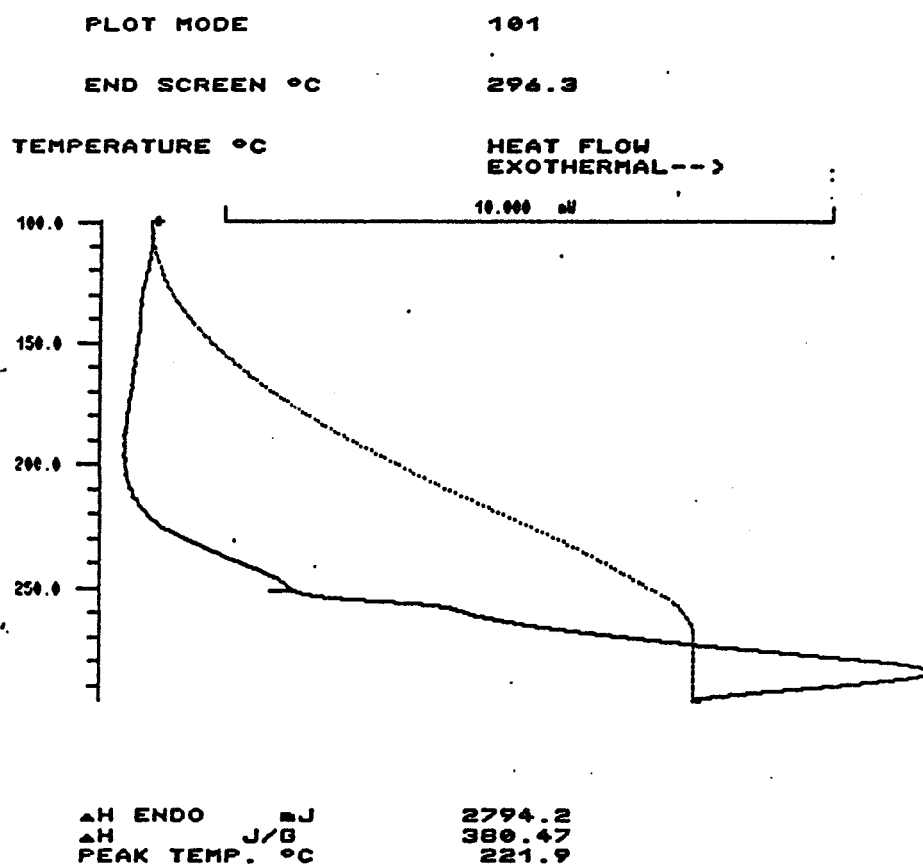
Spectre infra rouge de la fibre (figure 16):



Spectre infra rouge de la résine seule (figure 17) :



Analyse DSC de la fibre (figure 18)



IV/. Analyse physique de la fibre :

Elle a été effectuée au microscope électronique à balayage. Sur la photo MEB ci-dessous , on peut distinguer les trois parties citées dans le paragraphe I .



Photo grossissement 500 fois d'une pointe acrylique (figure 19)

légende :

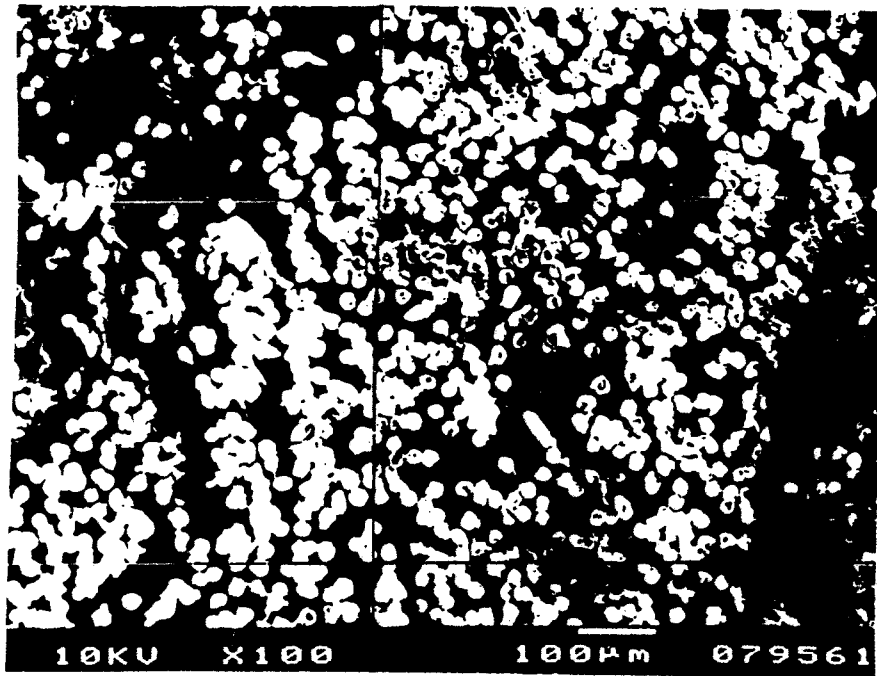
- 1 fibre
- 2 colle
- 3 air

Résultats :

Le titre du filament a été calculé par mesure du diamètre en tenant compte d'une densité à 1,19 : 3,3 dtex ce qui correspond à un diamètre de filament de 18.35 μ .

Le nombre de filaments en section a été relevé par comptage moyen sur plusieurs photos. Dans la photo ci-dessous par exemple, on a compté 250 filaments dans un carré de 0.5 mm de côté, ce qui correspond à 1000 filaments / mm^2 .

La moyenne calculée est d'environ 1000 filaments / mm^2 .



Coupe transversale (grossissement 100 fois) d'une pointe (figure 20)

Bilan de l'analyse d'une pointe :

Une pointe acrylique d'un diamètre de 4,5 mm est constituée d'un câble acrylique d'environ 17 500 filaments de titre unitaire 3,3 dtex lié par environ 25 % d'une colle à base de mélamine formol.

Caractéristiques :

Poids de 1m de câble : 5.8 gr

Poids de colle à déposer / m : 1.5 gr

Soit ; poids total du jonc : 7.3 gr / m

DEUXIEME PARTIE :
CONCEPTION ET MISE AU
POINT DES ELEMENTS DE
CHAUFFAGE

CHAPITRE III : THEORIE ET CONCEPTION DES CAVITES

I. Bases fondamentales de l'étude :

Le but de ce paragraphe est d'introduire et d'exploiter les notions d'électromagnétisme liées à la réalisation de cavités micro-ondes.

1. Equations de Maxwell :

Elles synthétisent, dans la théorie axiomatique de l'électromagnétisme, les propriétés locales des ondes électromagnétiques en un ensemble réduit d'équations.

$\nabla \cdot \vec{D} = \rho$	* Loi de Gauss-Poisson
$\nabla \cdot \vec{B} = 0$	* Inexistence de monopole magnétique
$\nabla \wedge \vec{E} = -\delta_t \vec{B}$	* Equation de Maxwell Faraday
$\nabla \wedge \vec{H} = \delta_t \vec{D} + \vec{j}$	* Equation de Maxwell Ampère
$\vec{D} = \epsilon_0 \epsilon_r \vec{E}$	
$\vec{B} = \mu_0 \mu_r \vec{H}$	

avec :

$\vec{E}$ [V.m⁻¹] et $\vec{H}$ [A.m⁻¹], champs électrique et magnétique
 $\vec{D}$ [C.m⁻²] et $\vec{B}$ [Wb.m⁻²], inductions électrique et magnétique
 $\vec{j}$ [A.m⁻²], densité de courant
 ρ [C.m⁻³], densité volumique de charge
 ϵ_0 [F.m⁻¹], constante diélectrique du vide
 μ_0 [H.m⁻¹], perméabilité magnétique du vide
 ϵ_r et μ_r [], perméabilité relative électrique et magnétique du milieu.

Aux équations de Maxwell, il faut ajouter :

$\nabla \cdot \vec{j} + \delta_t \rho = 0$	* Conservation de la charge
$\vec{j} = \sigma \vec{E}$	* Loi d'Ohm locale
$\nabla \cdot \vec{\pi} + \delta_t \left(\frac{\vec{E} \cdot \vec{D}}{2} + \frac{\vec{H} \cdot \vec{B}}{2} \right) = -\vec{j} \cdot \vec{E}$	* Forme locale de l'équation de Poynting

donnant le bilan énergétique local

avec :

σ [S.m⁻¹], conductivité du milieu
 $\vec{\pi} = \vec{E} \wedge \vec{H}$ [W.m⁻²], vecteur de Poynting
 $\vec{j} \cdot \vec{E}$ [W.m⁻³], densité de puissance consommée dans le milieu.

La linéarité des équations de Maxwell permet de les définir sur le corps des complexes.

Si $\vec{X}(\vec{r}, t)$, représente l'un des champs physiques

$$\vec{E}(\vec{r}, t), \vec{B}(\vec{r}, t), \dots$$

il lui correspond alors un champ complexe $\underline{X}(\vec{r}, t)$ défini par :

$$\vec{X}(\vec{r}, t) = \frac{\underline{X}(\vec{r}, t) + \underline{X}^*(\vec{r}, t)}{2}$$

où $\underline{X}^*(\vec{r}, t)$ est le conjugué de $\underline{X}(\vec{r}, t)$.

Cette représentation permet en régime sinusoïdal la description des champs en terme de phaseur

$$X = \frac{1}{\sqrt{2}} \underline{X}(\vec{r}, t) e^{-i\omega t}$$

Le phaseur $\underline{X}$ est un vecteur complexe ne dépendant que des coordonnées d'espace. Il résulte de ce formalisme la forme complexe des équations de Maxwell :

$$\begin{aligned} \nabla \cdot \underline{D} &= \rho \\ \nabla \cdot \underline{B} &= 0 \\ \nabla \wedge \underline{E} &= -i\omega \underline{B} \\ \nabla \wedge \underline{H} &= i\omega \underline{D} + \underline{j} \end{aligned}$$

avec pour la conservation de la charge :

$$\nabla \cdot \underline{j} + i\omega \rho = 0$$

L'application des phaseurs aux cas des matériaux avec pertes donne des relations linéaires simples entre les différents champs. Ces relations sont impossibles dans le cadre classique. Dès lors nous avons pour les vecteurs inductions :

$$\begin{aligned} \underline{D} &= \epsilon \underline{E} = (\epsilon' - i\epsilon'') \underline{E} \\ \underline{B} &= \mu \underline{H} = (\mu' - i\mu'') \underline{H} \end{aligned}$$

et pour la loi d'Ohm locale :

$$\underline{j} = \sigma \underline{E} = (\sigma' - i\sigma'') \underline{E}$$

Notons pour terminer que la forme locale de l'équation de Poynting étant non linéaire, on obtient son écriture complexe à partir des équations de Maxwell sous forme complexe :

$$\nabla \cdot \underline{\pi} = i\omega(\underline{E} \cdot \underline{D}^* - \underline{H} \cdot \underline{B}^*) - \underline{j} \cdot \underline{E}^*$$

2) Propagation guidée

Le transfert de l'énergie électromagnétique entre deux points de l'espace nécessite, si l'on n'est pas en champ libre, l'utilisation d'une structure appelée guide.

L'hypothèse de base pour les guides est l'uniformité dans la direction de propagation de l'onde. Si l'on dispose l'axe des coordonnées longitudinales z suivant cette direction, géométrie et propriétés des matériaux sont indépendantes de z . La résolution des équations de Maxwell, pour une géométrie de guide donnée est un problème aux valeurs propres, admettant plusieurs solutions différentes, appelées mode de propagation du guide. L'existence de composantes longitudinales E_z ou H_z dans la direction de propagation, caractérise ces différents modes.

E_z	H_z	Dénomination	Abréviation
0	0	Transverse électromagnétique	TEM
0	$\neq 0$	Transverse électrique	TE
$\neq 0$	0	Transverse magnétique	TM

* Composantes longitudinales et transverses :

Pour étudier de façon efficace la propagation le long d'une structure, on fait usage d'un système de coordonnées qui comporte, la coordonnée longitudinale z définie ci-dessus et deux coordonnées dans le plan transverse perpendiculaire à la direction de propagation. Les composantes transverses et longitudinales des champs sont donc indépendantes. Dès lors, l'opérateur ∇ et les phaseurs sont séparables en parties transverses et longitudinales. Les équations de Maxwell donnent pour les équations de la divergence, puisque $\rho = 0$,

$$\nabla_t \cdot E_t + \delta_z E_z = 0 \quad \text{III.1}$$

$$\nabla_t \cdot E_t + \delta_z H_z = 0 \quad \text{III.2}$$

De même, pour les équations rotationnelles,

composantes longitudinales :

$$\nabla_t \wedge E_t = -i\omega\mu H_z e_z \quad \text{III.3}$$

$$\nabla_t \wedge H_t = (i\omega\epsilon + \sigma) E_z e_z \quad \text{III.4}$$

composantes transverses :

$$\nabla_t E_z - \delta_z E_t = -i\omega\mu e_z \wedge H_t \quad \text{III.5}$$

$$\nabla_t H_z - \delta_z H_t = (i\omega\epsilon + \sigma) e_z \wedge E_t \quad \text{III.6}$$

* Mode TEM

Nous avons $E_z = 0$ et $H_z = 0$ pour les équations (III.1) à (III.6)

d'où :

$$\nabla_t E_t = 0 \quad \text{III.7}$$

$$\nabla_t H_t = 0 \quad \text{III.8}$$

$$\nabla_t \wedge E_t = 0 \quad \text{III.9}$$

$$\nabla_t \wedge H_t = 0 \quad \text{III.10}$$

$$\delta_z E_t = i\omega\mu e_z \wedge H_t \quad \text{III.11}$$

$$\delta_z H_t = -(i\omega\epsilon + \sigma) e_z \wedge E_t \quad \text{III.12}$$

Si le guide d'onde est simplement connexe, ce système d'équation n'admet que la solution triviale $E_t = 0$. Il en résulte que les guides d'ondes sans conducteur central ne peuvent propager le mode TEM. Pour les guides à deux conducteurs coaxiaux ou lignes, les solutions du mode TEM sont obtenues en posant :

$$E_t = U(z) e_t(x,y) \quad \text{et} \quad H_t = I(z) h_t(x,y)$$

$$\text{avec : } e_t = -e_z \wedge h_t$$

$$h_t = e_z \wedge e_t$$

dans les équations (III.11) et (III.12). On obtient alors l'analogie formelle avec les équations des télégraphistes :

$$\delta_z U = -i\omega\mu I$$

$$\delta_z I = -(i\omega\epsilon + \sigma) U$$

ce qui donne le schéma équivalent suivant :

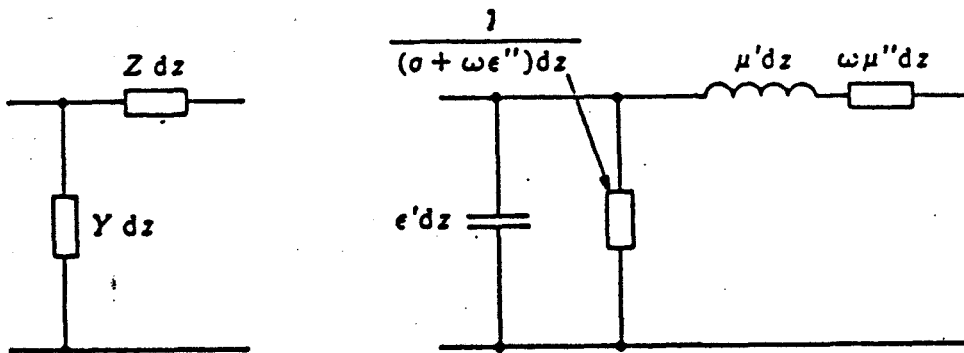


figure 21

avec pour l'impédance caractéristique :

$$Z_c = \sqrt{\frac{Z}{I}} = \sqrt{\frac{\mu}{\varepsilon - i\frac{\sigma}{\omega}}}$$

et l'exposant de propagation $\gamma = \alpha + i\beta$

$$\gamma = \sqrt{ZY} = \sqrt{i\omega\mu(i\omega\varepsilon + \sigma)}$$

Les équations (III.7) et (III.9) impliquent :

$$\nabla_t \cdot \mathbf{e}_t = 0 \quad \text{et} \quad \nabla_t \wedge \mathbf{e}_t = 0$$

aussi $\mathbf{e}_t$ découle d'un potentiel scalaire φ donné par $\mathbf{e}_t = -\nabla_t \varphi$,

d'où :

$$\nabla_t^2 \varphi = 0$$

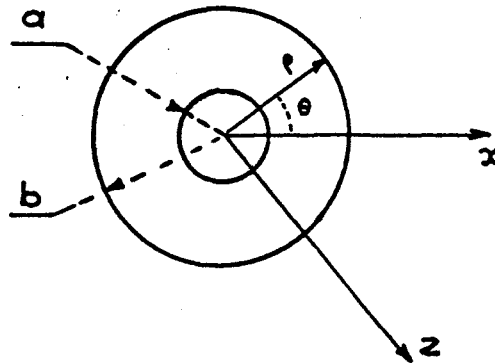
La résolution en coordonnées polaires de cette équation pour un guide coaxial circulaire nous donne, après normalisation, suivant la condition :

$$\int_s |\mathbf{e}_t|^2 ds = 1$$

les champs transverses :

$$E_t = \frac{U_0}{\sqrt{2\pi L n_a^2}} \frac{e^{-\gamma z}}{\rho} e_\rho$$

$$H_t = \frac{U_0}{Z_c \sqrt{2\pi L n_a^2}} \frac{e^{-\gamma z}}{\rho} e_\theta$$



* Mode TE et TM

Pour le mode TE nous avons $E_z = 0$ dans les équations (III.1) à (III.6), d'où :

$$\nabla_t \cdot \mathbf{E}_t = 0 \quad \text{III.13}$$

$$\nabla_t \cdot \mathbf{H}_t + \delta_z H_z = 0 \quad \text{III.14}$$

$$\nabla_t \wedge \mathbf{E}_t = -i\omega\mu H_z \mathbf{e}_z \quad \text{III.15}$$

$$\nabla_t \wedge \mathbf{H}_t = 0 \quad \text{III.16}$$

$$\delta_z \mathbf{E}_t = i\omega\mu \mathbf{e}_z \wedge \mathbf{H}_t \quad \text{III.17}$$

$$\nabla_t H_z - \delta_z \mathbf{H}_t = (i\omega\varepsilon + \sigma) \mathbf{e}_z \wedge \mathbf{E}_t \quad \text{III.18}$$

Ce système nous permet de trouver l'équation de propagation du mode TE en fonction de Hz

$$\nabla^2_t Hz + \delta_z^2 Hz - i\omega\mu(i\omega\epsilon + \sigma)Hz = 0$$

où $k^2 = - i\omega\mu (i\omega\epsilon + \sigma)$ avec k : vecteur d'onde

En séparant les variables et en posant par analogie avec les lignes le terme suivant z égal au carré de l'exposant de propagation γ , on obtient :

$$\nabla_t^2 Hz + p^2 Hz = 0$$

$$\delta_z^2 Hz - \gamma^2 Hz = 0$$

avec : $k^2 = p^2 - \gamma^2$

où p est le vecteur d'onde transverse qui est toujours réel et positif pour un guide homogène.

Dès lors, on peut grâce au système (III.13) à (III.18) déterminer les champs transverses :

$$E_t = \frac{i\omega\mu}{p^2}\Lambda(\nabla_t Hz)$$

$$H_t = \frac{1}{p^2}\nabla_t(\delta_z Hz)$$

Si l'on pose comme pour le mode TEM :

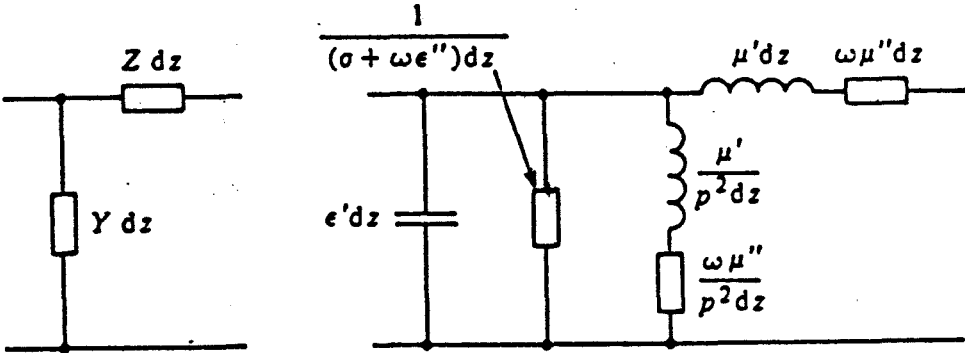
$$E_t = U(z) e_t(x,y) \text{ et } H_t = I(z) h_t(x,y)$$

On obtient les équations des télégraphistes :

$$\delta_z U = - i\omega\mu I$$

$$\delta_z I = \frac{-\gamma^2}{i\omega\mu} U$$

qui donnent le schéma équivalent suivant : (figure 22)



et l'impédance caractéristique équivalente :

$$Z_c = \sqrt{\frac{Z}{Y}} = \frac{i\omega\mu}{\gamma}$$

De plus, l'équation $\nabla t \wedge H_t = 0$ impliquant que le champ magnétique transverse dérive d'un potentiel ψ tel que :

$$h_t = - \nabla t \psi$$

on obtient l'équation de propagation :

$$\nabla_t^2 \Psi + p^2 \Psi = 0$$

et

$$H_z = \frac{p^2}{i\omega\mu} \Psi U$$

La composante longitudinale du champ magnétique est donc proportionnelle à la tension équivalente sur la ligne $U(z)$, sa dépendance transverse est celle du potentiel ψ .

On démontre, pour terminer, que les conditions aux limites sont données pour un conducteur électrique parfait par :

$$\vec{n} \cdot \nabla t \Psi = 0$$

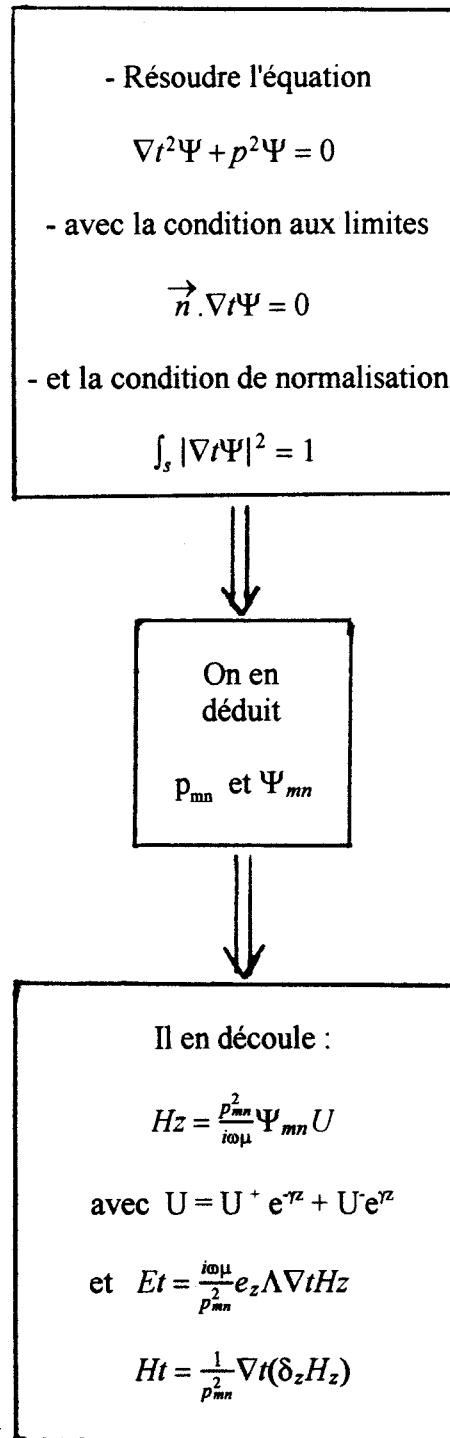
et que la normalisation de ψ est obtenue quand :

$$\int_s |\nabla t \Psi|^2 ds = 1$$

De ce qui précède on peut établir l'algorithme suivant pour la détermination des différents champs dans un guide de géométrie donnée.

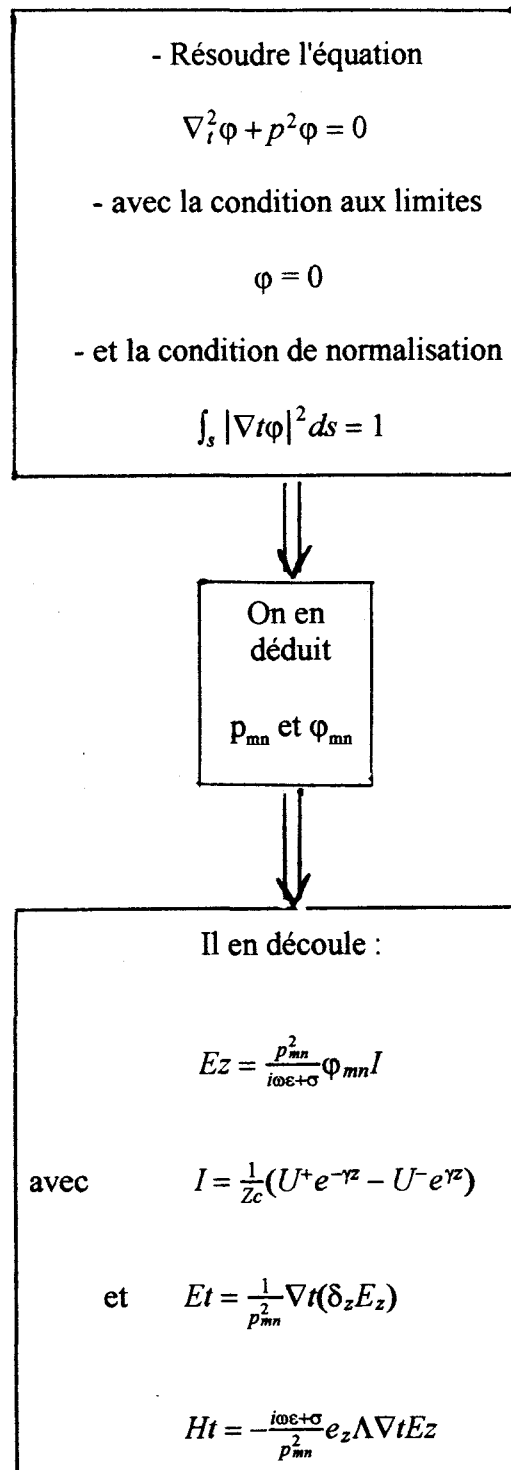
Les opérateurs sont alors définis par rapport à la géométrie du guide.

Mode TE



Une étude similaire peut être faite pour le mode TM avec $H_z = 0$. Nous introduisons alors le potentiel transverse φ et donnons l'algorithme pour ce mode.

Mode TM



* conditions de propagation dans un guide

Lorsque le guide contient un milieu sans perte , le vecteur d'onde est réel :

$$k = \frac{\omega}{c} \Leftrightarrow \lambda = \frac{2\pi}{k}$$

et l'exposant de propagation prend la forme :

$$\gamma = \sqrt{p^2 - \frac{\omega^2}{c^2}}$$

On voit que pour chaque mode, il existe une fréquence particulière pour laquelle l'exposant de propagation γ s'annule. On appelle cette fréquence : fréquence de coupure ;

$$f_c = \frac{c}{2\pi p}$$

à laquelle correspond la longueur d'onde :

$$\lambda_c = \frac{2\pi}{p}$$

d'où

$$\gamma = p \sqrt{1 - \frac{f^2}{f_c^2}}$$

Deux cas sont donc possibles.

1) $f < f_c$: le mode est dit évanescent et l'exposant de propagation est réel. On a dans ce cas un affaiblissement de l'onde, sans propagation :

$$\gamma = \alpha + i\beta = p \sqrt{1 - \left(\frac{f}{f_c}\right)^2} \Rightarrow \alpha = p \sqrt{1 - \left(\frac{f}{f_c}\right)^2}$$

2) $f > f_c$: l'exposant de propagation est purement imaginaire et l'onde peut se propager sans affaiblissement :

$$\beta = p \sqrt{\left(\frac{f}{f_c}\right)^2 - 1}$$

On définit alors la longueur d'onde en guide :

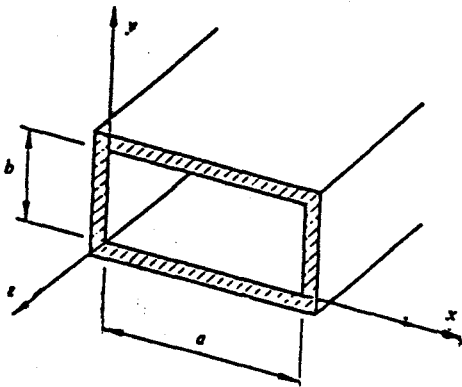
$$\lambda_g = \frac{2\pi}{\beta} = \frac{\lambda}{\sqrt{1 - \frac{\lambda^2}{\lambda_c^2}}} \quad \text{et :} \quad \frac{1}{\lambda^2} = \frac{1}{\lambda_g^2} + \frac{1}{\lambda_c^2}$$

La longueur d'onde en guide λ_g est donc toujours plus grande que la longueur d'onde dans le milieu.

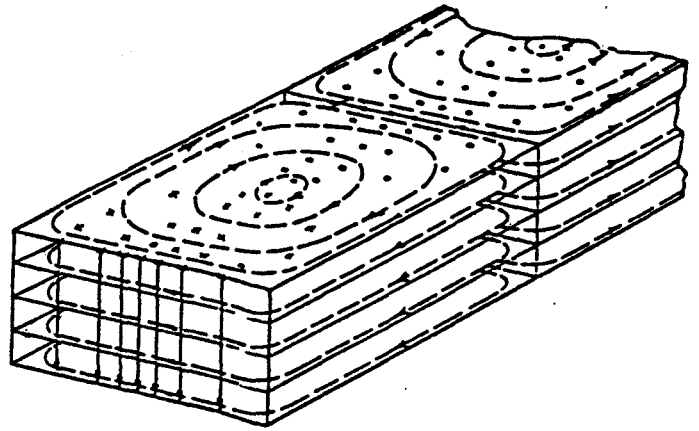
3) Guide standard :

= guide rectangulaire

c'est le guide le plus utilisé dans la pratique (figure 23). Son mode dominant, TE₁₀ dont la configuration des lignes de champ est donnée (figure 24) sert pour véhiculer l'énergie micro-onde en bande 2450 MHz.



Guide rectangulaire
(figure 23)



Lignes de champ
(figure 24)

Mode TEMn :

Le vecteur d'onde transverse est donné par :

$$\rho_{mn} = \sqrt{\left(\frac{m\pi}{a}\right)^2 + \left(\frac{n\pi}{b}\right)^2} \quad \text{avec: } m + n \neq 0$$

Nous avons pour les champs :

$$h_t = C_{mn} \left(\frac{m\pi}{a} \sin\left(\frac{m\pi x}{a}\right) \cos\left(\frac{n\pi y}{b}\right) e_x + \frac{n\pi}{b} \cos\left(\frac{m\pi x}{a}\right) \sin\left(\frac{n\pi y}{b}\right) e_y \right)$$

$$e_t = C_{mn} \left(\frac{n\pi}{b} \cos\left(\frac{m\pi x}{a}\right) \sin\left(\frac{n\pi y}{b}\right) e_x - \frac{m\pi}{a} \sin\left(\frac{m\pi x}{a}\right) \cos\left(\frac{n\pi y}{b}\right) e_y \right)$$

Mode TMmn :

Le vecteur d'onde transverse est donné par :

$$\rho_{mn} = \sqrt{\left(\frac{m\pi}{a}\right)^2 + \left(\frac{n\pi}{b}\right)^2} \quad \text{avec : } m.n \neq 0$$

Nous avons pour les champs :

$$e_t = -C_{mn} \left(\frac{m\pi}{a} \cos\left(\frac{m\pi x}{a}\right) \sin\left(\frac{n\pi y}{b}\right) e_x + \frac{n\pi}{b} \sin\left(\frac{m\pi x}{a}\right) \cos\left(\frac{n\pi y}{b}\right) e_y \right)$$

$$h_t = C_{mn} \left(\frac{n\pi}{b} \sin\left(\frac{m\pi x}{a}\right) \cos\left(\frac{n\pi y}{b}\right) e_x - \frac{m\pi}{a} \cos\left(\frac{m\pi x}{a}\right) \sin\left(\frac{n\pi y}{b}\right) e_y \right)$$

La fréquence de coupure des modes TEMn et TMmn est donnée par :

$$f_{mn} = \frac{c}{2} \sqrt{\left(\frac{m}{a}\right)^2 + \left(\frac{n}{b}\right)^2}$$

4) Cavités :

Bien que, par définition, une cavité électromagnétique soit un volume de forme quelconque dont les dimensions sont de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde de l'onde excitatrice, les cavités sont généralement formées d'un tronçon de guide standard fermé à ses deux extrémités par des parois perpendiculaires à l'axe de propagation. L'étude des cavités est, dans ce cas, semblable à celle des guides d'ondes.

Comme on peut le voir sur les algorithmes, pour chaque mode d'un guide sans perte, où $\gamma = i\beta$, les tensions et courants équivalents sont donnés par :

$$U = U^+ e^{-i\beta z} + U^- e^{i\beta z}$$

$$I = \frac{1}{Z_c} (U^+ e^{-i\beta z} - U^- e^{i\beta z}).$$

La présence d'un court-circuit en $z = 0$ impose $U^- = -U^+$,

d'où

$$U = U^+ (e^{-i\beta z} - e^{i\beta z}) = -2iU^+ \sin\beta z$$

$$I = \frac{U^+}{Z_c} (e^{-i\beta z} + e^{i\beta z}) = \frac{2U^+}{Z_c} \cos\beta z$$

Les conditions d'accord seront données pour le second court-circuit par toutes les valeurs de $z = -d$ telles que :

$$\beta d = l \pi \quad \text{avec : } l \in \mathbb{N}^*$$

d'où

$$\beta = \frac{l\pi}{d}$$

Puisque $k^2 = p^2 - \gamma^2$ et $\gamma = i\beta$, nous pouvons définir le vecteur d'onde de résonance :

$$k_r^2 = p^2 + \beta^2 \quad \text{où } p \text{ est le vecteur d'onde transverse défini pour les guides}$$

donc :

$$k_r = \sqrt{p^2 + \left(\frac{l\pi}{d}\right)^2}$$

ce qui conduit à la fréquence de résonance : $f_r = \frac{c}{2} \sqrt{\left(\frac{p}{\pi}\right)^2 + \left(\frac{l}{d}\right)^2}$

* Cavités cylindriques

Pour les cavités cylindriques dont le schéma est donné ci-après :

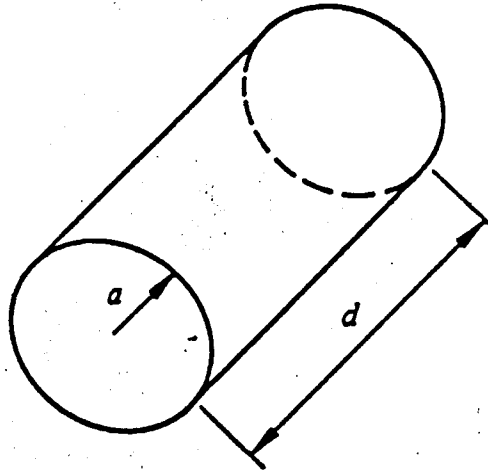


Figure 25

la fréquence de résonance est donnée par :

$$f_{mnl} = \frac{c}{2} \sqrt{\left(\frac{p_{mn}}{a}\right)^2 + \left(\frac{l}{d}\right)^2} \quad \text{III 19}$$

où :

$p_{mn} = x_{mn} / a$ en mode TM

$p_{mn} = x'_{mn} / a$ en mode TE

avec : x_{mn} zéros des fonction de Bessel de premier espèce : figure 26

x'_{mn} Extréma des fonctions de Bessel de première espèce: figure 27

La figure 28 permet de déterminer la fréquence de résonance des premiers modes d'une cavité cylindrique. (14)

a) Zéros "Xmn" des fonctions de Bessel de première espèce : $J_m(x) = 0$ pour $0 < x < 25$.

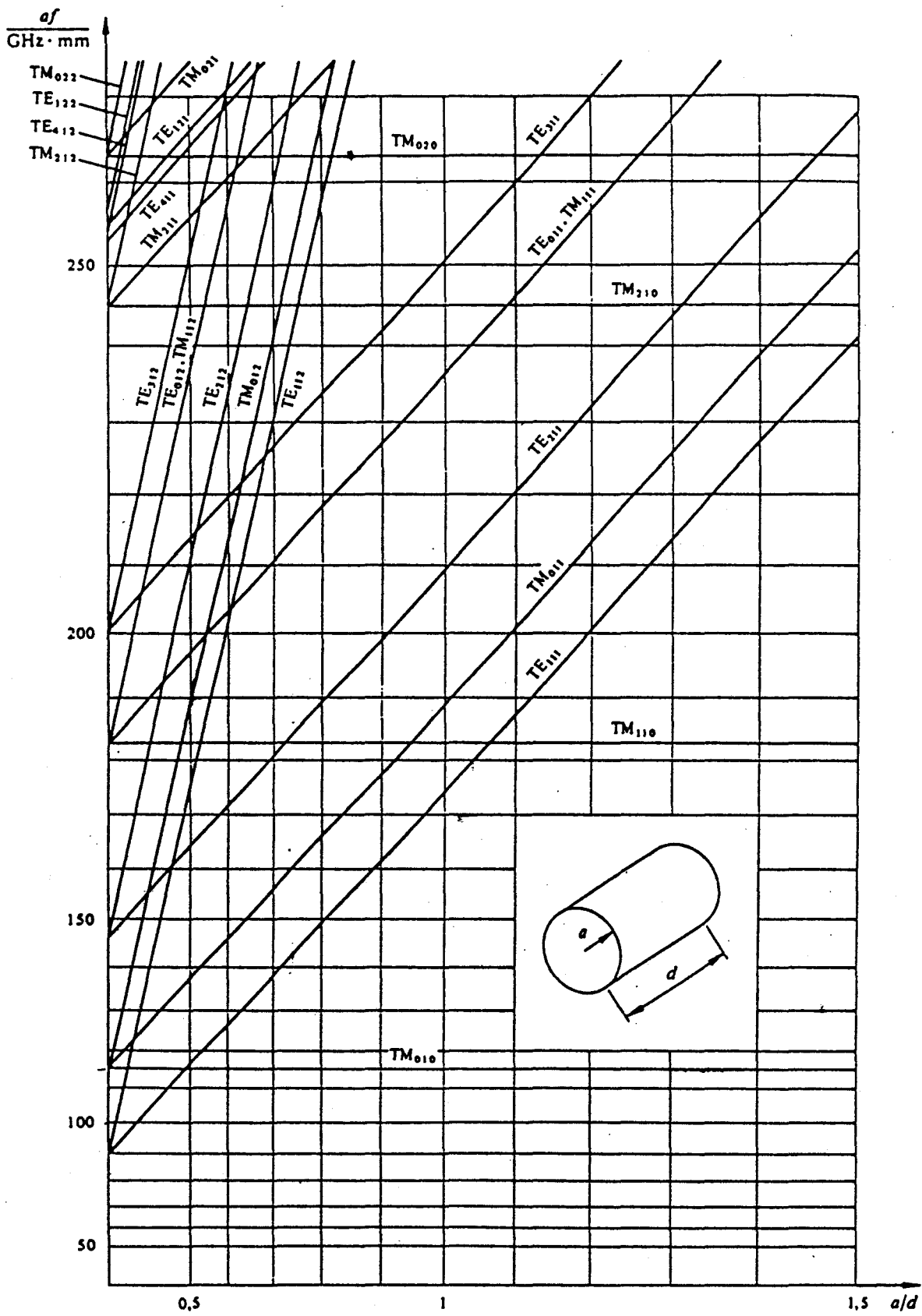
m	n							
	1	2	3	4	5	6	7	8
0	2.40483	5.52008	8.65373	11.79153	14.93092	18.07106	21.21164	24.35247
1	3.83171	7.01559	10.17347	13.32369	16.47063	19.61586	22.76008	
2	5.13562	8.41724	11.61984	14.79595	17.95982	21.11700	24.27112	
3	6.38016	9.76102	13.01520	16.22347	19.40942	22.58273		
4	7.58834	11.06471	14.37254	17.61600	20.82690	24.19900		
5	8.77142	12.33860	15.70017	18.98010	22.21780			
6	9.93611	13.58929	17.00380	20.32080	23.58610			
7	11.08637	14.82127	18.28760	21.64160	24.93490			
8	12.22509	16.03780	19.55450	22.94520				
9	13.35430	17.24120	20.80700	24.23390				
10	14.47550	18.43350	22.04700					
11	15.58985	19.61600	23.27590					
12	16.69830	20.78990	24.49490					
13	17.80140	21.95620						
14	18.90000	23.11580						
15	19.99440	24.26920						
16	21.08510							
17	22.17250							
18	23.25680							
19	24.33830							

figure 26 (14)

b) Extrêma " X'mn" des fonctions de Bessel de première espèce : $\frac{dJ_m(x)}{dx} = 0$ pour $0 < x < 25$.

m	n							
	1	2	3	4	5	6	7	8
0	3.83170	7.01560	10.17350	13.32370	16.47060	19.61590	22.76010	25.90370
1	1.84120	5.33140	8.53630	11.70600	14.86360	18.01550	21.16440	24.31130
2	3.05420	6.70610	9.96950	13.17040	16.34750	19.51290	22.67210	
3	4.20120	8.01520	11.34590	14.58590	17.78880	20.97240	24.14690	
4	5.31750	9.28240	12.68190	15.96410	19.19600	22.40100		
5	6.41560	10.51990	13.98720	17.31280	20.57550	23.80330		
6	7.50130	11.73490	15.26820	18.63740	21.93180			
7	8.57780	12.93240	16.52940	19.94190	23.26810			
8	9.64740	14.11560	17.77400	21.22910	24.58720			
9	10.71140	15.28680	19.00450	22.50140				
10	11.77090	16.44790	20.22300	23.76080				
11	12.82650	17.60030	21.43090					
12	13.87880	18.74510	22.62930					
13	14.92840	19.88320	23.81940					
14	15.97540	21.01540						
15	17.02030	22.14230						
16	18.06830	23.26440						
17	19.10450	24.38190						
18	20.14410							
19	21.18230							
20	22.21920							
21	23.25480							
22	24.28940							

figure 27 (14)



*Fréquence de résonance des premiers modes d'une cavité cylindrique
figure 28 (14)*

Les champs ont pour expression :

Mode TEMnl :

$$\begin{aligned}
 E &= i\omega\mu C_0 \left(\frac{m}{\rho} Jm \left(\frac{x'_{mn}}{a} \rho \right) \left[\begin{array}{c} \cos m\varphi \\ -\sin m\varphi \end{array} \right] \sin \left(\frac{l\pi z}{d} \right) e_\rho \right. \\
 &\quad \left. - \frac{x'_{mn}}{a} J' m \left(\frac{x'_{mn}}{a} \rho \right) \left[\begin{array}{c} \cos m\varphi \\ \sin m\varphi \end{array} \right] \sin \left(\frac{l\pi z}{d} \right) e_\varphi \right) \\
 H &= -C_0 \left(\frac{l\pi x'_{mn}}{d} J' m \left(\frac{x'_{mn}}{a} \rho \right) \left[\begin{array}{c} \cos m\varphi \\ \sin m\varphi \end{array} \right] \cos \left(\frac{l\pi z}{d} \right) e_\rho \right. \\
 &\quad \left. + \frac{l\pi m}{d} Jm \left(\frac{x'_{mn}}{a} \rho \right) \left[\begin{array}{c} -\sin m\varphi \\ \cos m\varphi \end{array} \right] \cos \left(\frac{l\pi z}{d} \right) e_\varphi \right. \\
 &\quad \left. + \left(\frac{x'_{mn}}{a} \right)^2 Jm \left(\frac{x'_{mn}}{a} \rho \right) \left[\begin{array}{c} \cos m\varphi \\ \sin m\varphi \end{array} \right] \sin \left(\frac{l\pi z}{d} \right) e_z \right)
 \end{aligned}$$

Mode TMmnl :

$$\begin{aligned}
 E &= C_0 \left(-\frac{l\pi x_{mn}}{d} J' m \left(\frac{x_{mn}}{a} \rho \right) \left[\begin{array}{c} \cos m\varphi \\ \sin m\varphi \end{array} \right] \sin \left(\frac{l\pi z}{d} \right) e_\rho \right. \\
 &\quad \left. - \frac{l\pi m}{d} Jm \left(\frac{x_{mn}}{a} \rho \right) \left[\begin{array}{c} -\sin m\varphi \\ \cos m\varphi \end{array} \right] \sin \left(\frac{l\pi z}{d} \right) e_\varphi \right. \\
 &\quad \left. + \left(\frac{x_{mn}}{a} \right)^2 Jm \left(\frac{x_{mn}}{a} \rho \right) \left[\begin{array}{c} \cos m\varphi \\ \sin m\varphi \end{array} \right] \cos \left(\frac{l\pi z}{d} \right) e_z \right) \\
 H &= i\omega\epsilon C_0 \left(\frac{m}{\rho} Jm \left(\frac{x_{mn}}{a} \rho \right) \left[\begin{array}{c} -\sin m\varphi \\ \cos m\varphi \end{array} \right] \cos \left(\frac{l\pi z}{d} \right) e_\rho \right. \\
 &\quad \left. - \frac{x_{mn}}{a} J' m \left(\frac{x_{mn}}{a} \rho \right) \left[\begin{array}{c} \cos m\varphi \\ \sin m\varphi \end{array} \right] \cos \left(\frac{l\pi z}{d} \right) e_\varphi \right)
 \end{aligned}$$

II/ Application au calcul des cavités TM 011 :

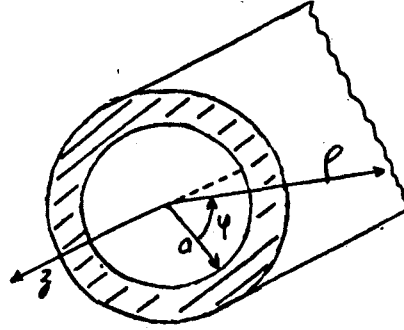
Les nombreux ouvrages traitant le chauffage par énergie micro-ondes (15 , par exemple) indiquent que le traitement des matériaux filiformes est conseillé dans des cavités cylindriques de type Tmnl .

C'est pourquoi nous avons opté pour deux études :

- * une cavité de type TM 010
- * une cavité TM 014 en raison des mauvais résultats de la première .

1/ Configuration du champ électrique dans une cavité Tmnl :

Considérons les équations des champs pour une cavité cylindrique en mode TM_{mnl} : nous avons dans le système de coordonnées cylindriques suivant : (figure 29)



$$E = C_0 \left(-\frac{j\pi x_{mn}}{d} J'_{mn} \left(\frac{x_{mn}}{a} \rho \right) \begin{bmatrix} \cos m\phi \\ \sin m\phi \end{bmatrix} \sin \left(\frac{l\pi z}{d} \right) e_\rho \right. \\ \left. - \frac{j\pi m}{d \rho} J_m \left(\frac{x_{mn}}{a} \rho \right) \begin{bmatrix} -\sin m\phi \\ \cos m\phi \end{bmatrix} \sin \left(\frac{l\pi z}{d} \right) e_\phi \right. \\ \left. + \left(\frac{x_{mn}}{a} \right)^2 J_m \left(\frac{x_{mn}}{a} \rho \right) \begin{bmatrix} \cos m\phi \\ \sin m\phi \end{bmatrix} \cos \left(\frac{l\pi z}{d} \right) e_z \right)$$

$$H = i\omega\epsilon C_0 \left(\frac{m}{\rho} J_m \left(\frac{x_{mn}}{a} \rho \right) \begin{bmatrix} -\sin m\phi \\ \cos m\phi \end{bmatrix} \cos \left(\frac{l\pi z}{d} \right) e_\rho \right. \\ \left. - \frac{x_{mn}}{a} J'_m \left(\frac{x_{mn}}{a} \rho \right) \begin{bmatrix} \cos m\phi \\ \sin m\phi \end{bmatrix} \cos \left(\frac{l\pi z}{d} \right) e_\phi \right)$$

ce qui donne pour les modes TM₀₁₁ , puisque m = 0 et n = 1

$$E = C_0 \left(-\frac{j\pi x_{01}}{d} J'_0 \left(\frac{x_{01}}{a} \right) \sin \left(\frac{l\pi z}{d} \right) e_\rho + \left(\frac{x_{01}}{a} \right)^2 J_0 \left(\frac{x_{01}}{a} \rho \right) \cos \left(\frac{l\pi z}{d} \right) e_z \right) \quad \text{III 20}$$

$$H = -i\omega C_0 \epsilon \frac{x_{01}}{a} J'_0 \left(\frac{x_{01}}{a} \rho \right) \cos \left(\frac{l\pi z}{d} \right) e_\phi \quad \text{III 21}$$

Il découle de ces équations que le champ électrique possède une composante radiale et une composante longitudinale , excepté pour le mode TM010 où la composante transverse est nulle .

D'autre part , le champ électrique maximum est confondu avec l'axe de ces cavités , c'est pourquoi ce type de coupleur est le plus intéressant pour le traitement thermique d'éléments filiformes .

Pour $l = 0$:

$$E = C_0 \left(\frac{x_{01}}{a} \right)^2 J_0 \left(\frac{x_{01}}{a} \rho \right) e_z \quad \text{III 22}$$

$$H = -i C_0 \omega \epsilon \frac{x_{01}}{a} J'_0 \left(\frac{x_{01}}{a} \rho \right) e_\varphi \quad \text{III 23}$$

C'est à dire que le champ est maximum et constant sur l'axe de la cavité et vaut :

$$E = C_0 \left(\frac{x_{01}}{a} \right)^2 J_0(0) e_z \quad \text{III 24}$$

$$H = -i \omega \epsilon \frac{x_{01}}{a} C_0 J'_0(0) e_\varphi \quad \text{III 25}$$

De l'équation III 22 , on déduit la configuration du champ électrique donnée figure 30 :

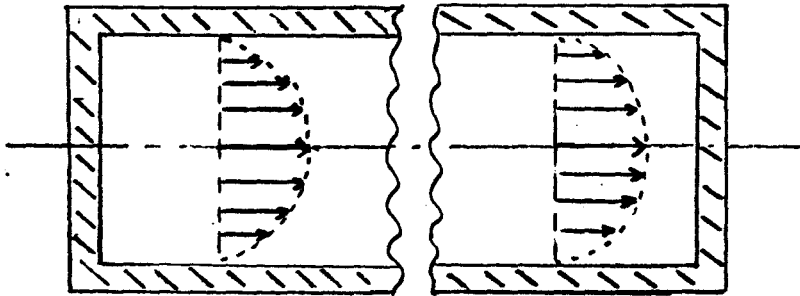


figure 30

Etudions maintenant le cas où $l \neq 0$. La cavité peut être considérée comme un tronçon de guide d'onde fermé à ces deux extrémités par des parois perpendiculaires à la direction de propagation. Ce qui a été vu aux paragraphes I 3 et I 4 s'applique parfaitement et on déduit de l'équation III 20 la configuration du champ électrique donnée figure 31 :

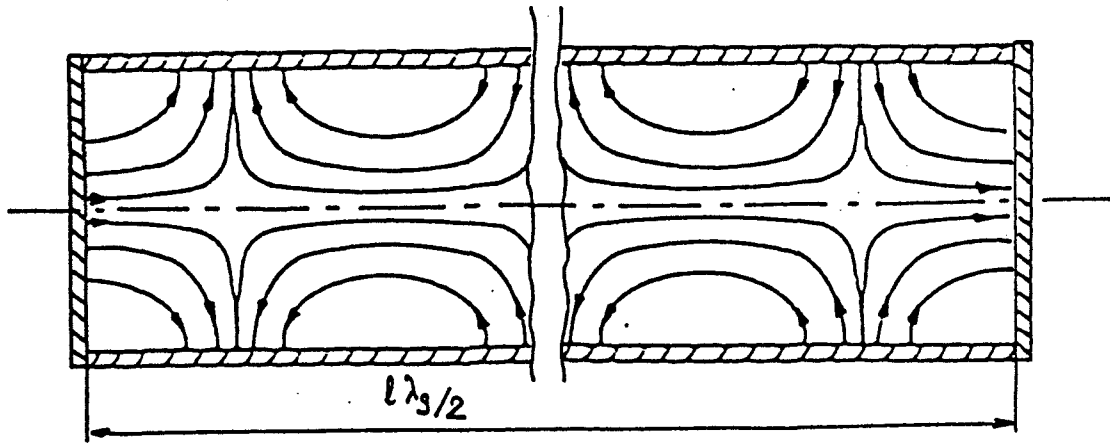


figure 31

2/ Calculs des dimensions de la cavité TM010 :

L'étude et la réalisation de cette cavité a été menée en collaboration avec le LEFEMO
L'équation III 19 s'écrit pour une cavité TM010 :

$$f_{010} = \frac{c X_{01}}{2\pi a} \quad \text{avec : } X_{01} = 2.40483 \text{ (figure 26)}$$

et $c = 3 \cdot 10^{11} \text{ mm/s}$

Le rayon limite , en dessous duquel les modes supérieurs seront filtrés est donc :

$$a = \frac{c X_{01}}{2f\pi} = \frac{3 \cdot 10^{11} * 2.40483}{2 \pi * 2.45 \cdot 10^9} = 46.87 \text{ mm}$$

Nous avons choisi de réaliser un corps de 90 mm de diamètre intérieur .

Ce calcul a été conduit pour une cavité parfaite . L'introduction d'un diélectrique et la présence d'un trou de couplage abaissent la fréquence de résonance. C'est pourquoi , nous avons utilisé des stubs d'accord en téflon à chaque extrémité de la cavité pour adapter la fréquence. Ils sont symbolisés (1) dans la figure 32 .

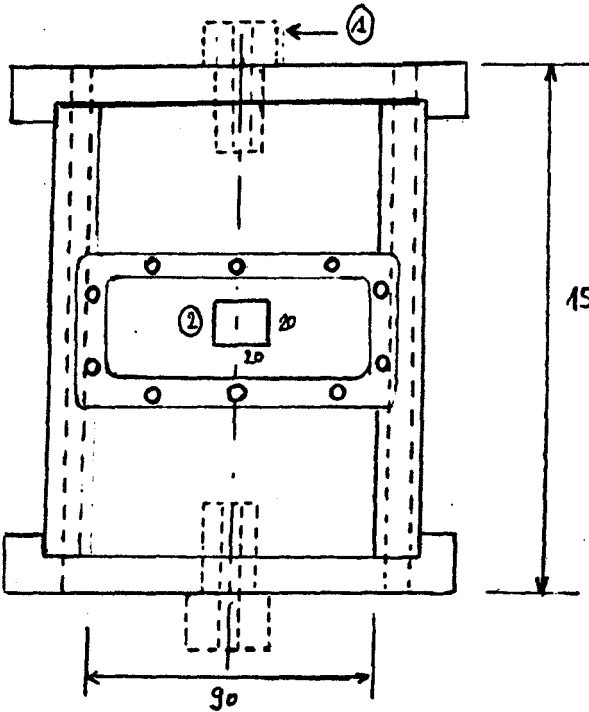
La longueur de la cavité est indifférente car le champ est constant sur toute la longueur de l'axe . Nous avons décidé pour des raisons d'encombrement d'usiner une cavité de longueur 150 mm .

Pour effectuer le transition TE₁₀ ; TM₀₁₀ , on utilise un iris carré (dont les dimensions ont été optimisées par essais successifs) symbolisé (2) dans la figure 32.

Pour amener l'ensemble iris , cavité à la résonance ; on utilise un adaptateur d'impédance 3 stubs équipé de trois plongeurs distants de $\lambda_g / 8$ symbolisé (3) dans la figure 33 .

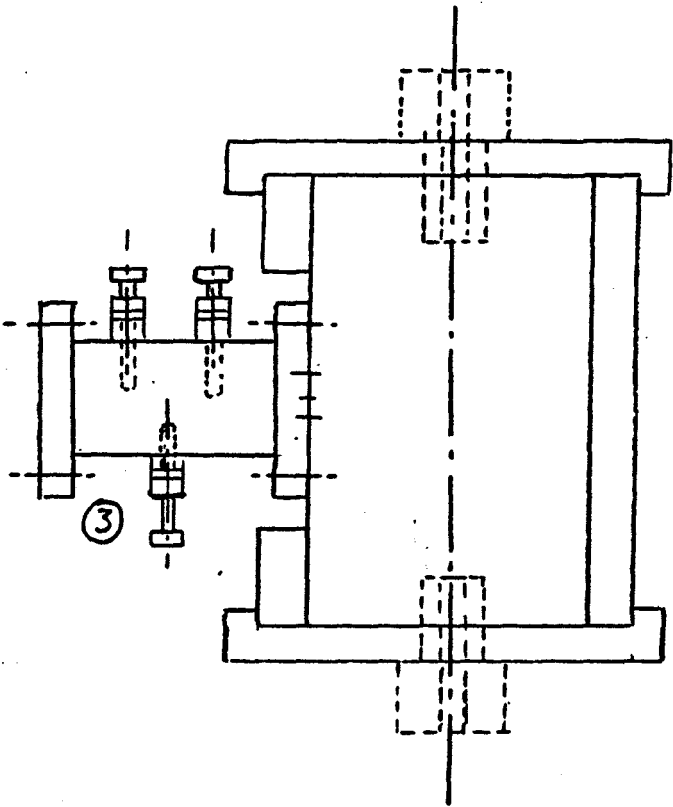
3/ Résultats expérimentaux de la cavité TM 010 :

Sur la ligne expérimentale , nous avons conclu que le champ électrique était trop fort et provoquait un emballement thermique de la réaction d'oxydation de la fibre pouvant aller jusqu'à la carbonisation du composite . C'est pourquoi , nous avons choisi de concevoir une nouvelle cavité TM 014 au sein de laquelle les lignes de champ seraient différentes .



150 légende:
1. stubs d'accord
2. iris

figure 32



légende
3 . adaptateur 3 stubs

figure 33

4 / Configuration du champ électrique dans une cavité TM014 :

Pour $l = 4$:

$$E = Co \left[\left(- \frac{4\pi d X_{01}}{d a} J_0 \left(\frac{X_{01}}{a} \rho \right) \sin \left(\frac{4\pi}{d} z \right) e_\rho \right. \right. \\ \left. \left. + \left(\frac{X_{01}}{a} \right)^2 J_0 \left(\frac{X_{01}}{a} \rho \right) \cos \left(\frac{4\pi}{d} z \right) e_z \right]$$

$$H = -i Co \omega_\epsilon \frac{X_{01}}{a} J_0 \left(\frac{X_{01}}{a} \rho \right) \cos \left(\frac{4\pi}{d} z \right) e_\phi$$

Nous voyons que le long de l'axe , en $\rho = 0$, la composante radiale proportionnelle à la dérivée J_0 de la fonction de Bessel de première espèce est nulle tandis que la composante longitudinale proportionnelle à la fonction de Bessel de première espèce J_0 est maximum.

On placera donc le produit à chauffer suivant l'axe de la cavité pour avoir un couplage onde / produit optimal .

Par ailleurs , le temps de contact champ produit est fonction de la longueur de la cavité , longueur qui dépend elle - même du nombre de modes choisis .

Aussi , pour des questions d'encombrement , de contrainte mécanique et de possibilité de placer un filtre évitant que le mode fondamental ne se développe , nous avons choisi $l = 4$.

La forme générale des lignes de champ électrique TM014 est donnée figure suivante :

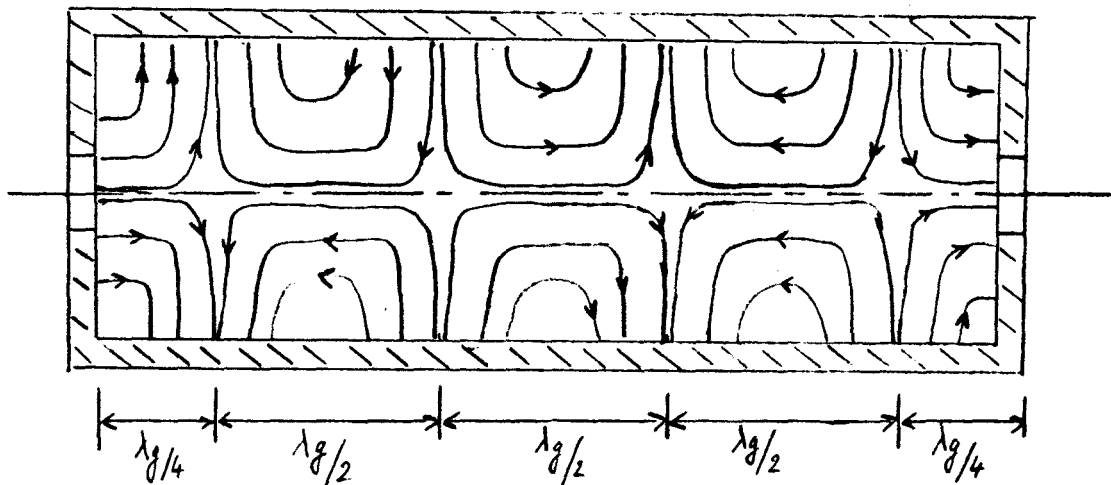


figure 34

5 / Calculs des dimensions de la cavité TM 014 :

Cette étude a également été menée avec la collaboration du LEFEMO

Si l'on désire obtenir le couplage onde - produit uniquement grâce au mode TM014 , il faut filtrer les modes parasites susceptibles de se développer .

Les modes parasites sont de deux types :

* les modes dominants TE111 :

On utilise pour les éliminer un anneau de filtrage . Cet anneau (1 figure 36) , dont le plan parallèle aux lignes de champ magnétiques TM014 est sans effet sur ce mode .

Par contre , les lignes de champ magnétique du mode parasite TE111 sont perpendiculaires à cet anneau qui joue alors le rôle de court - circuit.

* les modes supérieurs :

Ils sont filtrés par les caractéristiques dimensionnelles de la cavité . En premier lieu , il est nécessaire de placer la droite $af = f(ad)$ qui n'apparaît pas sur le diagramme des modes (figure 28) :

$$\text{L'équation III 19 : } f_{mnl} = \frac{c}{2} \sqrt{\frac{(p_{mn})^2}{\pi^2} + \frac{l^2}{d^2}} \quad \text{avec} \quad \begin{aligned} p_{mn} &= X'_{mn} / a \quad \text{en mode TE} \\ p_{mn} &= X_{mn} / a \quad \text{en mode TM} \end{aligned}$$

peut se mettre sous la forme :

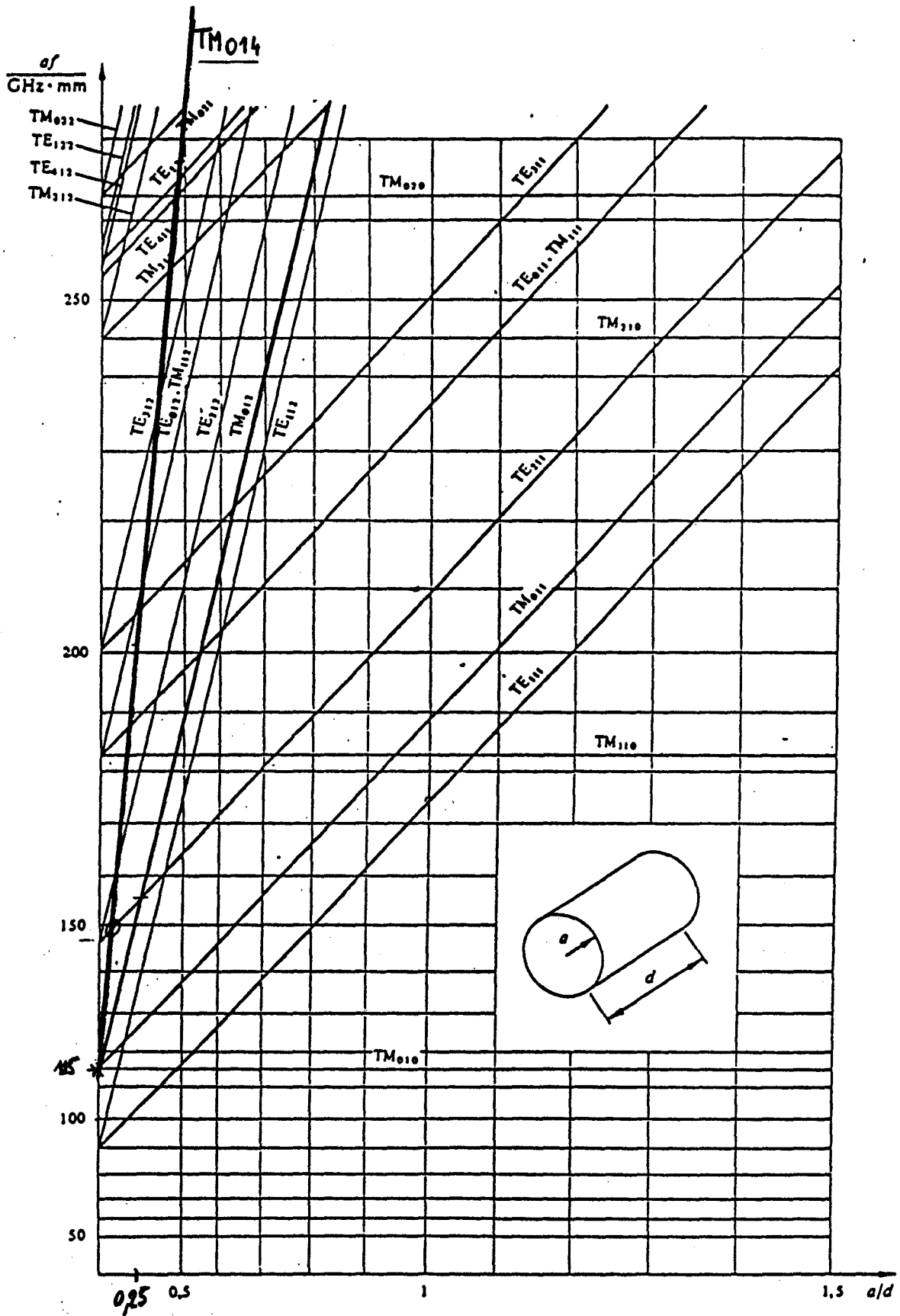
$$a^2 f^2 = \frac{c^2}{4\pi^2} X_{mn}^2 + \frac{(lca)^2}{4d^2} \quad \text{en mode TM}$$

$$\text{et} \quad a^2 f^2 = \frac{c^2}{4\pi^2} X'_{mn}^2 + \frac{(lca)^2}{4d^2} \quad \text{en mode TE}$$

Pour le mode TM014 , $X_{mn} = 2.40483$ (figure 26)

et : pour $ad = 0$ $af = 115 \text{ GHz.mm}$,
pour $ad = 0.25$ $af = 189 \text{ GHz.mm}$

On peut maintenant tracer la droite du mode TM014 sur le diagramme des modes (figure 35) .



Détermination du mode TM 014 sur le diagramme des modes
figure 35

Le produit af étant égal pour les premiers modes supérieurs TE₂₁₁ à :

$$a^2 f^2 = \frac{c^2}{4\pi^2} X'_{mn}{}^2 + \frac{(lca)^2}{4d^2}$$

avec $a/d = 0$ et $X'_{21} = 3.0542$ (figure 27)

Application numérique :

$$a^2 f^2 = 2.28 \cdot 10^{21} \cdot (3.0542)^2 = 145.84 \text{ GHz} \sim 146 \text{ GHz}$$

Le rayon limite de la cavité a pour valeur :

$$a_{\max} = \frac{146}{245} = 59.6 \text{ mm}$$

On prendra alors pour éviter que ne se développent les modes supérieurs , un rayon intérieur égal à 55mm pour le corps de la cavité .

Pour le rayon $a = 55 \text{ mm}$, la longueur d'onde de coupure pour le mode TM₀₁₄ est donnée par l'équation :

$$\lambda_c = \frac{2\pi}{p_{01}} = \frac{2\pi a}{X_{01}} = 2.613 a$$

$$\text{AN : } \lambda_c = 143.7 \text{ mm}$$

$$\text{et une longueur d'onde en guide : } \lambda_g = \frac{\lambda}{\sqrt{1 - \left(\frac{\lambda}{\lambda_c}\right)^2}}$$

soit puisque $\lambda = 122.5 \text{ mm}$ pour $f = 2.45 \text{ GHz}$:

$$\lambda_g = \underline{234 \text{ mm}}$$

Ainsi , pour la cavité TM₀₁₄ , la longueur intérieure est égale à $(4 \lambda_g) / 2$

$$= \underline{468 \text{ mm}}$$

On utilise , pour régler cette longueur , un piston d'accord mobile symbolisé (2) dans la figure 36 .

Schéma de la cavité TM014 :

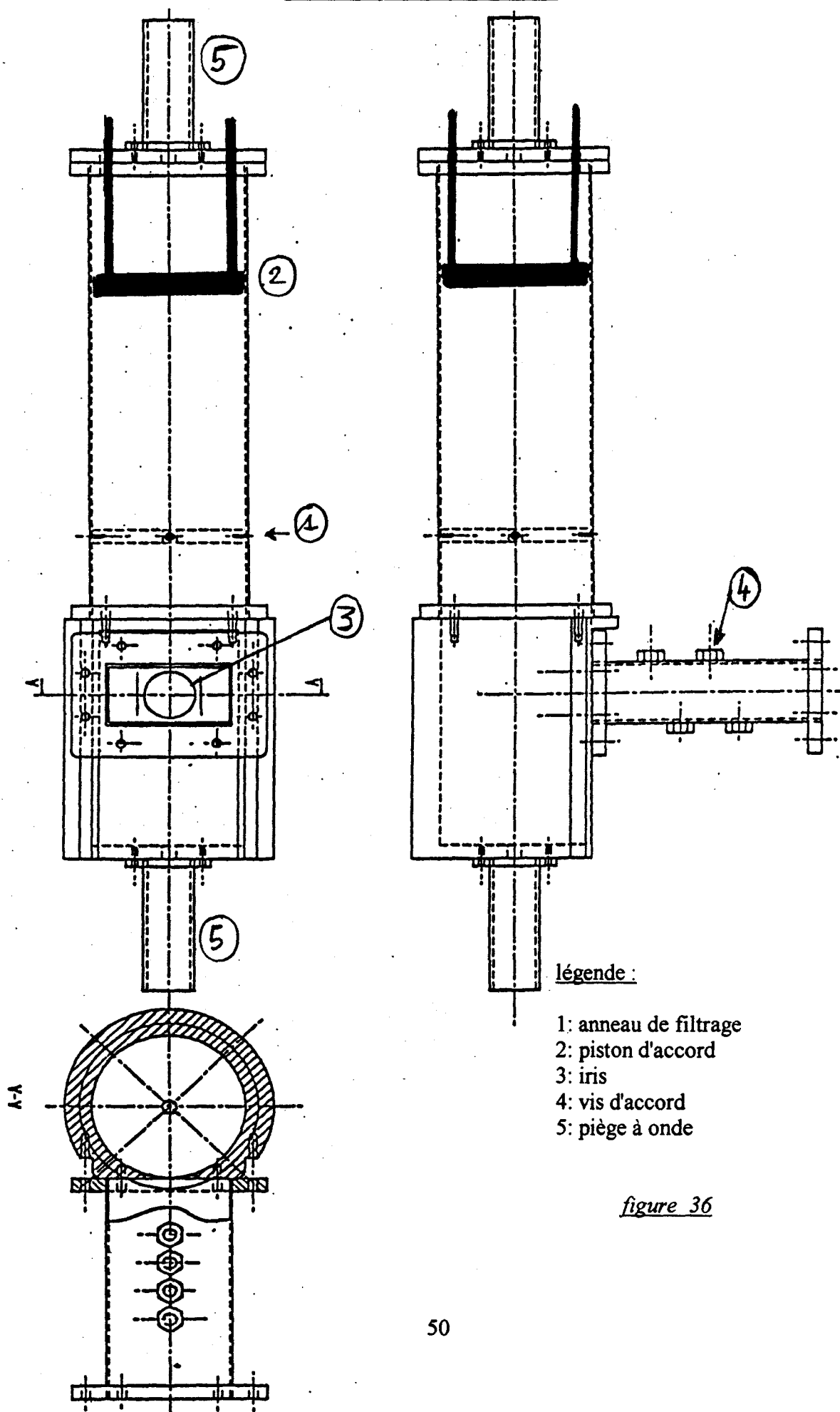


figure 36

L'énergie micro-onde à 2450 MHz étant véhiculée depuis le générateur par un guide rectangulaire en mode TE₁₀ ; on effectue la transition entre les deux modes grâce à un iris de diamètre 36 mm symbolisé (3) dans la figure 36 . Cet iris permettant le passage de l'énergie hyperfréquence est placée à λ_g du fond de la cavité pour exciter les modes TM_{01P}. De par sa configuration circulaire centrée , cet iris est équivalent à une inductance .

Pour obtenir la résonance et de ce fait accorder la transition , on place quatre vis d'accord à $\lambda_g / 8$ du mode TE₁₀ rectangulaire : (4 figure 36) .

Ces vis se comportant comme des obstacles capacitifs permettent d'amener l'ensemble iris - vis à la résonance et d'être transparent pour l'énergie micro - onde.

Pour terminer , on dispose deux pièges à onde évanescentes de façon à éviter les fuites micro - ondes aux points d'accès du produit à traiter : (5 figure 36) .

Remarque : calcul de λ_g du mode TE₁₀ :

Nous avons vu :

- dans le paragraphe 3 que la fréquence de coupure dans un guide rectangulaire est donnée par la relation :

$$f_{mn} = \frac{c}{2} \sqrt{\left(\frac{m}{a}\right)^2 + \left(\frac{n}{b}\right)^2}$$

avec : a = 86 mm et b = 43 mm pour le guide WG 9 A que nous utilisons avec notre générateur

- et dans le paragraphe 2 que : $\frac{1}{\lambda^2} = \frac{1}{\lambda_g^2} + \frac{1}{\lambda_c^2}$

Pour le mode TE₁₀ : m = 1 et n = 0

$$f_{10} = c/2a \quad \text{donc} \quad \lambda_{10} = 2a = 146 \text{ mm}$$

On a alors :

$$\lambda_g = \frac{122.5}{\sqrt{1 - \left(\frac{122.5}{146}\right)^2}} = 225.15 \text{ mm} \quad \text{et} \quad \underline{\lambda_g / 8 = 28.14 \text{ mm}}$$

6 / Résultats expérimentaux de la cavité TM014 :

La cavité TM014 amenant des résultats encourageants a été adoptée sur la ligne industrielle . Sa modélisation sera étudiée dans le chapitre suivant .

Des améliorations ont été apportées :

- système d'extraction des vapeurs constitué d'un motoventilateur hélicoïdal antidéflagrant
- système de détection d'arc par photodiode qui pilote l'arrêt instantané des micro-ondes
- dispositif coupe fil isolant la flamme du bac de colle
- extincteur à halon en cas de flamme persistante .

Schéma de la cavité industrielle :

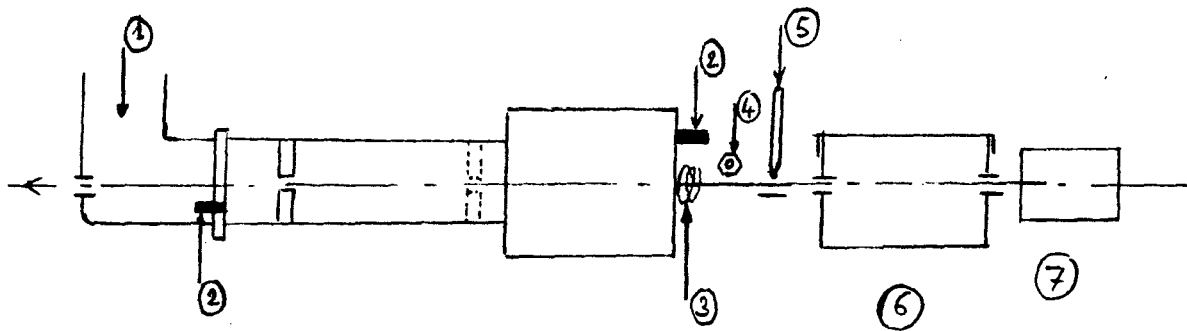


figure 37

légende (cf 3^{ème} partie) :

1. coude d'aspiration
2. cellules de détection d'arc
3. détecteur de flamme
4. buse extincteur
5. coupe-fil
6. bac d'imprégnation
7. four de préformage

D'autre part , si l'on pousse la puissance incidente pour essayer de cuire le jonc , il apparaît une carbonisation quasi instantanée aux endroits correspondants aux noeuds de puissance c'est à dire que la cavité est insuffisante pour terminer la cuisson du jonc . Il va donc falloir utiliser un process mixte avec micro-ondes et thermique conventionnelle (cf chap V)

CHAPITRE IV : MODELISATION THERMIQUE DE LA CAVITE TM014

Introduction:

Pour calculer les performances de la cavité industrielle en régime dynamique, il est nécessaire d'expliciter certaines constantes et formules régissant le chauffage par pertes diélectriques. D'autre part, l'apport des micro-ondes ayant amené une meilleure répartition du liant dans le jonc, il est intéressant d'expliquer pourquoi il y a migration en chauffage traditionnel et pas dans la cavité objet de cette étude.

I/ Théorie :

1/ Puissance dissipée dans la charge :

La puissance dissipée dans un échantillon diélectrique est donnée par la relation:

$$P_{diss} = kE^2 \epsilon''_r V \quad \text{IV 1}$$

où P_{diss} : puissance absorbée par l'échantillon en Watts
 V : volume du matériau
 E : champ électrique auquel est soumis l'échantillon en V/m
 f : fréquence d'oscillations du champs en Hz
 ϵ''_r : facteur de pertes du matériau

a/ Etude des paramètres de la relation IV 1:

- facteur de pertes et volume de l'échantillon:
le facteur de pertes est une valeur propre au matériau. La puissance absorbée est d'autant plus importante que ϵ''_r est élevé. (ϵ''_r varie avec la fréquence et avec la température)
si le volume de l'échantillon est très faible, quelque soit la valeur de ϵ''_r , la puissance dissipée sera elle même faible.
- fréquence f d'oscillations du champs:
au premier abord, on a tendance à penser que plus la fréquence est élevée, plus la puissance dissipée dans le matériau est importante. Mais le facteur de pertes dépend de f donc pour que P_{diss} soit maximale, il est nécessaire que le produit $\epsilon''_r f$ le soit également.
- champs électrique E :
il doit également être maximal sans pour autant atteindre la valeur disruptive.
(tension disruptive de l'air sec = 3 kV/mm) (15).

b/ Conclusion:

Le volume traité de l'échantillon étant constant (à vitesse de ligne constante), la fréquence d'oscillations du champ étant constante, le champ ayant été calculé dans le chapitre III paragraphe II 4, il ne reste qu'à étudier ϵ''_r pour évaluer la puissance dissipée dans le jonc.

2/ Etude du facteur de pertes:

Nous avons vu que $D = \epsilon_0 \epsilon_r E$ dans le chapitre III paragraphe I 1 où ϵ_r est appelé perméabilité relative électrique du milieu.

ϵ_r est un nombre complexe et s'écrit : $\epsilon_r = \epsilon'_r - i\epsilon''_r$ et $\tan\delta = \epsilon''_r / \epsilon'_r$.

Il y a deux façons de connaître cette constante:

- soit par le calcul, en utilisant les deux formules suivantes : IV 2 ou IV 3 et en connaissant les ϵ_r de chaque constituant
- soit par la mesure.

a/ Permittivité d'un mélange homogène: (16)

la permittivité relative d'un mélange homogène est donnée par la relation:

$$\frac{\epsilon_m - 1}{\epsilon_m + 2} = \sum_{i=1}^n Y_i \frac{\epsilon_i - 1}{\epsilon_i + 2} \quad \text{IV 2}$$

avec ϵ_m : permittivité relative du mélange

ϵ_i : permittivité de chaque constituant

Y_i : fraction du constituant i du volume total .

b/ Permittivité d'un mélange sous forme de dispersion: (16)

Une formule approchée peut être obtenue théoriquement :

Pour l'établir, on part d'un premier diélectrique "1" appelé diélectrique hôte, initialement pur et possédant une permittivité relative ϵ_1 . L'effet dans ce diélectrique d'une solution sphérique du diélectrique additionnel "2", de permittivité relative ϵ_2 (figure 38), est tout d'abord évalué en termes de perturbations de potentiel. Le mélange des diélectriques étant considéré par la suite comme une dispersion de petites sphères du diélectrique additionnel dans le diélectrique hôte, on obtient la permittivité du mélange en sommant l'effet de toutes ces sphères .

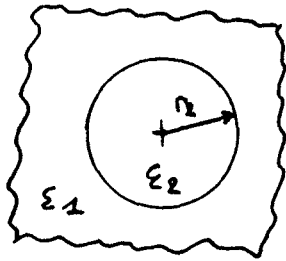


figure 38

Après calculs , on obtient la relation suivante :

$$\frac{\epsilon_m}{\epsilon_1} = \frac{(\epsilon_2 / \epsilon_1) + 2 + 2Y [(\epsilon_2 / \epsilon_1) - 1]}{(\epsilon_2 / \epsilon_1) + 2 - Y [(\epsilon_2 / \epsilon_1) - 1]} \quad \text{IV 3}$$

avec $Y = (Nr_2^3) / R^3$

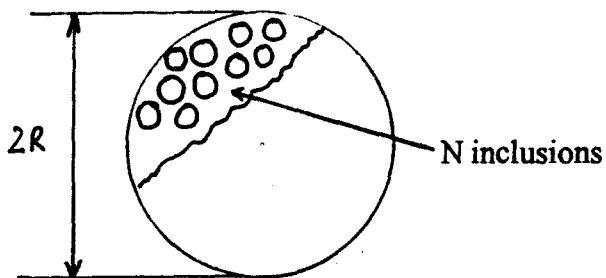


figure 39

c/ Mesure des constantes diélectriques : (17)

Pour mesurer des constantes diélectriques dans le domaine des micro-ondes , on utilise en général un analyseur de réseau de la façon suivante :

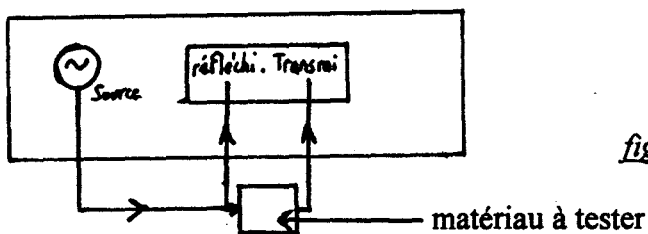


figure 40

Quatre méthodes de mesure sont possibles :

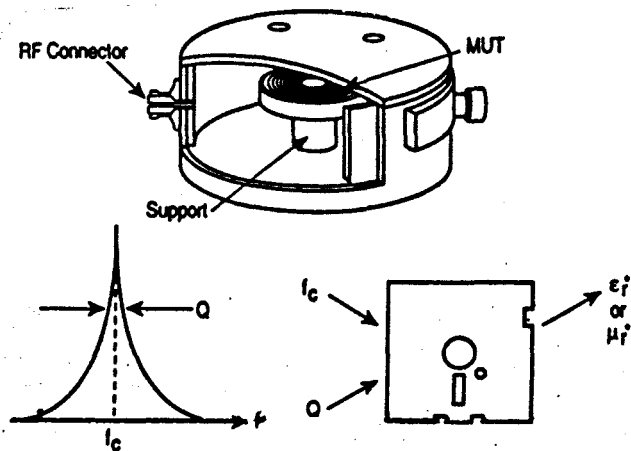
- * électrode coaxiale : idéale pour les liquides
- * ligne court-circuitée : (A van Hippel)
- * cavité résonnante
- * espace libre .

De ces quatre méthodes , deux sont couramment utilisées :

- * cavité résonante
- * méthode ligne court-circuitée

- Méthode en cavité résonante:

L'introduction d'un matériau diélectrique dans une cavité électromagnétique a pour effet de diminuer la fréquence de résonance et le facteur de qualité Q de la cavité . La constante diélectrique et le facteur de pertes de l'échantillon peuvent être calculés à partir des mesures de fréquence de résonance et du facteur de pertes de la cavité à vide et en présence de l'échantillon . (figure 41)



Méthode en cavité résonante
figure 41 d'après (18)
avec MUT : matériau à tester

Remarque: définition du facteur de qualité d'une cavité résonante:

Dans une cavité , les pertes sont de même nature qu'en onde progressive . Il faut leur ajouter les pertes par rayonnement des éléments de couplage . Une cavité idéale , sans perte , aurait un spectre de fréquences monochromatiques formé de raies de largeur nulle ; les pertes élargissent ces raies :

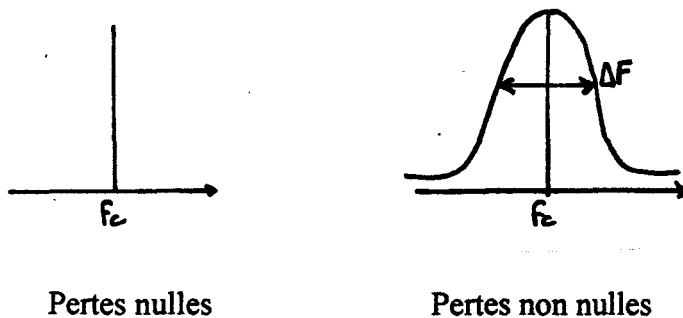
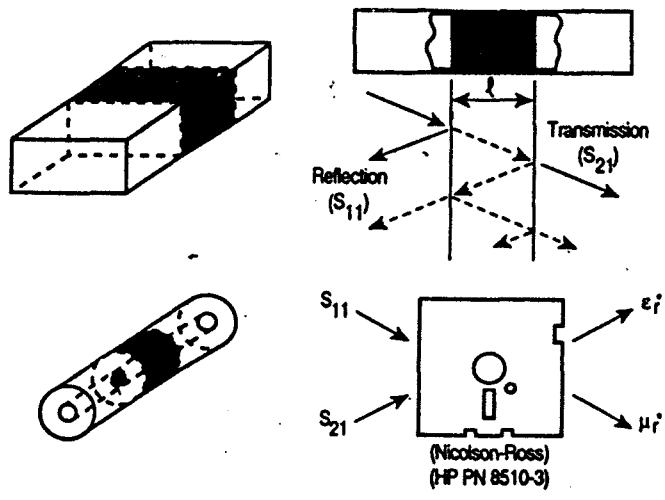


figure 42

On écrit alors: $Q = \frac{E \text{ emmagasinée}}{E \text{ dissipée}} = \frac{F}{\Delta F}$ IV 4

- méthode ligne court-circuitée :

Cette méthode est particulièrement intéressante car elle ne nécessite que de petits échantillons dont on peut contrôler relativement facilement la température . En pratique , on place devant un court-circuit et en contact avec celui-ci un échantillon taillé aux côtes intérieures du guide et ayant pour longueur si possible le quart de la longueur d'onde se propageant . Du déplacement du minimum d'ondes stationnaires , créé par l'introduction de l'échantillon et de la mesure du rapport d'ondes stationnaires (ROS) , on en déduit ϵ' et ϵ'' .



Méthode ligne court-circuitée
figure 43 d'après (18)

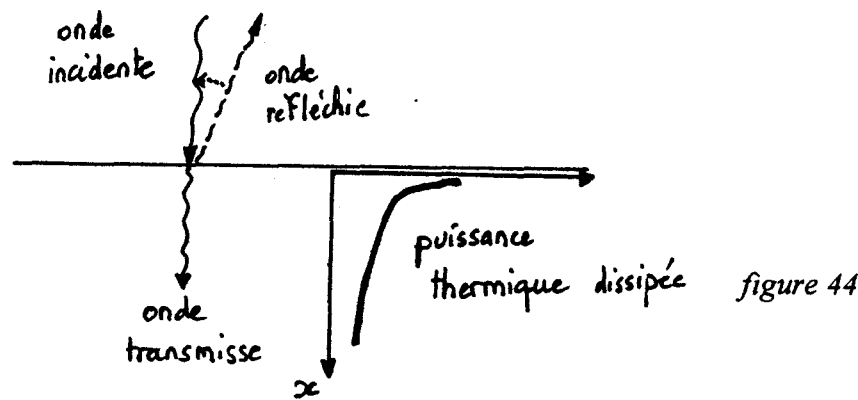
3/ Profondeur de pénétration : d'après (15)

Lorsqu'une onde électromagnétique entre en contact avec un diélectrique , une partie est réfléchié par ce matériau et l'autre partie , habituellement la plus importante , y pénètre . L'énergie de cette onde s'atténue progressivement en se transformant en chaleur au sein même de la matière . L'absorption du rayonnement se fait suivant une loi exponentielle décroissante telle que :

$$E_x = E_0 e^{-\alpha x}$$

IV 5

E_x : champ électrique à la distance x de la surface .



La constante d'atténuation α dépend des propriétés diélectriques du produit et de la longueur d'onde du rayonnement incident et vaut (équation de Van Hippel) :

$$\alpha = \frac{2\pi}{\lambda_o} \left[\frac{\epsilon'_r (\sqrt{1 + \text{tg}^2 \delta} - 1)}{2} \right]^{1/2} \quad \text{IV 6}$$

avec λ_o : longueur d'onde dans le vide = 122 mm

La profondeur de pénétration de l'onde dans le matériau est par convention la distance à la surface de laquelle la puissance incidente se trouve réduite de $1/e$ soit environ 37 % de sa valeur initiale . Elle est donc égale à $1/2\alpha$ soit :

$$d = \frac{\lambda_o}{4\pi} \left[\frac{\epsilon'_r (\sqrt{1 + \text{tg}^2 \delta} - 1)}{2} \right]^{-1/2} \quad \text{IV 7}$$

Dans la plupart des cas , $\text{tg} \delta$ est faible , très inférieure à 1 ,et l'expression de la profondeur de pénétration peut être simplifiée:

$$d = \frac{\lambda_o}{2\pi \sqrt{\epsilon'_r} \text{tg} \delta} \quad \text{IV 8}$$

ou encore en introduisant la fréquence :

$$d = \frac{c}{2\pi f \sqrt{\epsilon'_r} \text{tg} \delta} \quad \text{ou} \quad d = \frac{4,77.10^7}{f \sqrt{\epsilon'_r} \text{tg} \delta} \quad \text{en m} \quad \text{IV 9}$$

La profondeur de pénétration est inversement proportionnelle à la fréquence , à la tangente de l'angle de pertes et à la racine carrée de la permittivité relative du matériau à chauffer c'est à dire qu'elle est plus faible pour les corps présentant une bonne aptitude au chauffage diélectrique.

La profondeur de pénétration est de l'ordre de 5 à 10 cm pour les corps présentant une teneur en eau importante , mais peut être nettement plus élevée , plusieurs dizaines de cm , pour d'autres matériaux . Elle est généralement suffisante , même pour le chauffage à coeur de produits relativement massifs , surtout si on tient compte du fait que les ondes

électromagnétiques contournent complètement la charge et y pénètrent de tous les côtés . Une homogénéisation de la température est de plus obtenue par conduction de chaleur à

l'intérieur de la charge . Dans certains cas toutefois , il faut limiter la densité de puissance où adopter des dispositifs particuliers , refroidissement de la surface par exemple , pour éviter de surchauffer la couche superficielle du corps à chauffer .

4/ Etude de la migration en chauffage par air chaud : (19)

Le séchage ou consolidation de la nappe sert à éliminer l'eau apportée par l'émulsion en même temps que s'effectue la gélification et la fixation du liant sur les fibres . C'est pendant ce traitement thermique que l'on observe une accumulation du liant en surface du non-tissé . Elle correspond à la migration des particules dispersées . Pendant le séchage , la formation d'un dépôt de liant dont la concentration décroît rapidement de la zone superficielle vers l'intérieur de la nappe confère un toucher rugueux et favorise le délaminage . Le non-tissé devient ainsi plus raide et perd son aptitude au drapé .

Etude des paramètres influençant la migration durant le séchage :

Les nappes fibreuses destinées à être liées chimiquement possèdent , suivant la nature des fibres et des méthodes de nappage mises en oeuvre , des structures fort différentes qui conditionnent le comportement et la résistance de ces matériaux pendant leur imprégnation avec des dispersions . Suivant la résilience des fibres en milieu aqueux et la nature chimique des tensioactifs utilisés , la formation de réseau capillaire sera plus ou moins importante . Ce sont ces structures capillaires résultant de la juxtaposition et de l'entassement des fibres qui favorisent le déplacement des masses liquides . Mais le phénomène de la migration reste étroitement lié au mécanisme de séchage . Dans une nappe saturée de liant , quand l'évaporation se produit , la différence de teneur en eau crée un déséquilibre qui amorce des forces de succion et provoque les mouvements du liquide . La quantité d'eau déplacée est proportionnelle au gradient de la teneur en eau . La force de succion , qui a son origine dans le réseau capillaire fibreux , peut s'exprimer en hauteur d'eau équivalente :

$$h = \frac{2A}{g d r} \quad \text{IV 10}$$

avec : A : tension superficielle du liquide
d : densité du liquide
r : rayon du capillaire.

Cette force de succion atteint des valeurs importantes pendant l'évaporation quand l'humidité relative ambiante diminue . L'eau se déplace ainsi des zones les plus humides vers celles qui le sont moins , là où le potentiel capillaire est le plus élevé , mais la différence de dimensions des pores peut inverser le sens de circulation de l'eau . Cette observation met en évidence l'importance de la structure géométrique de la nappe fibreuse sur la migration .

L'évaporation de l'eau en surface amorce un déséquilibre des forces de succion qui déclenche le mouvement du liquide . Ce départ d'eau sous forme de vapeur débute en surface , puis recule à l'intérieur de la nappe formant un front d'évaporation . Les produits contenus dans le liquide se déposent sur les lieux où se fait le changement de phase .

Pour que l'évaporation se produise , il faut que la pression partielle de l'eau soit égale à la pression de vapeur saturée , l'énergie nécessaire à cette transformation peut être apportée par :

- * convection
- * conduction
- * rayonnement
- * séchage diélectrique .

Dans le séchage par convection , les calories sont véhiculées par l'air contenant la vapeur d'eau .

On distingue trois phases :

1. le produit fibreux introduit dans le séchoir a une température inférieure à celle du thermomètre humide : la vapeur se condense sur la matière fibreuse dont la température s'élève rapidement
2. lorsque la température de la masse fibreuse atteint celle du thermomètre humide , l'évaporation commence puis se maintient constante .
3. le flux de chaleur F_t entièrement consommé pour l'évaporation de l'eau d'une surface S est égal à :

$$F_t = hS(t - t_s) \quad \text{IV 11}$$

avec : h : coefficient de convection thermique
 t : température du fluide
 t_s : température de la nappe .

Cette troisième phase débute quand la quantité d'eau qui s'évapore en surface diminue . Le coefficient de convection n'ayant pas changé , il en résulte une élévation de la température de surface qui se poursuit pour atteindre la température d'ambiance en fin de séchage . Le déroulement du séchage est étroitement lié à la teneur en eau de l'atmosphère ambiante . Comme le déplacement du liquide commence au début de l'évaporation , il faut fixer les particules de la dispersion avant que la température de la nappe à sécher atteigne la température du thermomètre humide .

II/ Mesures et calculs des constantes diélectriques des produits :

1/ Mesures :

Les mesures des constantes diélectriques des différents produits ont été effectuées à Toulouse dans le laboratoire du professeur Lefeuvre (ENSEEIHT) pour tout ce qui est fibreux et à la société Hewlett Packard pour la partie colle .

La partie fibreuse a été mesurée par la méthode "cavité résonante " tandis que la partie liquide a été testée à l'aide d'un matériel Hewlett Packard type 85070 A (électrode coaxiale).

Remarque :

Toutes ces mesures ont été effectuées à 2450 Mhz et en faisant varier la température de 0 à 100 °C .

RESULTATS:

a/ Fibre:

A la température ambiante : $\epsilon'_r = 3,8 \pm 0,1$

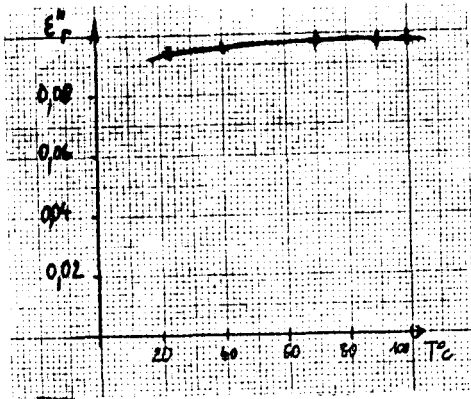
$$\epsilon''_r = 0,094$$

$$\text{soit } \tan \delta = \frac{\epsilon''_r}{\epsilon'_r} = 0,025$$

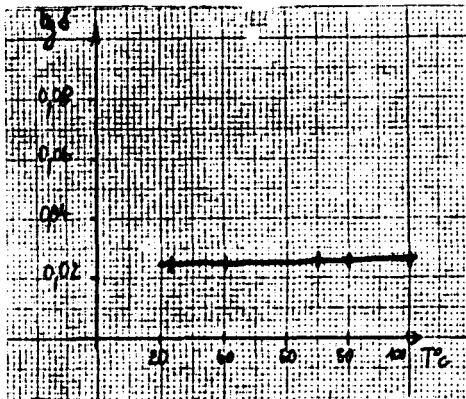
Variation des constantes diélectriques avec la température :

	ϵ'_r	ϵ''_r	$\tan \delta$	ϵ_r
23°C	3,8	0,094	0,0247	3,8
40°C	3,78	0,095	0,0251	
70°C	3,73	0,097	0,0260	
90°C	3,71	0,097	0,0261	
100°C	3,70	0,098	0,0265	

Courbes correspondantes :



Variation du facteur de pertes
de la fibre avec la température
(figure 45)



Variation de la tangente à l'angle
de pertes avec la température
(figure 46)

Conclusion:

A la suite de ces mesures, on remarque que la fibre acrylique utilisée sur la ligne absorbe très peu l'énergie micro-ondes à 2450 Mhz , à température ambiante et que cette absorption varie très peu avec la température.

b/ Colle :

A température ambiante, les résultats sont les suivants:

$$\epsilon'_r = 12 \pm 0.1$$

$$\epsilon''_r = 8.5 \pm 0.1$$

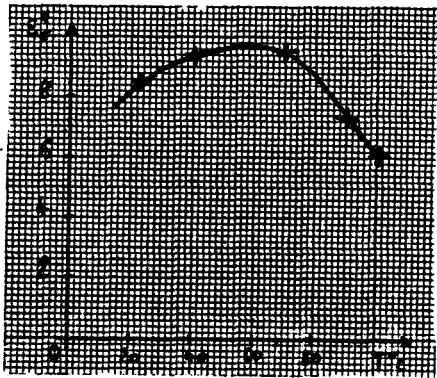
$$\text{soit } \tan \delta = 0.708$$

ce qui correspond à un produit absorbant très fortement le rayonnement micro-ondes.

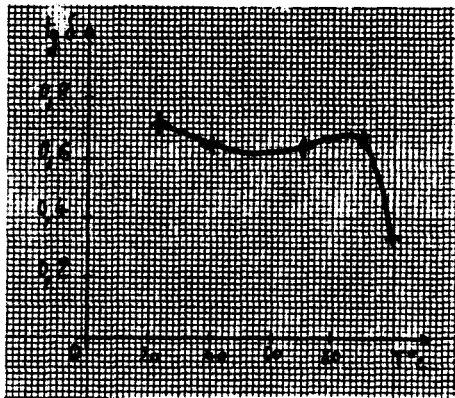
Variations des constantes diélectriques avec la température :

	ϵ'_r	ϵ''_r	$tg\delta$	ϵ_r
23°C	12	8.5	0.708	14.7
40°C	14.2	9.3	0.655	
70°C	14.8	9.5	0.642	
90°C	10.7	7.3	0.682	
100°C	6.1	2.0	0.328	

Courbes correspondantes:



Variation du facteur de pertes
de la colle avec la température
(figure 47)



Variation de la tangente à l'angle
de pertes avec la température
(figure 48)

Conclusion:

Les différentes constantes diélectriques varient fortement avec la température . D'autre part , on remarque qu'au dessus de 80°C, ϵ'_r et ϵ''_r , baissent fortement après avoir augmenté , ce qui correspond au déblocage du catalyseur acide (80°C) qui conduit à la réticulation de la résine .

c/ Fibre et colle :

Les proportions sont de 75% de solution de colle à 10% d'extrait sec et de 25% de fibre en poids ,ce qui correspond aux valeurs de la ligne industrielle conduisant au dépôt de résine évalué par ITF Nord : (§ II chap II) .

résultats:

$$\text{à } T = 23^\circ\text{C} , \quad \epsilon'_r = 12.3 \pm 0.1$$

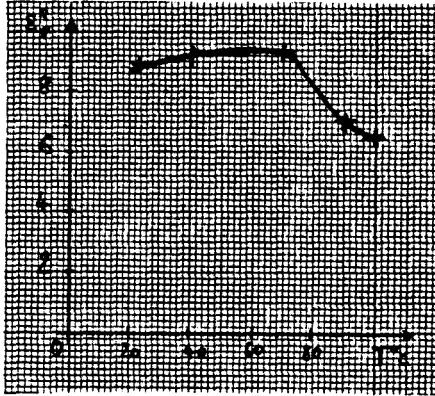
$$\epsilon''_r = 8.9$$

$$\text{tg}\delta = 0.723$$

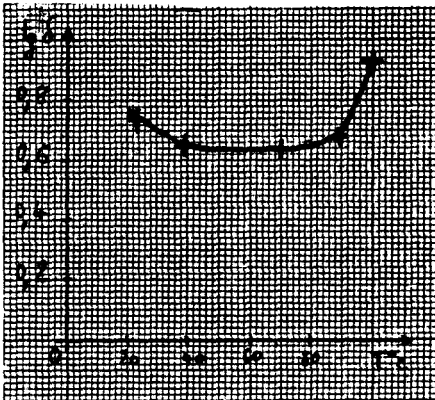
Variations des constantes diélectriques avec la température :

	ϵ'_r	ϵ''_r	$\text{tg}\delta$	ϵ_r
23°C	12.3	8.9	0.723	15.18
40°C	14.1	9.2	0.652	
70°C	14.5	9.3	0.641	
90°C	10.3	7.0	0.679	
100°C	7	6.5	0.928	

Courbes correspondantes:



Variation du facteur de pertes
de la fibre imprégnée avec la
température (figure 49)



Variation de la tangente à l'angle
de pertes de la fibre imprégnée
avec la température (figure 50)

Analyse des résultats:

On peut conclure que les constantes diélectriques du produit sont quasiment celles de la colle c'est à dire que le composite absorbe fortement le rayonnement micro-ondes après imprégnation .

On prendra pour la suite des calculs : ϵ'_r moyen (0-80°C) = 13.5

ϵ''_r moyen (0-80°C) = 9.1

soit : $\text{tg } \delta$ moyen (0-80°C) = 0.673

2/ Calculs :

Si l'on utilise les formules citées dans les paragraphes I2a et I2b , on peut à partir des constituants seuls calculer la permittivité du mélange dans les deux cas .

a/ Si l'on considère le mélange comme homogène :

$$\frac{\epsilon_m - 1}{\epsilon_m + 2} = \sum_{i=1}^n Y_i \frac{\epsilon_i - 1}{\epsilon_i + 2}$$

avec Y_i : fraction en volume.

Calcul de Y_i :

A la sortie du bac d'imprégnation , le jonc a un diamètre de 5.8 mm et comprend environ 17500 filaments de 18.35 μ de diamètre .

Volume de 1m de jonc :

$$\pi \times \frac{(5.8 \cdot 10^{-3})^2}{4} \times 1 = 2.64 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3$$

Volume des 17500 filaments de 18.35 μ :

$$\pi \times \frac{(18.35 \cdot 10^{-6})^2}{4} \times 17500 = 4.63 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$$

d'où fraction en volume de fibre : $\frac{4.63 \cdot 10^{-6}}{2.64 \cdot 10^{-5}} = 17.5\%$

et fraction en volume de colle : (par différence) = 82.5%

Application numérique :

$$\frac{\epsilon_m - 1}{\epsilon_m + 2} = Y_1 \frac{\epsilon_1 - 1}{\epsilon_1 + 2} + Y_2 \frac{\epsilon_2 - 1}{\epsilon_2 + 2}$$

avec ϵ_1 : constante diélectrique de la fibre

ϵ_2 : constante diélectrique de la colle

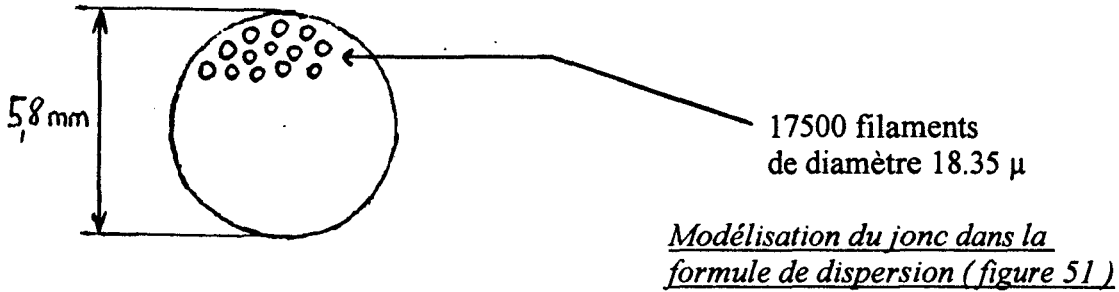
$$\frac{\epsilon_m - 1}{\epsilon_m + 2} = 0.175 \left(\frac{3.8 - 1}{3.8 + 2} \right) + 0.825 \left(\frac{14.7 - 1}{14.7 + 2} \right)$$

$$\text{d'où } \epsilon_m = \frac{2.521}{0.239} = \mathbf{10.55}$$

b/ Si l'on considère le mélange comme une dispersion :

$$\text{On a alors (IV 3) : } \frac{\epsilon_m}{\epsilon_1} = \frac{\frac{\epsilon_2}{\epsilon_1} + 2 + 2Y\left(\frac{\epsilon_2}{\epsilon_1} - 1\right)}{\frac{\epsilon_2}{\epsilon_1} + 2 - Y\left(\frac{\epsilon_2}{\epsilon_1} - 1\right)}$$

$$\text{avec } Y = \frac{Nr_2^3}{R^3}$$



$$\text{donc } Y = \frac{17500(9.175 \cdot 10^{-6})^3}{(2.9 \cdot 10^{-3})^3} = 5.54 \cdot 10^{-4}$$

Application numérique:

$$\epsilon_1 = 14.7$$

$$\epsilon_2 = 3.8$$

$$\frac{\epsilon_2}{\epsilon_1} = 0.258$$

$$\begin{aligned} \epsilon_m &= 14.7 \frac{0.258 + 2 + 2 \times 5.54 \cdot 10^{-4} (0.258 - 1)}{0.258 + 2 - 5.54 \cdot 10^{-4} (0.258 - 1)} \\ &= 14.69 \end{aligned}$$

Conclusion:

On remarque que la formule de dispersion est mieux adaptée pour le calcul d'un composite fibre-colle.

III/ caractéristiques physiques de la cavité :

1/ Rendement :

La vitesse de la ligne en marche normale est de 1.3 m/min .D'après les résultats de l'analyse chimique d'ITF (cf chap II §II), on a conclu qu'il fallait déposer 1.5 gr de colle par mètre de fibre .

Le diamètre des calibres d'essorage de part et d'autre du bac d'imprégnation ayant été optimisé , on a réglé la solution de colle à 10% en extrait sec dans de l'alcool isopropylique pour déposer les 1.5 gr de résine par mètre de fibre .

Le jonc sortant sec de la cavité micro-ondes pour une puissance micro-ondes incidente de 400 W , avec 10 W de puissance réfléchie , on a mesuré la température de sortie à l'aide d'un thermomètre infra-rouge sans contact : elle est de 92°C .

Si l'on résonne par minute :

Il passe 1.30 m de fibre donc (1.5 + 0.3×1.5) gr de colle , c'est à dire que l'on a (13.5 + 13.5 ×0.3) gr de solvant à évaporer par minute soit 17.55 gr .

En convertissant en heure , on a donc 1.053 kg de solvant à évaporer par heure .

Puissance nécessaire pour passer de 20°C à 92°C :

$$P = \frac{mC\Delta T}{t}$$

avec C: capacité thermique massique de la colle = 2.73 kJ/kg.K (20)

$$\text{Application numérique : } P = \frac{1.053 \times 2.73 \times 72}{3600} = \mathbf{57.5 \text{ W}}$$

Remarque :

On a admis pour ce calcul que la capacité thermique massique de la colle est assimilable à celle de l'alcool isopropylique .

Chaleur latente d'évaporation des solvants :

On note dans l'aide mémoire du thermicien (20) que le Cp de l'alcool isopropylique est de 700 kJ/kg .

$$P_{ev} = \frac{700 \times 1.053}{3600} = 208.5 \text{ W}$$

$$\text{On a alors } P_{tot} = P + P_{ev} = 266 \text{ W}$$

$$P_{incidente \text{ générateur}} = 400 \text{ W}$$

$$P_{réfléchie} = 10 \text{ W}$$

Donc l'ensemble cavité /jonc /stubs absorbe 390 W

$$\text{et } \eta = \frac{P_{totale}}{P_{incidente} - P_{réfléchie}} = \frac{266}{390} = \mathbf{68.2 \%}$$

Remarque:

On a admis que l'échauffement se produisant très rapidement , il n'y a pratiquement pas de transfert de chaleur entre la fibre et le solvant . D'autre part , on a noté que la fibre n'absorbait pratiquement pas le rayonnement micro-ondes (chap IV § II 1a) .

2/ Pertes de la cavité :

Le rendement de la cavité calculé précédemment n'étant pas égal à 100% , une partie de la puissance micro-ondes est perdue . On admettra que toute cette énergie se dissipe en chaleur dans l'ensemble cavité/stubs .

$$\text{d'où } P_{\text{diss}} = mC_p (T_f - T_i)$$

avec m : masse de la cavité
 C_p : chaleur spécifique du laiton
 T_f : température atteinte après une heure de fonctionnement
 T_i : température initiale.

La cavité TM 014 utilisée sur la ligne est en laiton et pèse 10780 gr
La chaleur spécifique du laiton est de 0.38 kJ/kg.K (20)
Température mesurée après une heure de fonctionnement : 42°C
Température initiale : 20°C

$$\begin{aligned} \text{donc : } P_{\text{diss}} &= 10.78 \times 0.38 \times (42 - 20) \\ &= 90 \text{ W} \end{aligned}$$

Remarques :

* Après plusieurs heures de fonctionnement , la température de la cavité ne dépasse pas 45°C c'est à dire que la surface en laiton de la cavité est suffisante pour assurer l'échange thermique avec l'air ambiant .

* Si l'on additionne P_{diss} et P_{tot} , on obtient 356W au lieu des 390W qui correspondent à la puissance incidente du générateur moins la puissance réfléchie .La différence de 34W doit correspondre aux différentes approximations faites au cours des calculs:

$C_p \text{ colle} = C_p \text{ alcool isopropylique}$
Pas d'échange de chaleur entre la fibre et la colle
La fibre n'absorbe pratiquement pas le rayonnement micro-ondes.

3/ Mesure du TOS : taux d'ondes stationnaires :

Le taux d'ondes stationnaires d'une cavité est donné par la formule :

$$TOS = \frac{1 + \sqrt{\frac{P_r}{P_i}}}{1 - \sqrt{\frac{P_r}{P_i}}} \quad (14)$$

avec $P_r = 10 \text{ W}$ et $P_i = 400 \text{ W}$

Application numérique:

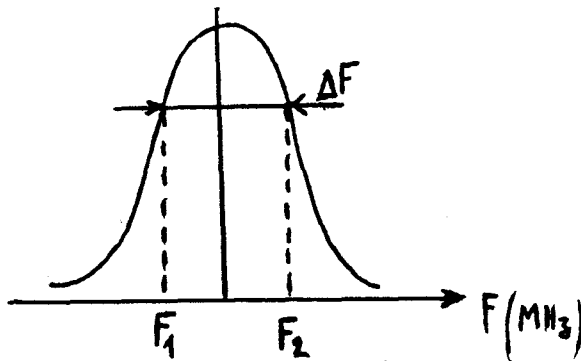
$$\sqrt{\frac{P_r}{P_i}} = 0.158$$

$$\text{Donc : } TOS = \frac{1+0.158}{1-0.158} = \mathbf{1.37}$$

Ce qui correspond au TOS du générateur utilisé dans notre dispositif expérimental : SAIREM GMP 16 KTS .

4/ Facteur de qualité de la cavité :

Il a été mesuré à l'aide d'un analyseur de réseau de marque Hewlett Packard de type 8720 C.



(figure 52)

$$Q = \frac{F}{\Delta F} \text{ avec } \Delta F : \text{écart de fréquence à 3 dB} = F_2 - F_1$$

Résultats des mesures:

$$F_2 = 2450.750 \text{ MHz}$$

$$F_1 = 2449.500 \text{ MHz}$$

$$F_r = 2450 \text{ MHz}$$

$$\text{Donc } Q \text{ à vide} = \frac{2450}{2450.710 - 2449.500} = \frac{2450}{1.21} = \mathbf{2024.79}$$

La cavité TM014 en marche normale est donc fortement surtendue , c'est à dire qu'une petite dérivation de réglage ou du facteur de pertes du jonc entraine une montée importante de la puissance réfléchie.

5/ Calcul de la profondeur de pénétration du rayonnement micro-ondes :

Connaissant les constantes diélectriques des produits traités , on peut interpréter le fait qu' il n'y a pratiquement pas de migration de la colle vers la surface du jonc durant l'évaporation du solvant .

La formule IV 7 permet de calculer la profondeur de pénétration du rayonnement micro-ondes quand $\text{tg}\delta$ n'est pas très inférieur à 1 :

$$d = \frac{\lambda_0}{4\pi} \left(\frac{\epsilon_r' (\sqrt{1 + \text{tg}^2 \delta} - 1)}{2} \right)^{-\frac{1}{2}}$$

Application numérique :

$$d = \frac{122.5}{4\pi} \left(\frac{13.5 (\sqrt{1 + 0.673^2} - 1)}{2} \right)^{-\frac{1}{2}}$$
$$= 8.28 \text{ mm}$$

Remarque:

En utilisant la formule IV 9 ($\text{tg} \ll 1$) $d = \frac{4.77.10^7}{f \sqrt{\epsilon_r'} \text{tg}\delta}$, on obtient $d = 7.87.10^{-3} \text{ m}$

Conclusion :

D est la distance à laquelle la puissance initiale est réduite de 37% de sa valeur c'est à dire qu'à environ 8 mm de la surface du jonc , la puissance est réduite de 37% . Le jonc à l'intérieur de la cavité ayant un diamètre de 5.8 mm , on peut conclure que la puissance est pratiquement constante dans tout le jonc . C'est pourquoi on n'observe pas de migration de la colle vers la surface du jonc puisqu'il n'y a pas de déséquilibre thermique dans le système de chauffe .

CHAPITRE V : ETUDE DU FOUR DE POLYMERISATION :

Introduction :

Pour polymériser la colle et thermocoller la fibre , il a fallu concevoir un four tunnel capable d'atteindre des températures voisines de 300°C et au sein duquel la répartition de la chaleur soit homogène .

I/ Contraintes thermiques :

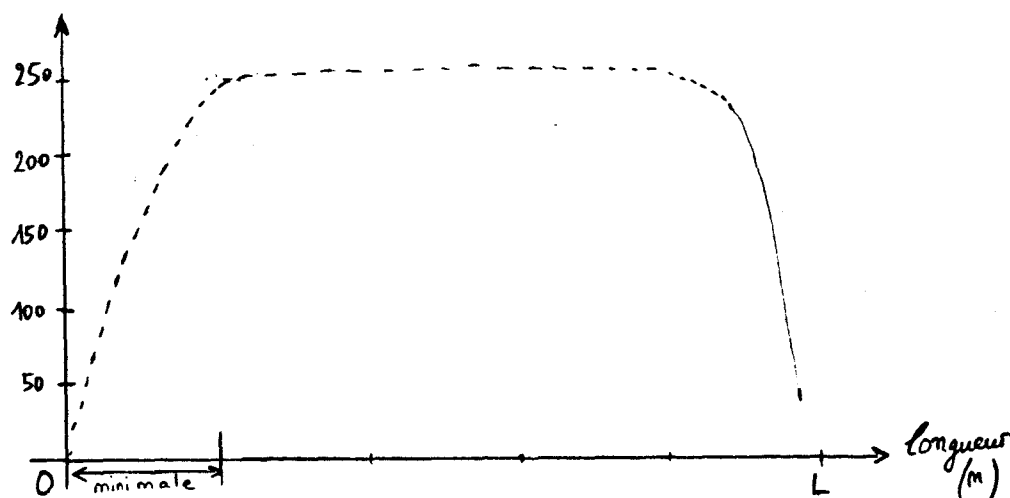
La température doit s'élever le plus rapidement possible à 250°C et la précision est fixée à $\pm 1^\circ\text{C}$.

En effet :

- * si elle est supérieure de quelques degrés à la température de collage de la fibre , il y aura alors emballement thermique de la réaction de cyclisation de l'acrylique et carbonisation quasi instantanée du jonc

- * si elle est inférieure à la température de collage de la fibre , il n'y aura pas de phénomène de thermocollage des fibres entre elles et le jonc manquera de cohésion pour être usiné en pointes .

Idéalement , le profil de température devrait respecter le schéma de la figure suivante :



Profil de température idéal du four de polymérisation (figure 53)

II / Contraintes chimiques :

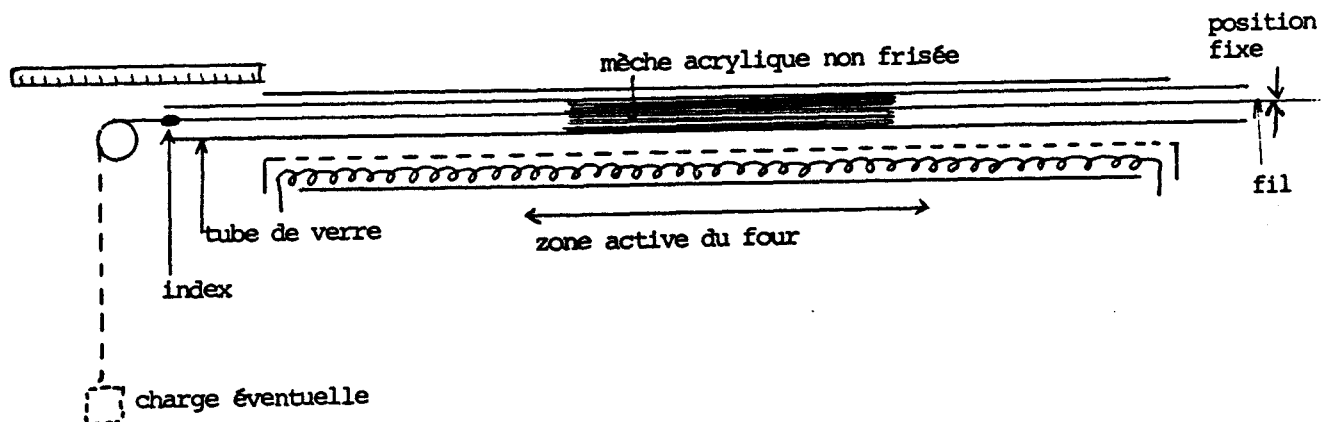
La polymérisation de la résine dégage du formol libre en quantité non négligeable et la transformation thermique de la fibre dégage de l'acide cyanhydrique en quantité assez importante , c'est pourquoi le four devra être équipé d'un système de captation des gaz et de traitement des fumées pour éviter de rejeter des vapeurs nocives dans l'atmosphère .

III/ Contraintes physiques :

Le four à concevoir ne doit pas être trop court pour permettre l'entière cuisson du composite mais ne doit pas être trop long pour permettre le retreint de la fibre . En effet , plus le four est long , plus le poids de la fibre à l'intérieur est élevé et plus de supports sont nécessaires , ce qui augmente les frottements et donc la traction arrière . La fibre à 250°C à l'intérieur du four se comporte comme un élastique donc une traction arrière trop importante a pour effet de diminuer le rétreint et le diamètre final du jonc .

Ce phénomène , très important pour la qualité finale du jonc , a été étudié de près en collaboration avec ITF Nord .

Schéma du dispositif :

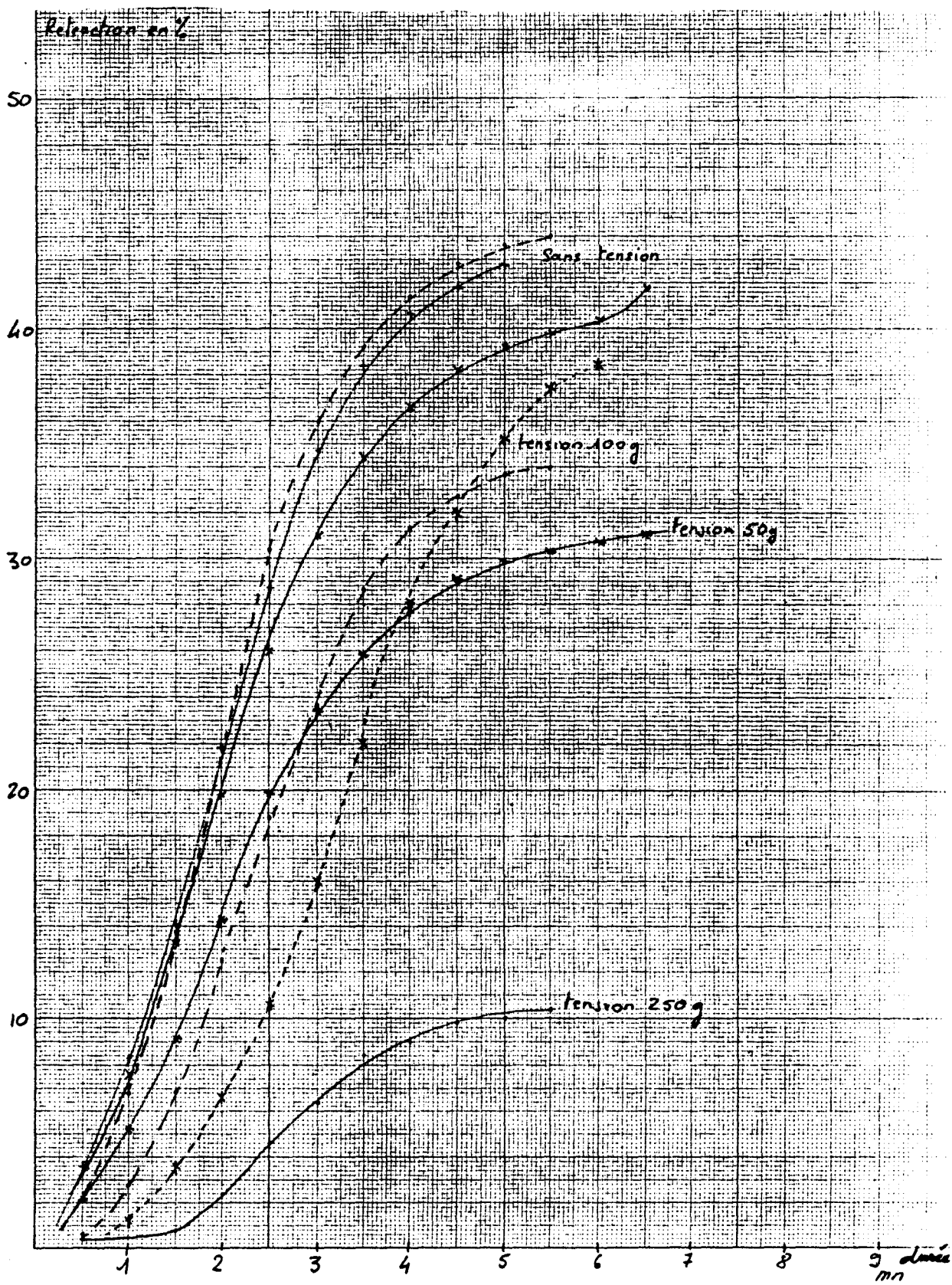


Rétraction libre ou sous charge variable de la mèche acrylique traitée à 250°C
figure 54

Résultats de l'étude :

Dans le graphe ci-après , on peut apprécier l'influence de la traction arrière sur le rétreint du jonc :

Etude de la traction arrière sur le rétreint de la fibre : (figure 55)



IV/ Analyse des produits dégagés :

1/ Acide cyanhydrique (HCN) :

L'analyse du dégagement d'HCN lors de la cuisson du jonc a été effectuée en collaboration avec le laboratoire SOCOR de DOUAI (société de contrôle et de reception des combustibles) .

Les conditions d'essais sont les suivantes :

Un échantillon de fibre a été porté à 250°C et les gaz dégagés ont été lavés dans une solution de soude caustique afin de piéger les cyanures formés .

Les cyanures sont ensuite dosés par colorimétrie .

Les résultats sont les suivants :

le dégagement d'acide cyanhydrique lors de la cuisson du jonc peut être estimé à 1% en poids par rapport à la fibre .

2 / Formol libre (HCOOH) :

Le pourcentage de formol gazeux dégagé durant la réticulation de la résine mélamine-formol est donné dans la fiche technique du fournisseur .

Il est estimé à 5% en poids par rapport à la matière sèche initiale .

La méthode d'analyse est décrite en annexe 6 .

V / Calcul de la quantité de gaz dégagée par heure :

La vitesse de la ligne de fabrication est de 1.30 m/min ,
le poids de câble acrylique est de 5.8 gr/m:

donc , poids de câble traité par heure : 452 gr
et , poids de résine traité par heure : 117 gr

Conclusion :

La cuisson du composite dégage **4.52 gr** d'acide cyanhydrique et **5.85 gr** de formol par heure .

VI / Système de traitement des gaz :

Le système installé consiste à capter les fumées aux deux extrémités du four par motoventilateur hélicoïdal et à faire passer les fumées refroidies dans un système filtrant . Ce filtre est composé d'alumine activée (Al_2O_3) et de permanganate de potassium (KMnO_4).

L'alumine absorbe l'humidité et les odeurs . Les odeurs absorbées s'accumulent sur la surface externe des billes et y pénètrent . L'humidité dissout le permanganate qui , en retour , oxyde les molécules odorantes pour se transformer en dioxyde de manganèse de couleur brune .

VII / Réalisation du four :

Les caractéristiques du four de polymérisation sont les suivantes :

- * longueur : 2500 mm
- * diamètre extérieur : 130 mm
- * diamètre intérieur : 50 mm
- * poids : 210 kg
- * volume intérieur : environ 5 l .

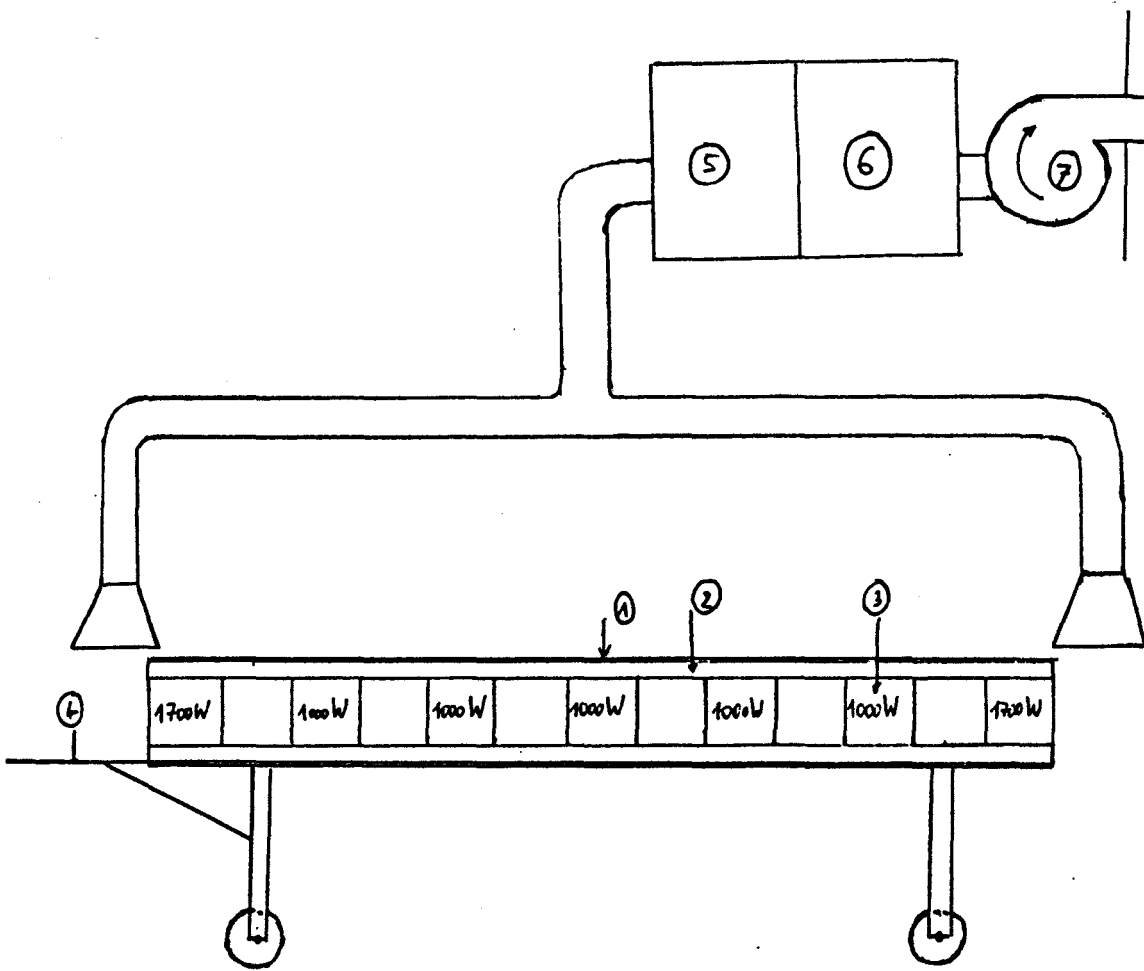
Pour une raison de poids , le four a été installé sur un bâti à roulettes .

Le nombre , la puissance et la position des colliers chauffants ont été optimisés pour obtenir la courbe idéale du paragraphe I .

Pour éviter les déperditions calorifiques , le four a été entouré d'une coquille de laine de roche de 5 cm d'épaisseur et d'un carter inox .

Chaque collier chauffant est couplé à une sonde et sa montée en température est commandée par un régulateur à bande proportionnelle .

1/ Schématisation du four :



Four de polymérisation de la ligne avec accessoires (figure 56)

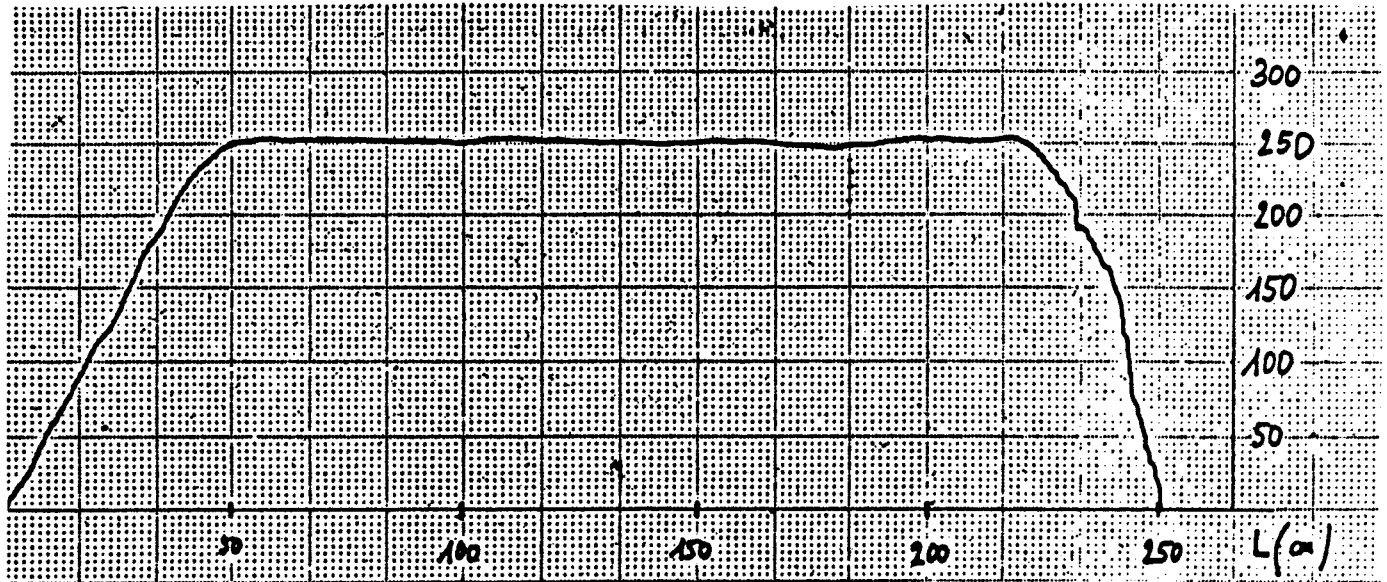
légende

- 1. carter inox
- 2. laine de roche
- 3. collier chauffant
- 4. support calibre
- 5. refroidissement des gaz
- 6. filtre
- 7. motoventilateur .

2/ modélisation :

De nombreux essais ont été menés avec l'aide d'un enregistreur 8 voies de type Graphtec WR 7700 . Ils ont conduits à une optimisation de la courbe de température .

La courbe enregistrée en marche normale est la suivante :



Profil de température enregistré sur la ligne (figure 57)

Analyse de la courbe :

La montée en température s'effectue dans une zone de 50 cm ,
la descente dans une zone d'environ 30 cm ,
la zone active du four est d'environ 180 cm ,

c' est à dire que la courbe de température du § I est quasiment respectée .

TROISIEME PARTIE:
LIGNE DE FABRICATION
D'UNE POINTE ACRYLIQUE
DE MARQUEUR

CHAPITRE VI : ETUDES ET RECHERCHES SUR LE PROCESS D'OBTENTION D'UNE POINTE :

L'objet de la finalisation de ce travail est la fabrication de 15 millions de pointes de 4.5 mm de diamètre par an . Aussi , nous nous sommes orientés vers un procédé en continu : la ligne sortira donc un jonc continu . Celui ci devra être coupé puis usiné en pointes . Cette manière de faire sera plus productive qu'un procédé en discontinu .

I/Production de pointes à partir de joncs :

Après de nombreuses négociations,un industriel Japonais a accepté de vendre ses produits sous forme de joncs. C'est pourquoi, parallèlement aux recherches sur la fabrication des joncs, nous avons pu mener des recherches sur la transformation du jonc japonais en pointes.

La première étape a été de se munir de machines de coupe et d'usinage .

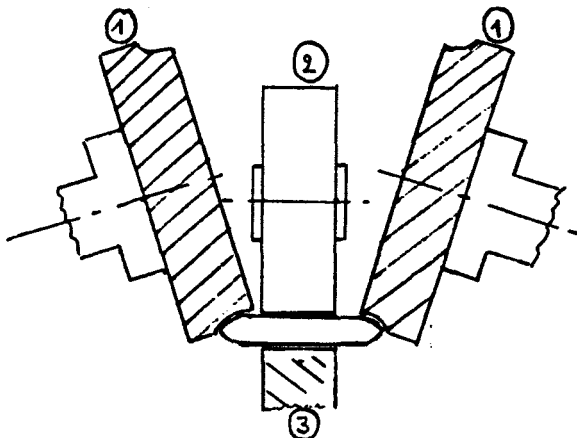
La deuxième a été d'étudier la rectification centerless (sans centre) à sec pour se dispenser de l'opération de séchage.

1/ Machine de coupe :

- La machine de coupe a été fabriquée par le service technique de la société : c'est un système guillotine qui coupe 200 pièces par minute avec une précision de l'ordre du dixième de millimètre .

2/ Machine d'usinage:

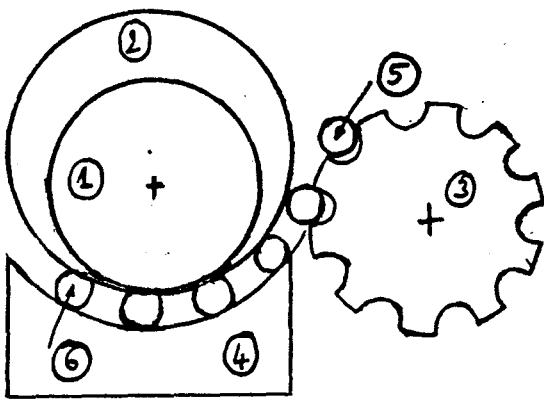
- La machine d'usinage a été achetée à la société NISSIN (Japon) et transformée dans notre entreprise . C'est un système d'affutage par meules selon les schémas suivants :



Légende :

- 1. Meules
- 2. Roues d'entrainement caoutchoutée
- 3. Sabot caoutchouc
- 4. pointe

Schéma de la machine d'usinage vue de face
(figure 58)



Légende :

1. Meule
2. Roue caoutchouc
3. Tambour d'alimentation
4. Sabot caoutchouc
5. jonc coupé
6. pointe

Schéma de la machine d'usinage vue de côté (figure 59)

La vitesse est d'environ 120 pointes par minute.

Aujourd'hui, ces deux machines sont opérationnelles depuis environ deux ans et permettent une économie de 3 centimes par pointe. Une procédure de contrôle qualité a également été mise en place.

3/ Rectification sans centre:

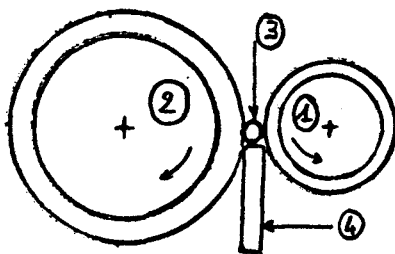
La recherche sur le système de rectification centerless s'est déroulée avec la collaboration de la société SPECITUBES (Groupe VALLOUREC) qui est spécialiste dans la production de tubes pour la marine ou l'aviation.

4/ Utilité de la rectification sans centre dans le process :

La machine d'usinage fonctionne avec un rendement élevé si le jonc est parfaitement cylindrique. La rectification centerless de par son principe permet de rattraper les écarts de cylindricité de la ligne de fabrication de joncs.

5/ Principe de la rectification sans centre :

Le jonc est entraîné par une meule et tourne autour d'une autre meule selon le schéma suivant :



Légende :

1. Meule d'entraînement
2. Meule d'usinage
3. jonc
4. réglette

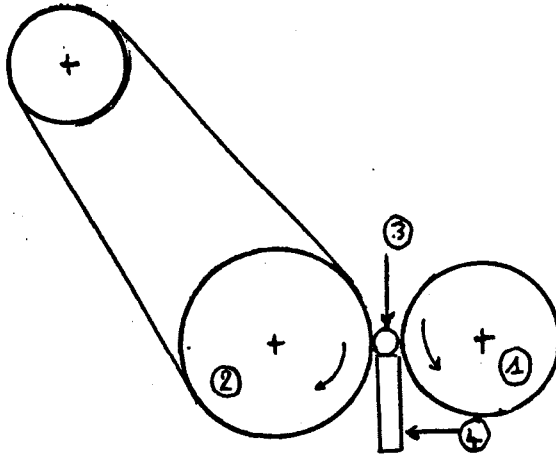
Schéma de la rectification sans centre vue de face (figure 60)

En réglant l'inclinaison de la meule d'entraînement par rapport à son axe de rotation, on peut ajuster les vitesses de rotation et d'avance du jonc.

Les essais sur ce type de machine se sont avérés très concluants mais le prix d'achat (1 million de F) est tel que la technique a été écartée pour des raisons économiques.

6/ Polissage sans centre :

Le jonc est entraîné par une roue caoutchouc et poli par une bande selon le schéma suivant :



Légende :

- 1. Roue d'entraînement
- 2. Bande abrasive
- 3. jonc
- 4. réglette

Schéma du polissage sans centre
vue de face (figure 61)

Le prix d'achat étant dix fois inférieur à celui d'une rectifieuse sans centre , nous avons décidé d'acheter et de mettre au point une polisseuse centerless.

II/ Recherches sur la fabrication des joncs :

Introduction:

A partir d'un câble ayant les propriétés étudiées au chapitre II § IV et de la gamme de résines sélectionnée , nous avons pu démarrer les essais de conception d'une ligne selon le modèle schématisé dans la figure 2 de l'indroduction générale .

Cette partie vise à résumer les recherches effectuées sur la ligne excepté la cavité d'évaporation des solvants et le four thermique que nous avons étudiés lors des trois paragraphes précédents.

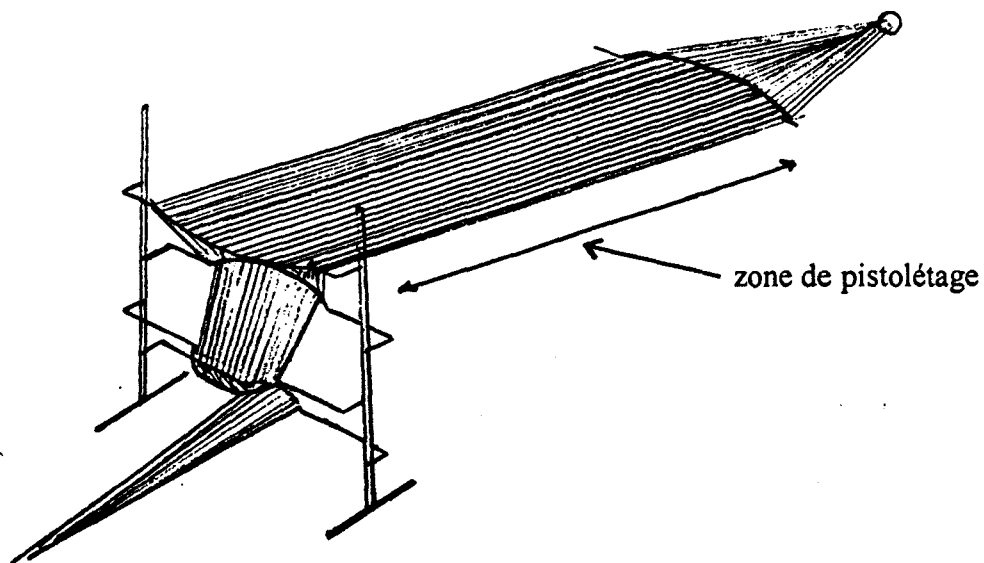
1/ Imprégnation :

a / Pulvérisation au pistolet :

Cette méthode issue de l'industrie des peintures permet une pulvérisation de colle pratiquement sans solvant mais nécessite une fibre bien étalée pour optimiser la répartition du liant.

Un système d'étalement de la nappe a été mis au point, il consiste à une succession de barres courbes mis en opposition de phase et dont le rayon de courbure augmente progressivement.

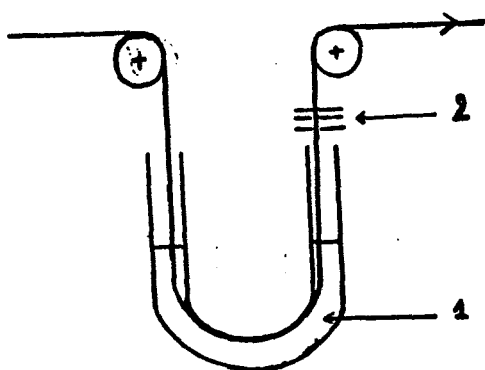
Schéma du système d'étalement de la nappe : (figure 62)



Résultat :

La répartition du liant n'est pas homogène. Pour cela, il faudrait utiliser un pistolet pour la face supérieure et un pour la face inférieure et les automatiser. Les appels d'offre dépassant le budget, il a été décidé d'abandonner ce système d'imprégnation.

b/ Immersion totale :



légende :

- 1 / solution de colle
- 2 / essorage

Schéma de l'immersion totale du câble (figure 63)

Résultat :

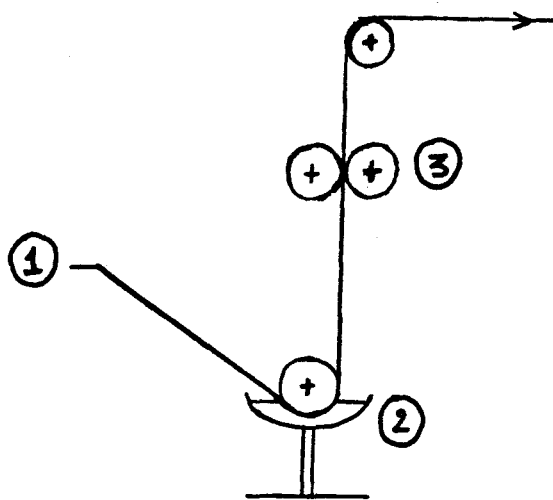
La répartition du liant est assez homogène mais l'essorage ayant lieu verticalement, il se produit un ruissellement de la colle et donc une différence de concentration dans le temps. Pour limiter ce ruissellement, des essais d'épaississement de la colle à l'aide de silices colloïdales ont été menés mais n'ont pas conduit à de meilleurs résultats. C'est pourquoi ce système a également été abandonné.

c/ Encollage par rouleaux :

Deux systèmes ont été testés :

- Immersion totale de la nappe
- Encollage par rouleaux lécheurs.

Schéma de l'immersion totale de la nappe : (figure 64)



légende :

- 1 / système d'étalement (fig 62)
- 2 / solution de colle
- 3 / exprimage

Résultat :

Ce système a été rapidement abandonné à cause du durcissement de la colle dans le temps sur les rouleaux d'exprimage.

Schémas de l'imprégnation par rouleaux lécheurs :

- encollage sur une face :

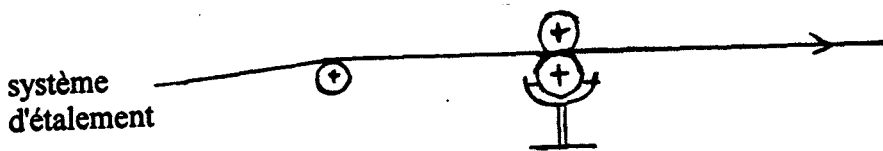


Schéma de l'encollage sur une face (figure 65)

- encollage sur les deux faces :

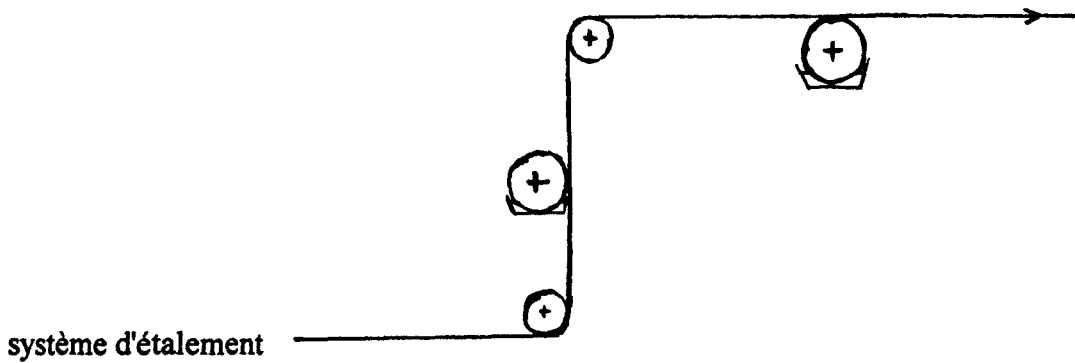


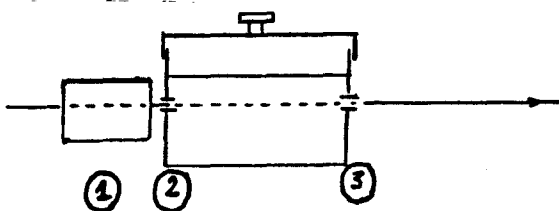
Schéma de l'encollage sur les deux faces (figure 66)

Résultat :

Ces deux systèmes se sont avérés assez encourageants du point de vue de la répartition de la colle mais l'inconvénient majeur fût les frottements causés par les rouleaux et entraînant une traction arrière préjudiciable pour les traitements ultérieurs (cf chap V § III).

d/ Passage en immersion plein bain :

Ce système de conception très simpliste s'est avéré le plus efficace. Il consiste en une boîte percée dans laquelle on adapte des calibres pour régler l'essorage. Pour faciliter l'entrée dans cette boîte, nous avons mis au point un petit four de préchauffage afin de rendre le câble cylindrique :



légende :

- 1 / four de mise en forme
- 2 / calibre d'entrée
- 3 / calibre de sortie

Schéma du passage en immersion plein bain (figure 67)

Résultat :

Ce système d'imprégnation a été retenu pour la fabrication de la ligne industrielle. Quelques améliorations ont été apportées :

- Dispositif casse bulle
- Cuve de réserve avec pompe de circulation
- Maintien en température par résistance chauffante
- Alarme niveau bas
- Vidange rapide et automatique en cas d'arrêt de ligne .

2/ Formulation de la colle :

De nombreux essais de formulation de colle ont été conduits en faisant varier les paramètres suivants:

- Réactivité
- Dose de catalyseur
- Dose de mouillant
- Solvant de mise en oeuvre.

a/Points à retenir de cette campagne d'essais :

- Toutes les résines mélamine formol sélectionnées doivent être utilisées en solution car trop visqueuses à la livraison
- Une résine à réactivité moyenne a été sélectionnée
- Une solution de para toluène acide sulfonique bloquée à 80° a été retenue comme catalyseur
- Le solvant le plus intéressant est l'alcool isopropylique :
point d'évaporation : 82,4 °C.

Il permet en effet une évaporation très rapide et sa masse volumique inférieure à celle de l'eau permet de limiter la traction arrière.

- Un mouillant non ionique comprenant un copolymère de siloxane améliore la mouillabilité de la colle sur la fibre.
- La dose de mouillant a été évaluée pour un maximum d'adhésion :

b/ Processus d'adhésion :

L'énergie libre de surface γ_s , d'un solide est définie comme l'énergie qu'il faut fournir pour augmenter sa surface d'une unité :

$$\gamma_s = \frac{W}{S} \quad \text{VI 1}$$

où W : travail nécessaire pour augmenter la surface du solide d'une aire égale à S

La grandeur γ_s , est gouvernée par la capacité d'interactions de type polaire , dispersive , ionique , liaisons covalentes , etc ...

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p + \gamma_s^i + \gamma_s^c + \gamma_s^m + \dots \quad \text{VI 2}$$

avec i : interaction ionique
 c: interaction covalente
 m: interaction métallique
 d : composante dispersive
 p: composante polaire .

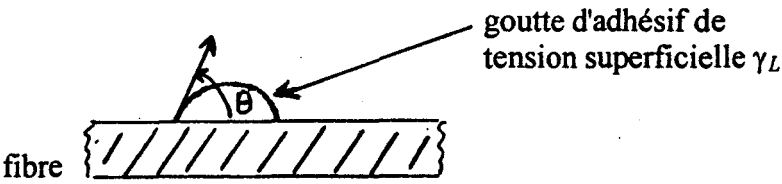
Lorsque l'on a seulement des interactions de types Van der Waals (cas des polymères) , les termes $\gamma_s^i, \gamma_s^e, \gamma_s^m$ peuvent être supprimés dans l'équation VI 2 . Ainsi , elle devient :

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p \qquad \text{VI 3}$$

La composante dispersive γ_s^d vient de l'oscillation du moment dipolaire qui apparaît instantanément dans la configuration d'une molécule et influence une autre molécule voisine .La composante polaire γ_s^p est influencée par les effets tels que :

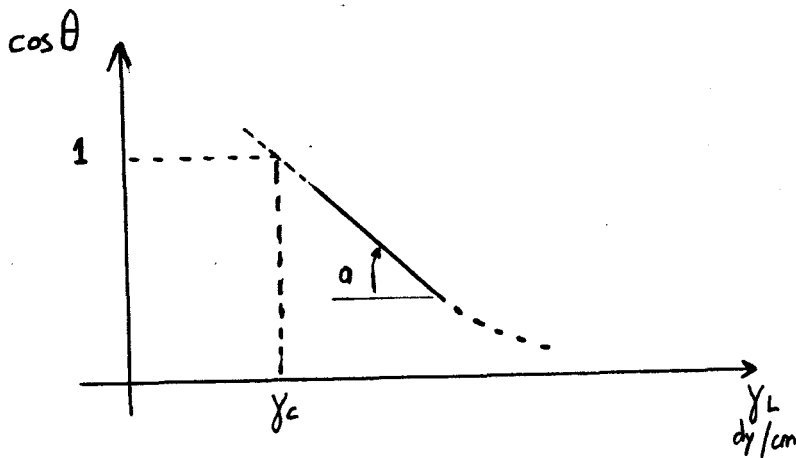
liaisons hydrogène , interactions de type acide -base , accepteurs donneurs d'électrons etc...

Contrairement aux liquides , la mobilité des composantes de surface d'un solide , comme un polymère , est faible , c'est pourquoi la détermination directe de l'énergie libre de surface γ_s est difficile . On a donc tendance à utiliser une méthode indirecte afin d'en déduire l'énergie libre de surface . La méthode la plus courante est la mesure de l'angle de contact θ entre le polymère et une goutte de liquide déposée à sa surface . Lorsque l'on dépose une goutte liquide sur une surface solide , en raison de la mouillabilité du solide ,cette goutte formera un angle de contact θ avec la surface :



Angle de contact d'un liquide déposé sur une surface solide (figure 68)

Si $\theta = 0$, le liquide s'étale parfaitement sur la surface de la fibre. En utilisant des liquides de tension superficielle connue et en mesurant chaque angle θ à l'aide d'un microscope, on peut tracer un graphe de "Zisman" de la façon suivante :



Graphe de Zisman (figure 69)

En extrapolant à $\cos \theta = 1$, on trouve alors γ_c qui est la tension superficielle la plus élevée d'un liquide pouvant encore s'étaler sur le solide.

Donc, tout liquide de $\gamma_l < \gamma_c$ s'étalera parfaitement sur la fibre tandis que tout liquide de $\gamma_l > \gamma_c$ s'étalera moins bien.

L'énergie mise en jeu dans les phénomènes d'interface est définie par la grandeur dite d'adhésion :

$$Wad_{LS} = \gamma_L + \gamma_S - \gamma_{LS} \quad \text{VI 4}$$

$\gamma_L + \gamma_S$ traduit l'énergie mise en jeu pour faire apparaître les deux surfaces libres et γ_{LS} l'énergie mise en jeu pour faire disparaître l'interface équivalente .

L'équilibre d'un liquide sur un solide sera définie par la relation suivante :

$$\gamma_S - \gamma_L = \gamma_L \cos \theta \quad \text{VI 5}$$

et la tension de surface du solide peut être déterminée à partir de la relation de YOUNG-DUPRE :

$$Wad_{LS} = \gamma_L(1 + \cos \theta) \quad \text{VI 6}$$

Pour qu'il y ait collage maximal , Wad_{SL} doit être maximal .

Pente de la droite de Zisman :

$$a = \frac{1 - \cos \theta}{\gamma_L - \gamma_c} \Rightarrow \cos \theta = 1 - a(\gamma_L - \gamma_c)$$

En remplaçant dans l'équation de Dupré ,

$$\begin{aligned} Wad &= \gamma_c[1 + 1 - a(\gamma_L - \gamma_c)] \\ &= \gamma_L(2 - a\gamma_c) - a\gamma_L^2 \end{aligned}$$

Wad maximum sera obtenu en résolvant l'équation :

$$\frac{dWad}{d\gamma_L} = 0$$

$$\frac{dWad}{d\gamma_L} = 2 - a\gamma_c - 2a\gamma_L$$

$$\frac{dWad}{d\gamma_L} = 0 \Rightarrow \boxed{\gamma_L = \frac{2 - a\gamma_c}{2a}} \quad \text{VI 7}$$

Ce qui correspond à la tension de surface à obtenir pour un collage maximal de la solution de colle sur la fibre.

3/ Calibration après cuisson :

Cette étape permet de ramener le jonc rétreint et cuit à un diamètre voisin de 4,5 mm (avant rectification sans centre) et à fixer ce diamètre. Pour cela , nous avons conçu un calibre refroidi par eau dont le schéma est le suivant :

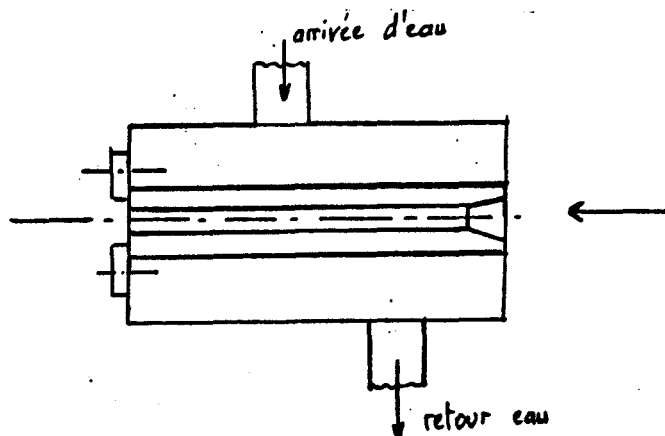


Schéma du calibre de mise au diamètre (figure 70)

Pour réguler la température de l'eau , le système est accouplé à un circuit fermé comportant un refroidisseur.

4/ Système d'entrainement et de coupe :

Nous avons décidé d'investir dans un ensemble d'occasion constitué d'une chenille de traction et d'une coupe par couteau rotatif. Ce système est issu de la technique de l'extrusion. La vitesse de la tireuse varie de 0 à 30 m/min tandis que la vitesse de coupe varie de 0 à 700 coups/min. La coupe est asservie à la tireuse par l'intermédiaire d'une roue codeuse et peut être utilisée en mode continu ou en mode embrayé , ce qui permet de tenir une tolérance sur la longueur de ± 3 mm .

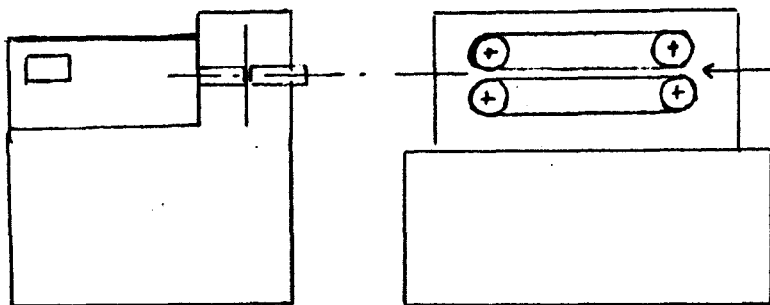
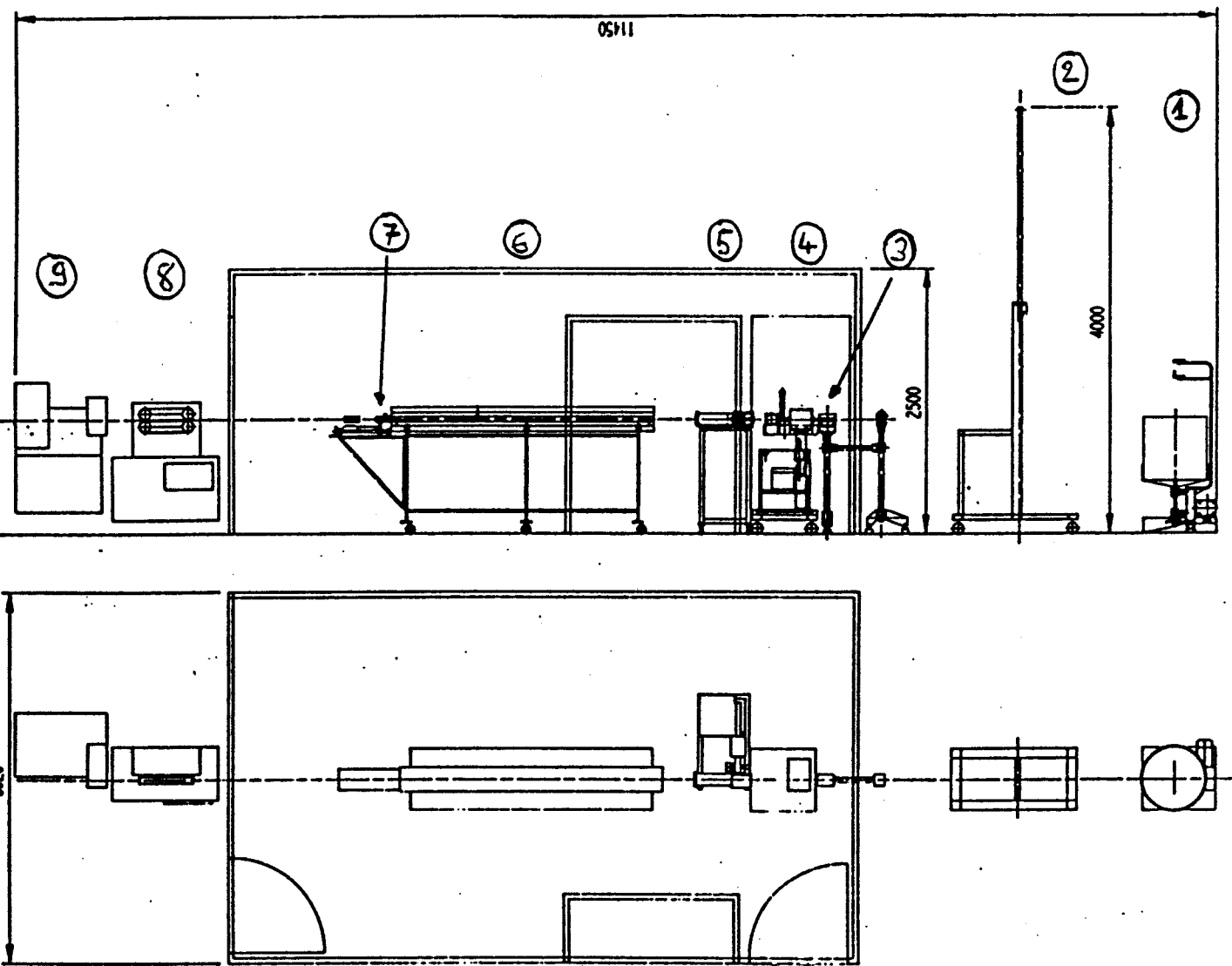


Schéma du système d'entrainement et de coupe (figure 71)

CHAPITRE VII : LIGNE DE FABRICATION ET PERFORMANCES

Ce chapitre vise à résumer les 3 années de recherche sur la ligne de fabrication des joncs.

I / Description de la ligne de fabrication du jonc :



Ligne de fabrication du jonc (figure 72)

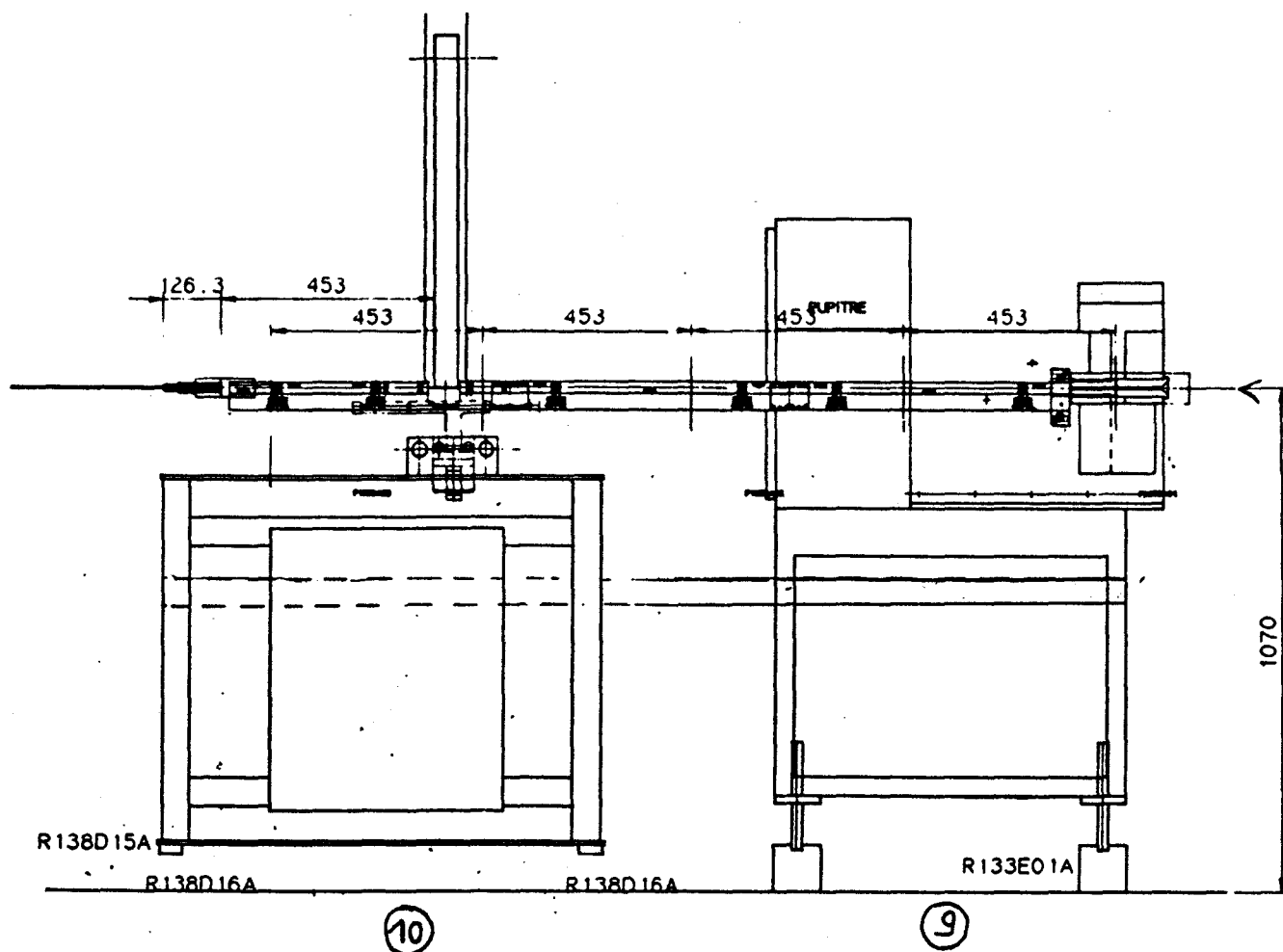
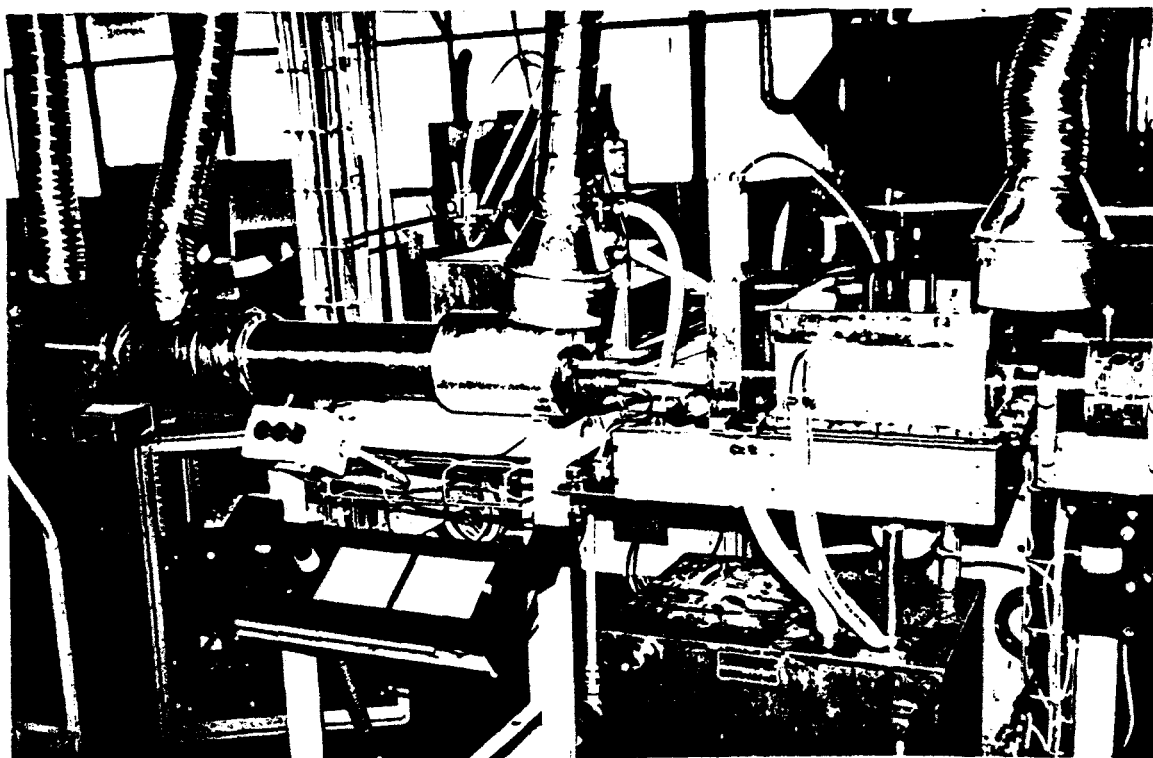


Schéma de la coupe et de la rectification sans centre (figure 73)

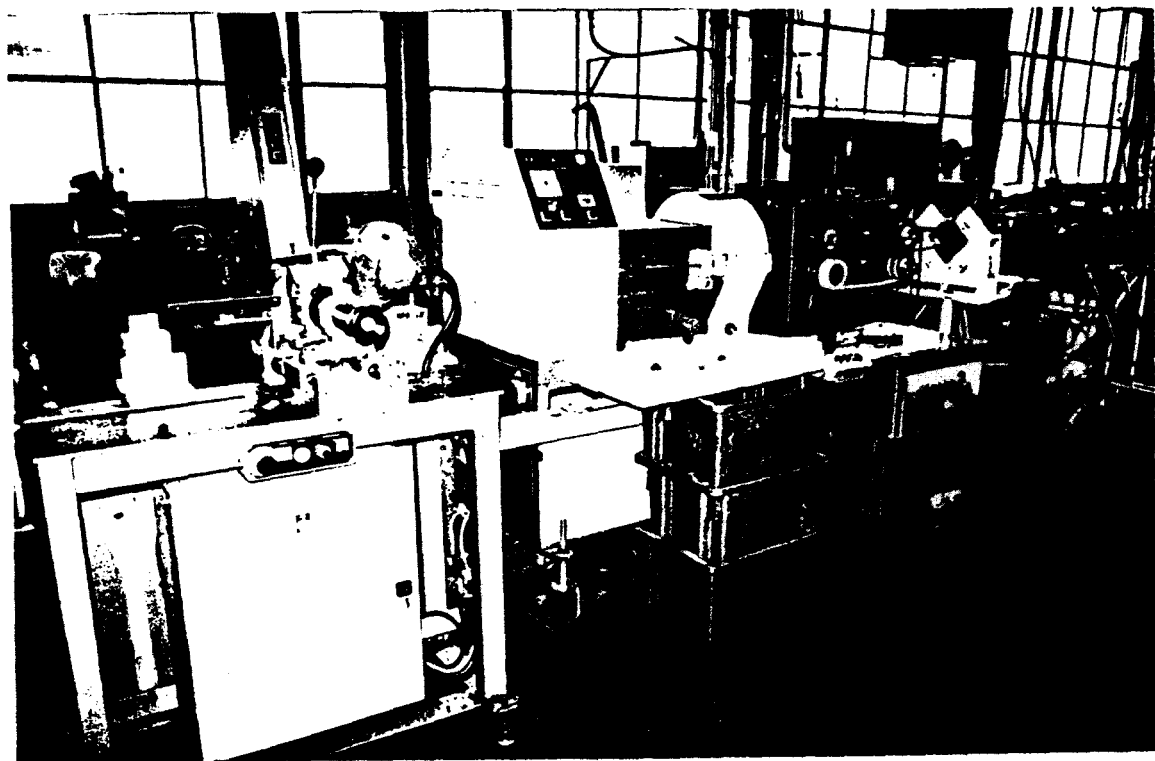
Légende des figures 72 et 73:

- 1 : balle de fibre
- 2 : échelle de déconditionnement
- 3 : four de préformage
- 4 : bac de colle avec réserve
- 5 : cavité μ -ondes TM 014
- 6 : four de polymérisation
- 7 : calibre réfrigérant
- 8 : tireuse
- 9 : coupeuse
- 10 : polissage sans centre .

II / Photos de la ligne de production de joncs :



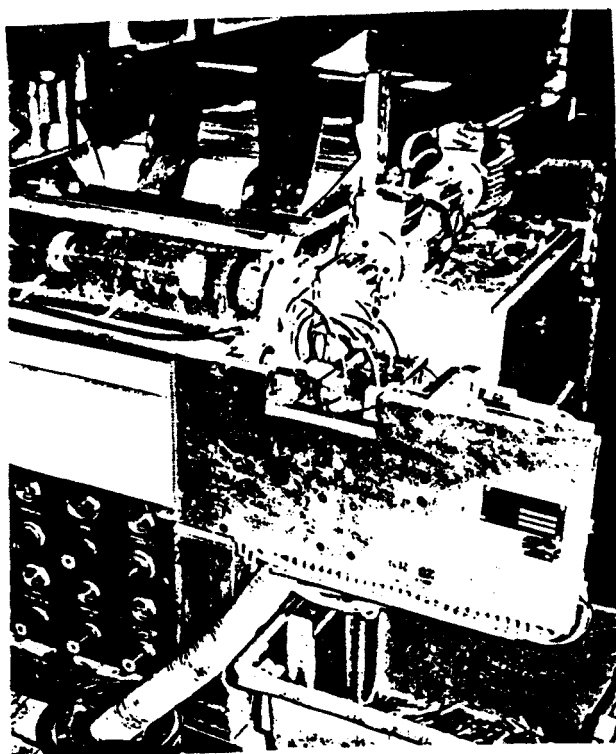
Four de mise en forme , bac de colle , cavité TM 014 et entrée du four de polymérisation (figure 74)



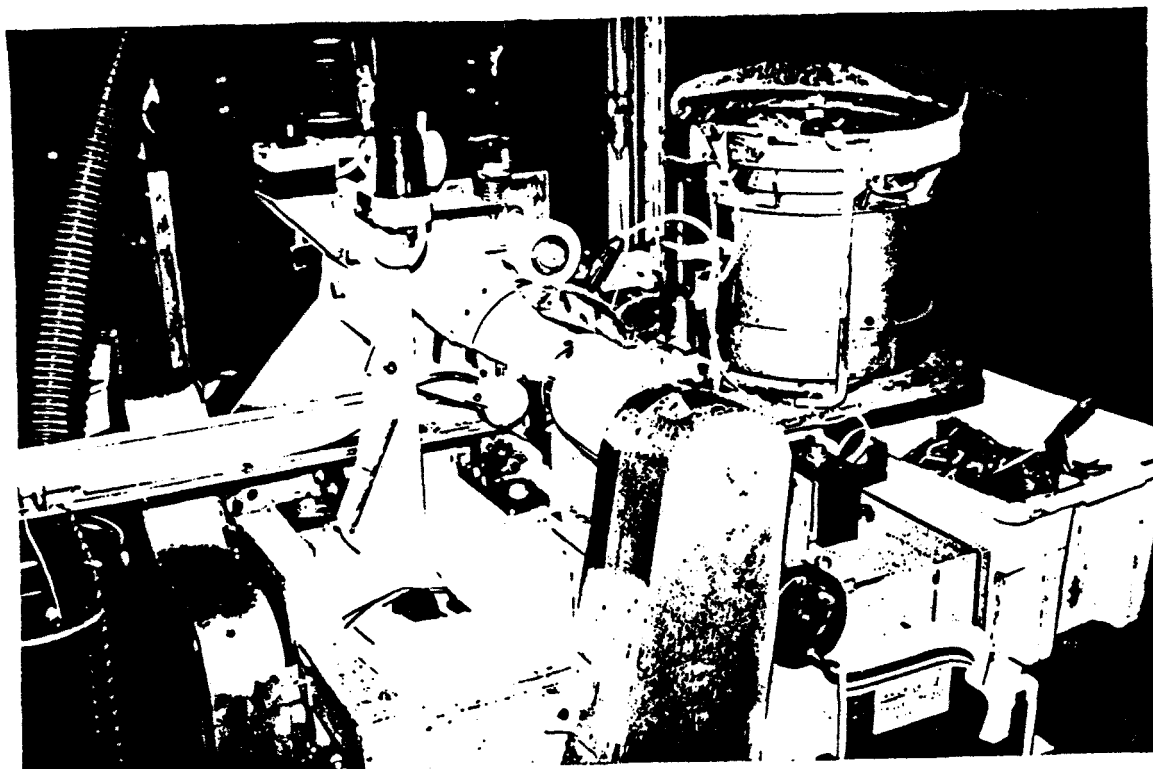
Tireuse , coupeuse , polisseuse sans centre (figure 75)

III / Photos des machines de transformation du jonc en pointes :

Coupe jonc (figure 76) :



Usinage en pointes (figure 77)



IV / Performances de la ligne :

1 / Vitesse :

Par rapport à la machine concurrente , la vitesse de ligne développée à partir du présent travail est deux fois supérieure . Par contre , la ligne japonaise peut contenir plusieurs joncs à la fois tandis que la ligne CONTE est limitée à un jonc à cause de la cavité micro-ondes . C'est à dire que la ligne japonaise est plus productive . D'autre part , la mise au point d'une cavité micro-ondes aurait pu être envisagée mais aurait été beaucoup plus fastidieuse .

2 / Capacité :

La vitesse de la ligne en marche normale est d'environ 1.30 m / min +/- 2cm . La longueur d'une pointe est de 32 mm c'est à dire que l'on fabrique 40 pointes par minute . Si la ligne tourne 24 heures sur 24 avec un rendement de 0.8 (coefficient utilisé habituellement chez CONTE qui englobe pannes éventuelles et maintenance) , on peut fabriquer 46800 pointes par jour c'est à dire environ 10 millions de pointes par an si l'on compte 220 jours ouvrables . Une ligne de production n'est donc pas suffisante pour assurer la consommation annuelle .

Si l'on utilise deux lignes en deux postes , un calcul similaire montre que la production annuelle est de 13.7 millions , ce qui n'est également pas suffisant .

Il faudra donc deux lignes en trois postes pour assurer la consommation annuelle . Une des deux lignes ne sera pas occupée à 100 % et permettra des recherches sur d'autres types de pointes .

3 / Comparaison à la pointe japonaise :

En premier lieu , la qualité est équivalente car les matières premières sont équivalentes .

Le prix de revient de la pointe CONTE (cf annexe 5) est environ deux fois inférieur à celui de la concurrence pour plusieurs raisons :

- l'emploi d'une polisseuse sans centre au lieu d'une rectifieuse sans centre (prix d'achat 10 fois inférieur) ,
- l'utilisation de la rectification à sec qui évite l'opération de séchage ,
- l'intégration d'un savoir faire que les fournisseurs faisaient payer très cher .

4 / Amélioration du process :

Un calibre réfrigérant spécial comportant une partie refroidissement sous vide (issu de la technique de l'extrusion) et une partie refroidissement à l'eau tempérée (cf annexe 3) permettra bientôt de calibrer directement à 4.5 mm de façon homogène , ce qui permettra de se dispenser de l'opération de coupe du jonc et de rectification centerless . Le prix de revient de la pointe CONTE devrait donc encore baisser .

CONCLUSION GENERALE

RESUME DU TRAVAIL :

La recherche sur les pointes à fabriquer a commencé par une analyse du produit suivie d'une étude bibliographique.

Le présent rapport ne relate pas les différents essais menés sur le choix entre câble acrylique et ruban acrylique ou encore le choix de la résine .

La conception du procédé de chauffage a nécessité une étude théorique sur les cavités micro-ondes suivie de la construction de deux cavités micro-ondes monomodes dont une n'a pas donné de résultats encourageants (TM 010) . La deuxième (TM 014) fonctionne avec un rendement élevé mais ne permet pas la cuisson totale du jonc composite , c'est pourquoi il a fallu imaginer un four tunnel adapté .

La dernière partie de la recherche a consisté à concevoir une ligne de fabrication de pointes de marqueur incluant cavité micro-ondes et tunnel de cuisson .

Le résultat de ce travail est la mise en place d'une ligne de fabrication de pointes plus simple que celle connue au Japon et amenant des produits finaux aussi performants à des prix nettement inférieurs c'est à dire que la société a réussi à se séparer d'un monopole japonais existant depuis une trentaine d'années .

CONCLUSION :

L'objectif de la recherche a été atteint c'est à dire qu'une ligne de fabrication de pointes acryliques est en production à l'usine de Boulogne sur mer . Sa productivité est inférieure aux lignes japonaises dans la mesure où elle est monojonc mais sa vitesse linéaire est deux fois supérieure grâce à l'emploi d'un séchage micro-ondes adapté . En trois ans de recherches , nous avons pu rattraper plusieurs dizaines d'années de retard et même parfois innover . En effet :

- l'emploi de la cavité micro-ondes au sein de laquelle l'énergie est concentrée sur l'axe permet un gain d'énergie et une meilleure répartition de la colle dans le jonc ,
- l'utilisation d'une polisseuse sans centre à sec au lieu d'une rectifieuse sans centre à l'humide a permis un gain en investissement et en étapes de fabrication .
- et enfin , l'emploi d'un calibre issu de la technique de l'extrusion et plus précisément de notre ligne de fabrication du crayon plastique "évolution" permettra encore un gain en étapes de fabrication donc en prix de revient .

.../...

D'autre part , l'expérience acquise durant cette recherche nous a conduit à mener à terme d'autres projets :

- * une ligne de fabrication de réservoirs extrudés qui tourne actuellement à l'usine de Boulogne sur mer et permet la fabrication de 70 millions de pièces par an

- * une ligne de fabrication de pointes aiguilletées dont le principe est le même que la ligne objet de ce rapport :

La matière première est un ruban de moquette acrylique aiguilleté que l'on imprègne d'une résine mélamine-formol en solution , que l'on sèche à l'intérieur d'une cavité micro-ondes rectangulaire de type guide fendu et que l'on cuit dans un four tunnel . Le ruban est alors découpé à l'emporte pièces pour fabriquer la pointe , entraînant une fois de plus une économie considérable pour la société et la préservation des emplois .

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES :

- 1 / Aubex : Flexible core of writing pen , EP n° 82901981-9 .
- 2 / Gillette : Instrument d'écriture , EP n° 7125348 .
- 3 / Faber castell : Procédé de fabrication de mèches d'écriture pour stylos et nouveaux produits ainsi obtenus BF n°44426 .
- 4 / Reynolds : Nouveaux procédés de fabrication de mèches d'écriture ou de dessin et installation pour sa mise en oeuvre , EP n° 7346487 .
- 5 / Tokyo Boshi Kabushiki Kaisha : Procédé de production de corps de plume à partir de mèches de filaments , EP n°7242424 .
- 6 / Microwave assisted pultrusion , JM Methven SR Ghaffariyan , Congrès CFE Nice " Micro ondes et hautes fréquences " , 1991 , p 373 .
- 7 / Polyacrylonitrile fibers , Current sciences , 1992 , 62 .
- 8 / Fibrothèque ITF , 1994 .
- 9 / Reaction mechanism of polyacrylonitrile on thermal treatment , Polymer engeneering and science , vol 33 , 1993 .
- 10 / Study of melamine formol , chemical abstract , 91 , 1979 .
- 11 / Peintures et vernis , P Grandon - P Pastour , editions Hermann .
- 12 / Reaction mechanisms of melamine resins , Journal of coating technology , vol 51 , n° 659 , 1979 .
- 13 / Reactions mechanism of the curing of amino alkyd resin , Journal of coating technology , 1988 .
- 14 / Hyperfréquences , F Gardiol , Dunod , 1987 .
- 15 / Electrothermie industrielle , M Orfeuil , Dunod , p 621 .
- 16 / Les matériaux diélectriques , stage de formation transnationale COMETT , G Roussy , Lille , 1992 .
- 17 / Instrumentation dans le domaine des micro-ondes et des hautes fréquences . Métrologie des circuits et de la permittivité diélectrique , stage de formation transnationale COMETT , JM Thiébaut , Lille , 1992 .
- 18 / Documentation technique Hewlett Packard , application note 1217-1
- 19 / La migration du liant durant le séchage , C Beraud - R Panetier , industrie textile , 1975 .
- 20 / Aide mémoire du thermicien .
- 21 / Documentation technique Hoechst , H Frind - M schön , cassela AG , (Extrait de Kunstharz Nachrichten 24) .
- 22 / Mouillage et rhéologie appliqués à l'enduction textile , A Dubois , Journée mouillage et adhérence des fibres , 1994
- 23 / Electrical properties of melamine-thiourea-formaldehyde condensates, Nalwa ,Harisuigh Vasudevan , Makromolecules chemical rapid communication 4 (1) , 45-8
- 24 / Thermal degradation of polyacrylonitrile fibers , Mathur , Bahl , Silvaram , current science 62 (10)
- 25 / Variation of dynamical mechanical properties of polyacrylonitrile with heat treatment , Takaku , Akira , Terui , Sen'i kako 37 (6)

.../...

- 26 / Study of drying of heavy fabric by microwave heating , Mori , kanjo , Sumi , Yoshikasu , Sen'i kako 38 (11)
- 27 / Microwave dyeing of acrylic fibers , Komori , Takashi , Seiji , Japon kokai , 5 pp
- 28 / Multilayer microwave absorptive composite , Hiza , Misao , Yamazaki
European patent application 5 pp
- 29 / Application of microwave heating in dye fixation , Evans , Skelly ,
journal of dyers and colourists 88 (12)
- 30 / Dielectric properties of polymer and other materials , Pochan , Fitzgerald , Grahm
Physic methods chemistry vol 8 (édition n° 2)
- 31 / Modifying synthetic fibers, Okamoto , Takaharu , Japan kokai tokkyo koho
- 32 / Surface modification of textiles , Takahashi , Shigeaki , Nagata
Japan kokai Tokkyo koho 4 pp
- 33 / Manufacture of porous composite plates , Saeki , Taku , Matsuda
Japan kokai Tokkyo koho 5 pp
- 34 / Molding compositions containing triketimidazolidine precondensates and their use
Jakob , Franz , Ernst , German offen , 18 pp
- 35 / Durable water and oil repellent finishing for synthetic fabrics , Meisei chemical works
, japan kokai , Tokkyo koho 9 pp
- 36 / Mouillage de monofilaments , D Querec , journée mouillage et adhérence de fibres 1994
- 37 / Rhéologie et mouillage par des solutions de polymères , D Dupuis ,
journée mouillage et adhérence de fibres 1994
- 38 / Rôle du mouillage dans l'encollage des filaments textiles , Y Girardeau ,
journée mouillage et adhérence de fibres 1994
- 39 / Mouillage de multifilaments , A Perwuelz , journée mouillage et adhérence de fibres
1994
- 40 / Harri's Handbook of textile fibers
- 41 / Propagation et diffusion , S Lefeuvre , congrès micro-ondes et hautes fréquences Nice ,
CFE , volume 1
- 42 / Simplified presentation of microwave heating applicators and resonant cavities , A C
Metaxas , congrès micro-ondes et hautes fréquences Nice , CFE , volume 1

ANNEXES

SOMMAIRE :

1 / Reaction mechanisms of polyacrylonitrile on thermal treatment	p 99
2 / Reaction mechanism of melamine resin	p 105
3 / Plan du conformateur sous vide	p 115
4 / Pultrusion assistée par micro-ondes.....	p 116
5 / Calcul du prix de revient d'une pointe fabriquée par CONTE	p 120
6 / Mesure du dégagement de formol gazeux	p 121

Reaction Mechanisms of Polyacrylonitrile on Thermal Treatment

J. KIM,* Y. C. KIM, W. AHN, and C. Y. KIM**

*Polymer Materials Laboratory
Korea Institute of Science and Technology
Cheongryang, Seoul, Korea*



A high-temperature radical scavenger, 2,2-diphenyl-1-picryl hydrazyl (DPPH), has been used to study the reaction mechanisms of polyacrylonitrile (PAN) on thermal treatment. The effect of DPPH on the cyclization reaction of PAN in both air and nitrogen, investigated by differential scanning calorimetry (DSC), helped to verify the proposed reaction mechanisms, i.e., the free radical and the ionic ones. For PAN homopolymer, the peak temperature of the reaction exotherm shifted to higher temperatures and the heat of reaction was decreased with increasing DPPH concentration. For PAN copolymer with methylacrylate and itaconic acid, however, the effects of DPPH on DSC thermograms were insignificant. The effects of DPPH suggest that the reaction of the nitrile groups proceeds by free radicals for the homopolymer while by ions for the copolymer. The activation energies for the thermal reactions of PAN in both air and nitrogen were also estimated by the dynamic DSC method, and they proved to be highly dependent on reaction mechanism, environment of thermal treatment, and DPPH concentration.

INTRODUCTION

Polyacrylonitrile (PAN), a precursor for carbon fibers, undergoes a fast exothermic reaction upon thermal treatment. The reaction has been known to be highly dependent on such factors as chemical (1-4) and physical states (5) of the precursor, thermal treatment conditions (6-9), initiator residues remaining after polymerization, chain end groups, and ionic impurities introduced during spinning (10). It has been reported that the reaction is mainly the cyclization of the pendant nitrile groups, and a ladder structure is produced as a result (11, 12). Although there is no way to verify directly the production of a ladder polymer because of its stable structure, its existence has been widely accepted on the basis of the unique properties of thermally treated PAN, such as high thermal stability and semiconductivity (13). In addition, the experimental evidences such as color-change (11, 14), disappearance of nitrile groups and accompanying exothermic reaction during thermal treatment (15), and the preservation of inherent modulus (16) also suggest the production of the ladder structure during the thermal treatment.

For the cyclization reaction, two types of reaction mechanisms, the free radical and the ionic mechanisms, are suggested as shown in Fig. 1. It has been

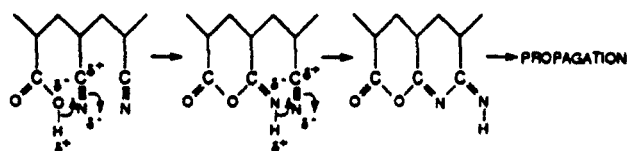
proposed that PAN homopolymer or PAN without any ionic impurities goes through the reaction via the free radical mechanism while the copolymers containing ionic comonomers do via the ionic mechanism (9, 10, 14-16). During cyclization, about 80% of nitrile groups participate in the reaction when PAN is treated at relatively low temperature in an inert atmosphere (17). However, the cyclization reaction hardly continues on more than five nitrile groups in succession. The zip-length in a strong oxidizing atmosphere has been found shorter than that in an inert atmosphere (18). Such a short cyclization zip length of 2 to 5 units of nitrile groups is considered a result of inter- or intramolecular jumping of free radicals (5). An active free radical can accept a hydrogen from any nearby chain segment to induce a new free radical to the spot in return (1). The cyclization reaction in the presence of oxygen is more complex because of radical transfer to oxygen. The stabilization process of PAN-based carbon fiber is usually done in the presence of oxygen; thus, understanding of the cyclization reaction in the presence of oxygen is very important. However, the reaction mechanism has not yet been clearly understood.

Some efforts have been made to control the cyclization mechanism by adding additives, such as cuprous chloride (19), potassium permanganate (20), stannous chloride (21), and amides (22). The additives have been found to affect reactions such as dehydrogenation and cyclization.

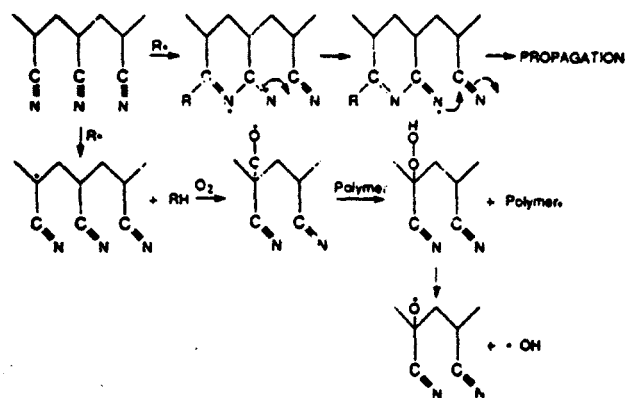
In this study, another effort has been made to

*Present address: High Performance Polymers Laboratory, Korea Institute of Science and Technology, 130-650 P.O.Box 131, Cheongryang, Seoul Korea.

**To whom correspondence should be addressed.



a) Ionic mechanism



b) Radical mechanism

Fig. 1. Reaction mechanisms of PAN homo- and copolymers on thermal treatment.

understand the reaction mechanism by examining the effect of a radical scavenger on the oxidation and the cyclization reaction of PAN on thermal treatment. A dynamic method of reaction kinetic analysis was also employed to estimate the activation energies of the reactions.

EXPERIMENTAL

Sample Preparation and Characterization

A PAN homopolymer from Bayer Co. (Germany) and a copolymer from Courtaulds Co. (England) were used as precursors. Properties of the samples are shown in Table 1. The same fibers were dissolved in dimethyl formamide and then precipitated by adding methanol to the solutions. The resulting precipitants were washed with fresh methanol four times and dried for 48 h at 0.01 mm Hg. The substance 2,2-diphenyl-1-picryl hydrazyl (DPPH) from Polysciences, Inc. was used as a high-temperature radical scavenger. It was mechanically incorporated with the powdered PANs up to 20 wt%.

Reaction thermograms were obtained using a Perkin-Elmer DSC-4 calorimeter with about 2-mg samples. Thermal treatments were carried out non-isothermally in both nitrogen and air at a flow rate of 120 ml/min. The heating rate was varied from 2.0 to 25.0 °C/min.

Kinetic Analysis of the Cyclization Reaction by Dynamic DSC

Activation energy for the cyclization reaction of PAN was estimated by the dynamic DSC method in which

Table 1. Specifications of PAN Precursors

Precursor	PAN-H	PAN-C
Trade name	Dralon-T	Courtelle
Manufacturer	Bayer (Germany)	Courtaulds (England)
Composition	homopolymer	copolymer with methylacrylate and itaconic acid
Cross section	dog-bond type	circular type
Density	1.17 g/cm ³	1.19 g/cm ³

the variation of reaction peak temperature (T_p) is measured as a function of heating rate. Assuming that the extent of reaction (α_p) at T_p is constant and independent of heating rate, the kinetic parameters for the cyclization reaction can be determined using T_p values measured at different heating rates (26). From the general expression for a reaction rate described as Eq 1, the activation energy of the reaction, E , can be obtained using the relationship between heating rate (ϕ) and reaction peak temperature as described in Eq 2.

$$\frac{d\alpha}{dt} = f(\alpha) \cdot \exp(-E/RT) \quad (1)$$

$$E = \frac{-R}{1.052} \cdot \frac{\Delta \ln \phi}{\Delta(1/T_p)} \quad (2)$$

where $d\alpha/dt$ is the reaction rate at time t , $f(\alpha)$ a pre-exponential function for the reaction rate, R the universal gas constant, and T the reaction temperature in K.

The frequency factor, k_0 , can be also calculated by the Kissinger's method expressed as following (27):

$$k_0 = \frac{\phi E \exp(E/RT_p)}{RT_p^2} \quad (3)$$

RESULTS

The nature of thermal reaction of the PAN homopolymer (PAN-H) was highly affected by the heating environment. As shown in Fig. 2, during the scans of differential scanning calorimetry (DSC), a very sharp exothermic peak was exhibited in a nitrogen atmosphere while a much broader peak was obtained in an oxygen atmosphere. Also, in the presence of oxygen, the peak temperature and the heat of reaction were increased by about 27°C and 1100 cal/g, respectively. However, the effect of oxygen on the thermogram of the PAN copolymer with methylacrylate and itaconic acid (PAN-C) was not so significant compared with that of the homopolymer. As shown in Fig. 2 and Table 2, the peak temperature and shape remained practically unaffected by the presence of oxygen. However, the heat of reaction in oxygen was higher than that in nitrogen by about 280 cal/g. The onset temperatures of the reaction of PAN-C were lower than those of PAN-H.

Figure 3 shows how the characteristics of DSC thermograms of PAN-H and PAN-C are affected by the incorporation of DPPH, a high-temperature radical scavenger, with the polymers. In nitrogen, the exothermic peak of PAN-H shifted to higher temper-

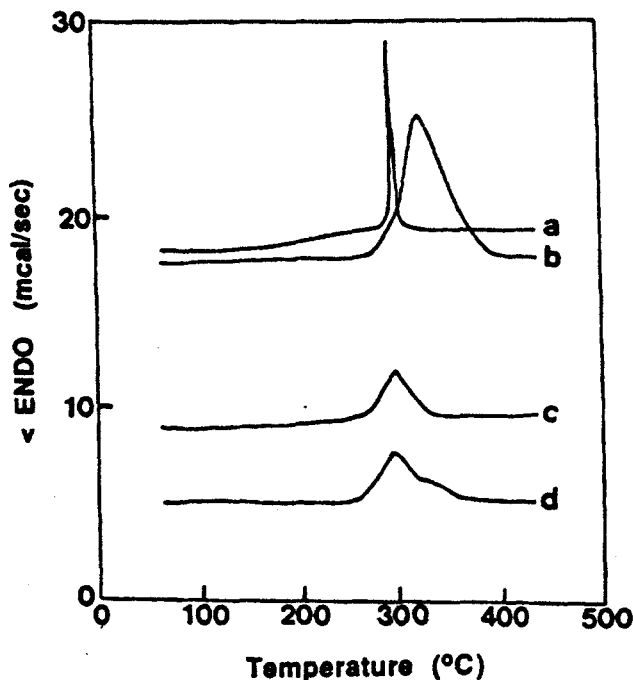


Fig. 2. DSC thermograms of PAN precursors; a) PAN-H in N_2 , b) PAN-H in air, c) PAN-C in N_2 , d) PAN-C in air (heating rate: $10^\circ\text{C}/\text{min}$).

Table 2. Reaction Peak Temperature (T_p) and Heat of Reaction (ΔH) on Thermal Treatment of PAN Precursors.

	PAN-H		PAN-C	
	In N_2	In Air	In N_2	In Air
T_p ($^\circ\text{C}$)	297.2	324.0	298.0	296.0
ΔH (cal/g)	115	1,225	145	425

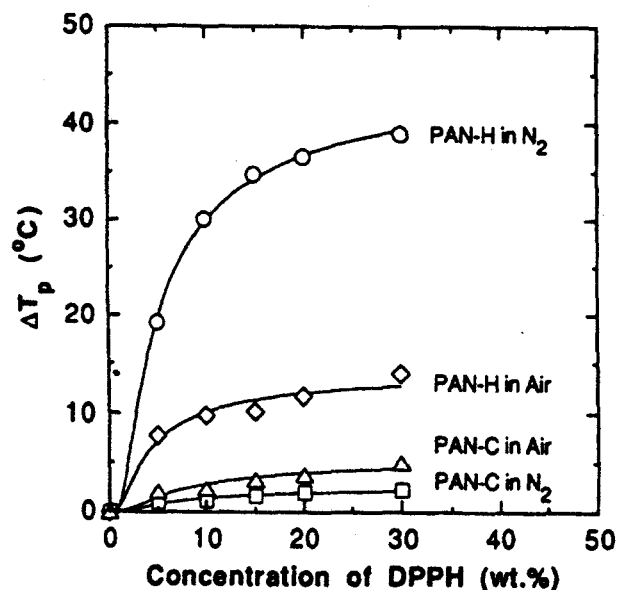


Fig. 3. Concentration effect of DPPH on the reaction peak temperature of PAN precursors in air and N_2 (heating rate: $10^\circ\text{C}/\text{min}$).

atures with increasing DPPH concentration. The maximum shift was 40°C at 30 wt% DPPH. In the presence of oxygen, the peak also shifted to higher temperatures with increasing DPPH concentration. However, the maximum shift was only 15°C . For the copolymer having acidic comonomers, the amount of the shift measured at various DPPH concentrations was below 5°C regardless of the atmospheric conditions. The peak shift in nitrogen, however, was slightly higher than that in oxygen. The rate of the shift increases rapidly at lower DPPH concentrations for PAN-H but slows down as the DPPH concentration is further increased. The effect of DPPH on the heat of reaction is shown in Fig. 4. As the DPPH concentration increased, the heat of reaction for PAN-H decreased in air while it remained almost constant for PAN-H in nitrogen or for PAN-C in any atmosphere.

The activation energies of the exothermic reactions estimated by the dynamic DSC method are given in Table 3. The energies were calculated from the slopes of the plots of $\ln \phi$ against $1/T_p$, as shown in Figs. 5 and 6. The activation energy for the homopolymer is larger than that for the copolymer, and the energy in air is also larger than that in nitrogen. The changes of the activation energy of PAN-H with DPPH concentration are shown in Fig. 7. As shown in the Figure, the activation energy increased linearly with increasing DPPH concentration. All the activation energies ob-

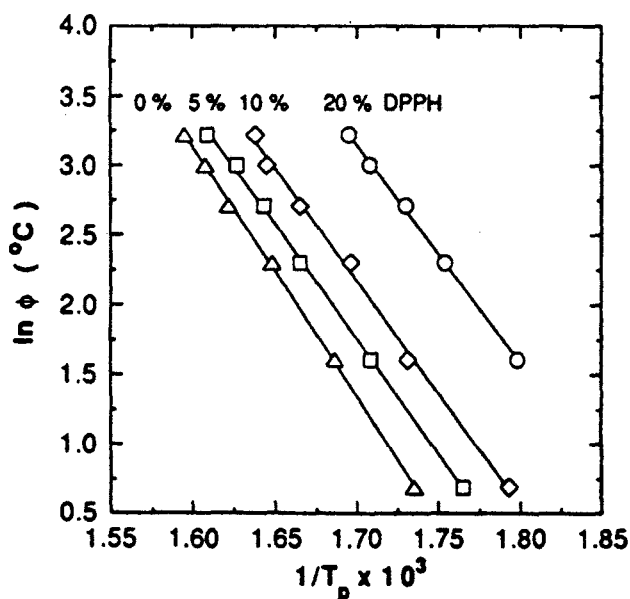


Fig. 4. Concentration effect of DPPH on the heat of reaction of PAN precursors in air and N_2 (heating rate: $10^\circ\text{C}/\text{min}$).

Table 3. Kinetic Data for the Cyclization Reactions of PAN Precursors.

	In N_2		In air	
	E (kcal/mol)	$K_0 \times 10^{-9}$ (s^{-1})	E (kcal/mol)	$K_0 \times 10^{-9}$ (s^{-1})
PAN-H	29.2	50–60	31.0	80–90
PAN-C	26.8	8–9	27.9	20–30

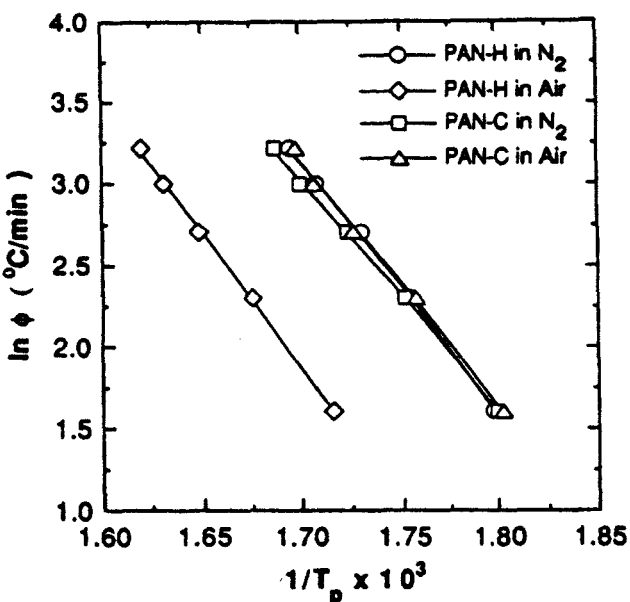


Fig. 5. Evaluation of the activation energies of PAN precursors using the heating rate dependence of reaction peak temperatures (Eq 2).

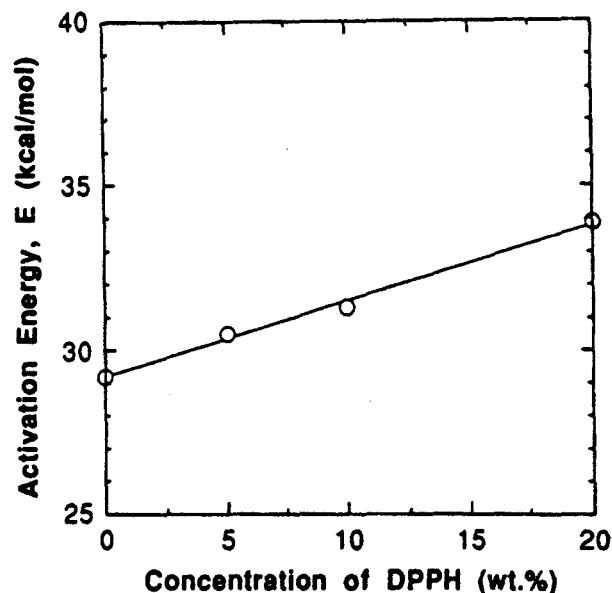


Fig. 7. Concentration effect of DPPH on the activation energy of PAN-H in N₂.

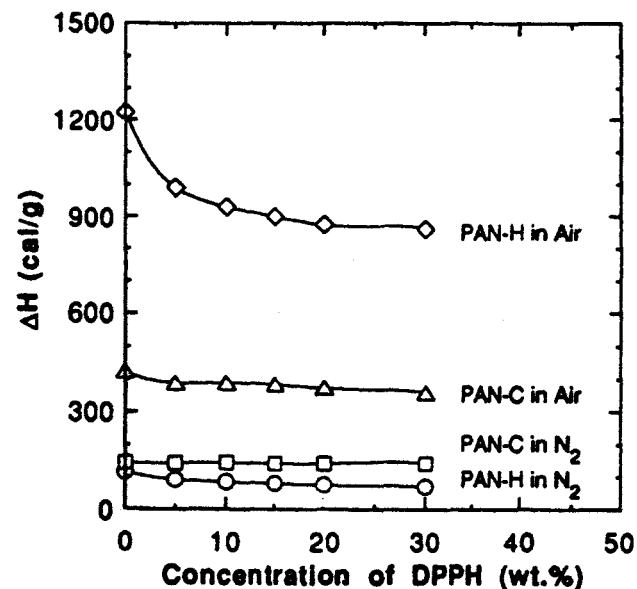


Fig. 6. Effect of heating rate on the reaction peak temperature of PAN-H in N₂ with various DPPH concentrations.

tained in the study were very close to the reported values (8).

DISCUSSION

During the heat treatment of PAN, three principal reactions take place, namely dehydrogenation, cyclization, and oxidative attack and take-up of oxygen. DSC thermograms of PAN, as shown in Fig. 2, exhibited exothermic peaks resulting from the combination of these reactions, which are exothermic in nature. PAN-H exhibited a sharp exothermic peak

in a nitrogen atmosphere, which indicates the instantaneous cyclization reaction. The fast reaction of PAN-H in nitrogen may be due to the easy formation of free radicals on the nitrile groups and subsequent recombinations between the radicals inter- or intramolecularly. As shown in Figs. 3 and 7, the peak temperature and the activation energy for the exothermic reaction increased with an increase of DPPH concentration. The effects of DPPH suggest the participation of free radicals in the cyclization and crosslinking reaction of the homopolymer. The increase of the peak temperature and the activation energy in the presence of DPPH is due to the inhibition effect of the chemical, which has a strong radical acceptability at high temperature. As shown in Fig. 3, the rate of shift increases rapidly at lower DPPH concentrations, but the rate slows down as the DPPH concentration is further increased. The concentration effect of DPPH on the decrease of the rate of peak-shift might be due to the relatively larger amount of radicals produced at higher reaction temperatures, which was also increased with increasing DPPH concentration. Changes in the heat of reactions with DPPH concentration show the same trend.

In the manufacture of carbon fibers from PAN, a stabilization process, i.e., the heat treatment of PAN fibers in the presence of oxygen at relatively low temperatures, is very important to get carbon fibers with high yield and performance. However, the reaction mechanisms and the final structure of the stabilized fiber are not clearly understood yet. The DSC thermograms of PAN-H in the presence of oxygen exhibited a quite different behavior compared with those in nitrogen. As shown in Fig. 2, a broad exothermic peak was obtained in the presence of oxygen and the peak temperature shifted to a higher

temperature by about 27°C. At the same time, the total heat of reaction in air increased by about ten times compared with that in nitrogen. The broadening of the exothermic peaks and the higher heat of reaction is probably due to the oxygen uptake, oxidative dehydrogenation, formation and decomposition of peroxides, and a higher cyclization yield owing to the extra new radicals generated by decomposition of the peroxides. The shifting of peak temperatures is attributable to the formation of stable peroxides during the early stage of the reaction. In the presence of oxygen, the uptake of oxygen first occurs on the tertiary hydrogen sites of PAN-H prior to the free radical formation on the nitrile group. When the temperature reaches the critical point for the radical formation, the free radicals are generated but immediately recombined with oxygen molecules to become rather stable peroxides. The oxygen works as an inhibitor at that point and retards the cyclization reaction. However, the peroxides start to decompose abruptly on successive heating, and new free radicals are generated abundantly to initiate the cyclization of nitrile groups (23). As shown in Table 3, the higher activation energy in the presence of oxygen also indicates the retardation effect of the stable peroxides. The higher activation energy and the shifting and broadening of the peaks in the presence of oxygen support the hypothesis that the oxidative dehydrogenation and the formation of peroxides have occurred prior to cyclization (18). When the radical scavenger, DPPH, was added, the DSC peaks were also shifted to higher temperatures, but the maximum shift was only 15°C, in contrast to 40°C in nitrogen. The decreased effectiveness of DPPH in the presence of oxygen may be due to a larger number of free radicals created by the decomposition of peroxides. This result also suggests that oxygen strongly participates in the cyclization of the nitrile groups for the homopolymer.

Even in a nitrogen atmosphere, as shown in Fig. 2, PAN-C exhibited a much broader peak with lower onset temperature than PAN-H. It has been suggested that the pendant carboxylic acid groups in PAN-C initiated the cyclization through ion transfer, as shown in Fig. 1 (10). The lower onset temperature and the smaller activation energy of PAN-C than those of PAN-H indirectly confirm the ionic mechanism hypothesis since the initiation through ion transfer is easier than the formation of free radicals or peroxides. The broader peak of PAN-C is due to the fact that the propagation through the ionic mechanism is slower than that through the free radical mechanism since the former reaction should proceed by the diffusion of ionic species. The hypothesis of an ionic mechanism of PAN-C can be also confirmed by the fact that there is no significant difference in the DSC thermograms measured either in nitrogen or in air. The decreased effectiveness of DPPH as a radical scavenger for PAN-C suggests that the free radicals hardly participate in the initiation reaction of the

nitrile groups. However, the slightly higher peak temperature in oxygen than in nitrogen implies that some radicals formed by the decomposition of peroxides may retard somewhat the reaction also in the ionic mechanism. The insignificant difference in the DSC thermograms scanned either in nitrogen or in air indirectly suggests that oxidative attack and dehydrogenation take place simultaneously with the cyclization reaction (8, 18, 24, 25).

CONCLUDING REMARKS

For the PAN homopolymer, the cyclization reaction of the nitrile groups was fairly retarded and the heat of reaction was reduced by the incorporation of DPPH, a strong high-temperature radical scavenger. For the copolymer, however, both the reaction peak temperature and the heat of reaction were hardly affected by DPPH. The effects of DPPH imply that the reaction of the nitrile groups proceeds by free radicals for the homopolymer while by ions for the copolymer. For the homopolymer, the stronger effects of the DPPH in nitrogen than in air is due to large number of free radicals created by the decomposition of previously formed peroxides. This result also indicates that oxygen participates in the initiation of the cyclization reaction for the homopolymer. On the contrary, the small difference observed in both atmospheres for the copolymer indicates the ionic initiation occurred prior to the oxidative attack.

REFERENCES

1. N. Grassie and R. McGuchan, *Eur. Poly. J.*, **8**, 243 (1972).
2. N. Grassie and R. McGuchan, *Eur. Polym. J.*, **8**, 257 (1972).
3. N. Grassie and R. McGuchan, *Eur. Polym. J.*, **8**, 865 (1972).
4. N. Grassie and R. McGuchan, *Eur. Polym. J.*, **9**, 113 (1973).
5. N. Grassie and R. McGuchan, *Eur. Polym. J.*, **7**, 1091 (1971).
6. J. W. Johnson, W. Potter, P. G. Rose, and G. Scott, *Br. Polym. J.*, **4**, 527 (1972).
7. O. P. Bahl and L. M. Manocha, *Carbon*, **13**, 297 (1975).
8. E. Fitzer and D. J. Huller, *Carbon*, **13**, 63 (1975).
9. V. Raskovic and S. Marinkorc, *Carbon*, **13**, 535 (1975).
10. N. Grassie and R. McGuchan, *Eur. Polym. J.*, **7**, 1503 (1971).
11. N. Grassie and I. C. McNeil, *J. Polym. Sci.*, **27**, 207 (1958).
12. N. Grassie and J. N. Hay, *J. Polym. Sci.*, **56**, 189 (1962).
13. W. Fester, *J. Polym. Sci.*, **C16**, 755 (1967).
14. E. M. La Combe, *J. Polym. Sci.*, **24**, 2637 (1967).
15. N. Grassie and R. McGuchan, *Eur. Polym. J.*, **6**, 1277 (1970).
16. L. H. Peebles, *J. Polym. Sci.*, **A15**, 2637 (1967).
17. I. Noh and H. Yu, *J. Polym. Sci.*, **B4**, 721 (1966).
18. L. M. Manocha and O. P. Bahl, *Fibre Sci. Technol.*, **13**, 199 (1980).
19. R. B. Mathur, D. Gupta, O. P. Bahl, and T. L. Dhami, *Fibre Sci. Technol.*, **20**, 227 (1984).
20. T. Ko, H. Ting, and C. Lin, *J. Appl. Polym. Sci.*, **35**, 631 (1988).

21. H. Wang, 19th Inter. SAMPE Tech. Conference, p. 13 (1987).
22. A. L. Endrey, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **20**, 2105 (1982).
23. J. Brandrup and L. H. Peebles, *Macromolecules*, **1**, 59 (1968).
24. J. Brandrup and L. H. Peebles, *Macromolecules*, **1**, 64 (1968).
25. H. Balard and J. Heybeck, *Eur. Polym. J.*, **14**, 225 (1978).
26. E. A. Turi, *Thermal Characterization of Polymeric Materials*, p. 540, Academic Press, New York (1981).
27. H. E. Kissinger, *Anal. Chem.*, **29**, 1702 (1957).

Reaction Mechanism Of Melamine Resins

Werner J. Blank
American Cyanamid Company*

structure of melamine resins has a significant effect on the mechanism of catalysis. The analysis of the volatile reaction products of amino resins was used as a method to determine the reactions occurring during the crosslinking process. With fully alkylated melamine formaldehyde resins, specific acid catalysis was found to be the dominant crosslinking mechanism. With partially alkylated resins, demethylation and subsequent catalysis by general acid catalysis mechanism was found to be the dominant crosslinking mechanism. In each case methoxy methyl groups and not methylol groups were found to be the reactive site.

INTRODUCTION

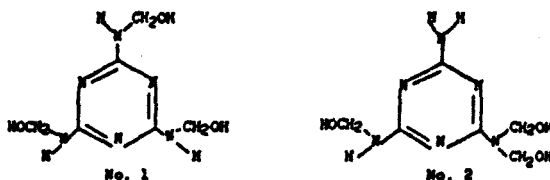
Commercially available alkylated amino-formaldehyde resins, such as used in coatings, are complex mixtures of monomers, dimers, and higher oligomers. Besides the different molecular weight distribution, these resins also vary in molar amounts of formaldehyde and alcohol combined. All these characteristics are important when an amino resin is prepared by a commercial process.

The performance of these amino resins in actual application is, therefore, dependent on a rather complex set of structural characteristics which, in the past, were inaccessible to analytical probing. Furthermore, a better understanding of the crosslinking mechanism was difficult by the presence of catalyst from the manufacture of these resins. The assumption that partially alkylated amino-formaldehyde resins are faster curing than fully alkylated resins, because of the higher reactivity of methylol groups compared to the methoxy methyl groups, has been found erroneous. Also, the general belief that strong "acid" conditions are needed for good cure has been found wrong. Some of the conclusions of this work have been expressed in previous work,¹ although in this author's

opinion, no comprehensive understanding of the reactions involved emerged from that study.

COMPOSITION OF MELAMINE-FORMALDEHYDE RESINS

Instead of doing this work with model compounds which are extremely difficult to synthesize, it was decided to use commercially available resins whose structure was well defined by analysis. In reacting melamine with formaldehyde, random substitution of the $-NH_2$ groups is observed. Analysis of trimethylol-melamine by NMR technique² indicates that mainly the symmetric compound (No. 1) is formed and only small amounts of an asymmetric compound (No. 2):



We, therefore, can conclude that, in a highly monomeric melamine-formaldehyde resin with a melamine-formaldehyde ratio of > 3 , most of the unreacted hydrogen on the nitrogen are randomly distributed and either next to a methylol or alkoxy methyl group. Therefore, such a resin will have either $-N(CH_2OR)_2$ or $-N(CH_2OH)_2$ functional sites. The amount

of these reactive sites should be equivalent to the $-NH$ content.

There is one exception: If the $-NH$ group is located next to a bridge in a polymeric unit of the melamine-formaldehyde resin ($-N(CH_2- \text{bridge} - N)-$).

Theoretically at least, the bridge unit could also be a methylene ether group. No analytical tools are available at the present time to prove or disprove the presence of such a unit, but other considerations to be

*Research Laboratory, Industrial Chemicals Div., 1937 W. Main St., Stamford, Conn. 06904
Presented at the Water-Borne and Higher Solids Coatings Symposium, Feb. 12-14, 1979 in Los Angeles, Ca.

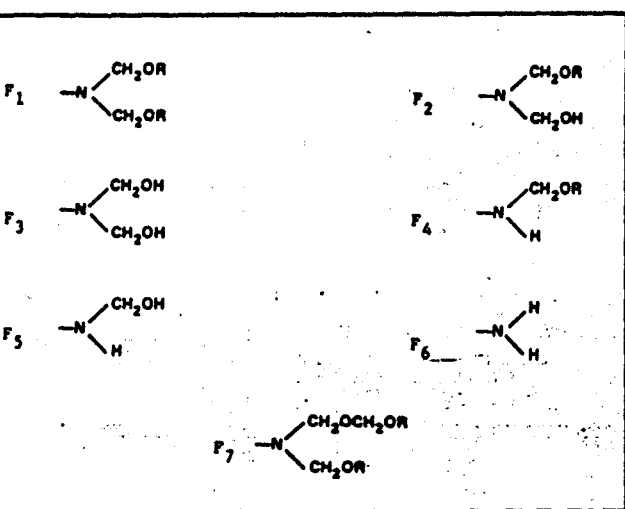


Figure 1—Functional groups in melamine resin

discussed later virtually exclude methylene ether and N groups in the same resin. The variety of different possible functional sites on a melamine resin is shown in Figure 1.

Commercial melamine-formaldehyde resins do not contain only one type of functional group, but a combination. The performance characteristics are, therefore, a function of the ratio of these functional groups in the amino resin. In a given amino resin, this probable distribution of functional groups is influenced by the process used to make the resin.

Technically, it is reasonably easy to prepare a monomeric hexakis(alkoxymethyl)melamine with only alkoxymethyl functional sites F_1 ; but it is not technically possible to prepare products with only F_2 , F_3 , or F_4 (Figure 1) functionality. Products made by commercial processes contain a combination of these functional sites. Certain combinations are more frequent in an amino resin; others are, for practical purposes, non-existent. For example, a partially alkylated amino resin could contain F_1 , F_3 , and F_4 functionality, but no F_2 , F_5 , F_6 , or F_7 . In a highly alkylated commercial resin, F_1 , F_7 , and small levels of F_2 are normally present.

All commercial melamine-formaldehyde resins do contain variable levels of higher polymeric materials. Possible combinations of bridging units are shown in Figure 2. Again, as in the case of functional groups, the probability for the existence of a certain bridging unit varies in different resin types. Methylene bridges (B_1) are, for all practical purposes, non-reactive. Methylene ether groups (B_7 - B_{12}) should undergo the normal reaction of an ether group. Present analytical techniques cannot distinguish between bridging ether types (B_7 - B_{12}) and polyether side chains (Figure 1). Only circumstantial evidence can indicate the presence of either bridge ether or side chain polyether types. From an application standpoint, it is not very important to be able to distinguish between either type. Only the presence or amount thereof is of significance.

For this study, three different types of methylated melamine-formaldehyde resins and one butylated resin were selected. The structure of the methylated resins was clearly established by analysis. More questions remain to be resolved in the case of the butylated resin. Table 1 shows the analysis of these amino resins. The analysis was performed by conventional wet techniques. The alkoxy content was determined by NMR.

Amino resin 1 is a commercial version of a highly methylated melamine-formaldehyde resin. The combined molar ratio of melamine-formaldehyde-methanol ($MF_{6.1}Me_{3.2}$) is shown in the first line of the table. The combined amount of 6.1 moles of formaldehyde per melamine is not an error in the analysis, but an indication that polyether side chains and methylene ether bridging units are present in the resin. Methanol is combined in form of methoxymethyl groups ($>N-CH_2OCH_3$).

The subsequent number indicates the molar amount of methylol groups per triazine (0.3). The expression of $HCHO_7$ measures the amount of free-formaldehyde in moles of $HCHO$ /triazine (0.075). The amount of $-CH_2OCH_2-$ bridging units and polyether side chains per triazine is shown in the next line (0.5). This number is an approximation not obtained by analysis, but by calculation³ from molar ratios and degree of polymerization ($\overline{DP}$) information. All analytical errors can be magnified in this calculated "polyether" number; but as long as no reliable analytical tools are available to determine this amount of polyether groups, the calculated number offers important clues about the structure

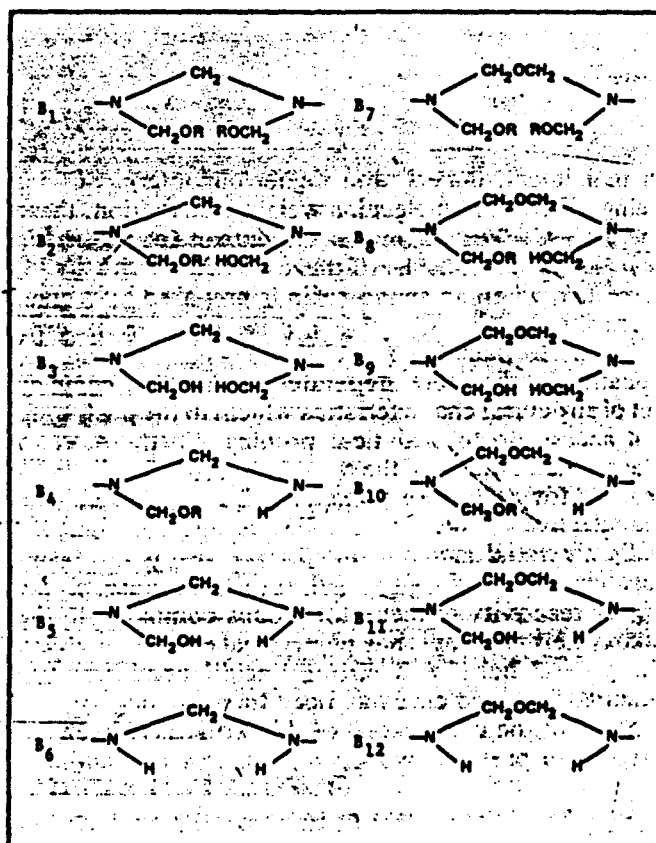


Figure 2—Functional groups in melamine resin bridges

the resin. The degree of polymerization $\overline{DP}$ was calculated from gel phase analysis of the resin. Gel phase gives a good separation of monomer, dimer, and trimer, but fails to give a good separation of higher oligomers. The distribution of higher oligomers can, therefore, be calculated from the ratio of monomer, dimer, and trimer, assuming a natural distribution of the oligomers. This procedure, although subject to some error, is sufficiently accurate for products high in monomer content, but is not acceptable for highly polymeric products.

Amino resin 2 was a typical commercial partially ethylated melamine-formaldehyde resin.

Amino resin 3 was a higher methylated resin with high NH content. The -NH content was determined by MR.

NH content < 1 per triazine can also be determined by potentiometric titration. Amino resin 1, as determined by titration, has virtually no NH groups and amino resin 2 has a small amount. Amino resin 1 is sold as 99+% solids. Amino resins 2 and 3 are sold as 80% solids solution in n-butanol.

Amino resin 4 was a conventional butylated melamine-formaldehyde resin, and it was used for comparative purposes. The analysis methods used for the methylated resins were not sufficiently reliable for this resin, therefore, only molar ratio ($MF_2Bu_{2.8}$) and PC analysis are reported.

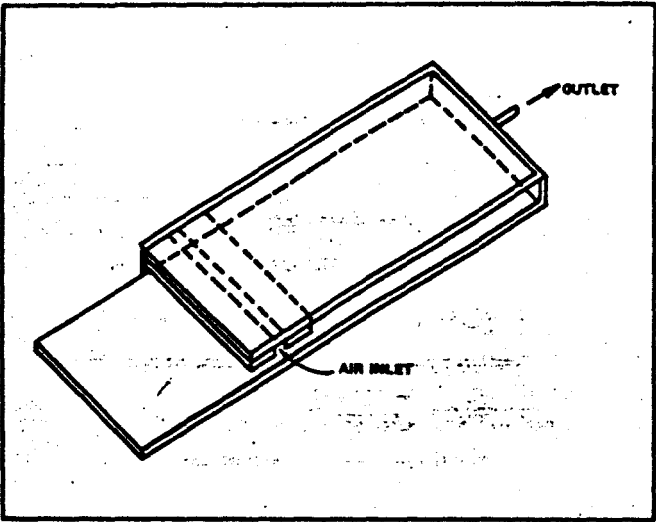


Figure 3—Flow cell design

As a backbone polymer for this study, a 100% solids polyether polyol was selected. This resin, a reaction product of bisphenol A with 6.5 moles of ethylene oxide, has only primary hydroxyl groups and a very narrow molecular weight distribution. Therefore, it was very well suited as a model compound.

CHARACTERISTICS OF DIOL

Molecular Weight506
Viscosity, Brookfield, 25°C, pascals2.85
MEQ (OH/g)3.95

This polymer has no residual acidity, therefore, an acid catalyst had to be used with all coatings formulations. The acid catalyst used in all experiments, if not otherwise stated, was dodecylbenzene sulfonic acid.

Table 1—Composition

AMINO RESIN 1	$MF_{6.1}Me_{0.2}$	
	-NCH ₂ OH	0.3
	HCHO _p	0.075
	-CH ₂ OCH ₂ -	0.5
	$\overline{DP}$	1.00
AMINO RESIN 2	$MF_{5.5}Me_{0.5}$	
	-NCH ₂ OH	1.0
	HCHO _p	0.10
	-CH ₂ OCH ₂ -	0.4
	-CH ₂ -	0.2
AMINO RESIN 3	$MF_{4.6}Me_{0.4}$	
	-NCH ₂ OH	0.57
	HCHO _p	0.07
	-CH ₂ -	0.52
	-NH	1.40
AMINO RESIN 4	$MF_5Bu_{2.8}$	
	GPC, MONOMER	10.5
	DIMER	11.9
	POLYMER	71.5

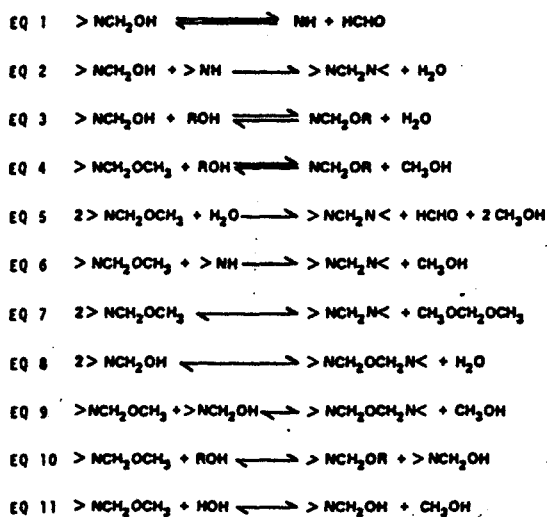
TEST CONDITIONS

Because of the difficulties in analyzing the composition of crosslinked films, it was decided to collect the reaction volatiles. From these volatiles, one can conclude possible reactions and mechanisms of reaction. For this purpose, coated panels were cured in a flow cell and all reaction volatiles were collected and absorbed in dry n-propanol and analyzed by gas chromatography.

The flow cell (Figure 3) was constructed of 5 mm window glass and cemented with a silicone rubber adhesive. The dimensions of the curing chamber are 105 × 100 × 5 mm.

Preheated air enters the mixing chamber at a flow rate of 300 ml/min. The air is withdrawn from the main chamber at a lower rate of 100 ml/min. A coated and predried panel is inserted into the flow cell. The chamber does not have to be closed air tight. Reaction volatiles are drawn from this chamber into the absorption liquid. The panels were either inserted into the flow cell at the baking temperature or at a lower temperature, and the temperature was raised to the baking temperature within 5-7 min. The heat-up rate of a panel in the flow cell and a panel in a forced air oven was about the same and required about 5 min to be within 5°C of the baking temperature.

Table 2—Reaction Volatiles



For these experiments, either molecular sieve dried (dry) air or air saturated at room temperature with moisture was used (wet).

The test panels used were 100 × 300 mm aluminum panels. These panels were dried and stored in a desiccator before use. Drawdowns were prepared in the open air, weighed immediately, and stored in the desiccator before use. When a solvent containing formulation was tested, the panels were dried at 45°C for 45 min in a forced air oven after drawdown. They were then weighed and stored in the desiccator. Even with these precautions, it was not possible to completely exclude moisture from the reaction chamber. Even the very short handling in the air was sufficient for small amounts of water to be absorbed in the coating. Therefore, analysis for water as a reaction product was abandoned. Accurate measurements of the amount of water

Table 3—Volatiles, Amino Resin 1

AMINO RESIN 1			
Composition: $\frac{\text{MF}_{0.1}}{\text{DP}} \frac{\text{Me}_{0.2}}{1.00} : \text{NCH}_2\text{OH}_{0.3} \cdot \text{HCHO}_F 0.075 \cdot -\text{CH}_2\text{OCH}_2-_{0.51}$			
Baking Conditions: 20 Minutes @ 150°C. (302°F.)			
Film Thickness, μm : 25			
Catalyst, %: 0.84			
POLYOL/AMINO RESIN 1	75/25	62.5/37.5	50/50
OH/TRIAZINE	4.48/1	2.48/1	1.48/1
MOL. VOLATILES/TRIAZINE:			
HCHO	0.2	0.52	0.33
MeOH	5.0	3.07	2.4
METHYLAL	--	--	0.06
H ₂ O	1.02	0.72	0.5

Table 4—Volatiles, Dry-Wet—Amino Resin 1

Composition: $\frac{\text{MF}_{0.1}}{\text{DP}} \frac{\text{Me}_{0.2}}{1.00} : \text{NCH}_2\text{OH}_{0.3} \cdot \text{HCHO}_F 0.075 \cdot -\text{CH}_2\text{OCH}_2-_{0.51}$		
Baking Conditions: 20 min. 100 $\longrightarrow$ 150°C (212 $\longrightarrow$ 302°F)		
Film Thickness, μm : 25		
Catalyst, %: 0.84		
Polyol/Amino Resin 1: 62.5/37.5		
OH/Triazine: 2.48/1		
AIR FLOW	DRY	WET
MOL. VOLATILES/TRIAZINE		
HCHO	0.35	0.33
MeOH	2.84	2.5

volatilized would have been of interest, but the required effort was not justified by the results expected from this work. Therefore, the efforts were mainly aimed at analyzing for formaldehyde, alcohol, and other volatile reaction products.

REACTION VOLATILES

Wohnsiedler⁴ has shown in his work on an alkyd melamine resin system that a variety of reactions can take place. Possible reaction schemes are shown in Table 2. He did not mention the influence of water on the self-condensation reaction (EQ₄) and he did not consider demethylolation (EQ₅) as major reaction steps required for crosslinking of melamine resins.

In Table 3, the reaction volatiles of amino resin 1 with the polyol were studied at different ratios of polyol to amino resin, 75/25, 62.5/37.5, and 50/50 at a baking schedule of 20 min at 150°C. The reaction was catalyzed with 0.84% of dodecylbenzene sulfonic acid based on the total binder. The 100% solids resin blend was low enough in viscosity to be applied by drawdown without any dilution. Immediately after drawdown, the coating weight was determined. The dry film thickness of the coating was 25 μm .

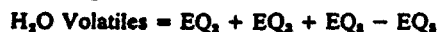
Assuming only reaction between the methoxy and the hydroxyl groups of the polymer (Table 2, EQ₄), the molar amount of methanol should be equivalent to the molar amount of hydroxyl groups in the polymer. Any excess of methanol has to come from self-condensation or hydrolysis of the melamine resin (Table 2, EQ_{5,11}).

IR analysis of the cured film did not show any evidence of increased HN< levels, therefore, self-condensation of melamine according to EQ₅ must be taking place. The level of formaldehyde found in the reaction volatiles also indicates a demethylolation reaction. The resulting -NH groups, from the demethylolation reaction, react either with some remaining methylol or methoxy groups. There is obviously no way to account for the amount of water collected in the trap. All reaction water has to be derived from the reaction of methylol groups (Table 2, EQ_{2,3,9}). Assuming that some

Table 5—Volatiles, Temperature—Amino Resin 1

Composition: $\text{MF}_{6.1} \text{Ma}_{3.2} : \text{NCH}_2\text{OH}_{9.3} \cdot \text{HCHO}_F 6.976 \cdot -\text{CH}_2\text{OCH}_2-_{9.51}$				
DP 1.66				
Film Thickness, μm :	25			
Catalyst, %:	0.84			
Polyol/Amino Resin 1:	62.5/37.5			
OH/Triazine:	2.49/1			
BAKING TEMPERATURE 20 MIN., °C	125	150	175	200
MOL. VOLATILES/TRIAZINE				
HCHO	0.36	0.5	0.65	0.8
MeOH	2.5	3.1	3.5	4.3

of the water hydrolyzes the melamine resin, we arrive at the following equation for the reaction water:



The larger amount of water formed in the collector, therefore, has to come from water absorption of the uncured film and the panel. Therefore, in subsequent work, the amount of water collected was measured, but not reported.

Raising the level of amino resin 1 from 25% to 37.5% or a ratio of hydroxyl/triazine of 2.49/1 again produces higher than calculated levels of MeOH. At the 50/50 ratio of polyol/melamine resin, some traces of methylal were formed in the reaction mixture. This was the only occasion where the formation of methylal was ever observed. The overall reaction responsible for formation of methylal is shown in Table 2, EQ₇. Again, significantly higher levels of methanol volatiles compared to the theoretical level were observed. J. N. Koral and coworkers⁸ found in their work formation of methylal as self condensation product of hexa(methoxymethyl) melamine and concluded that methylal is the only reaction product of self condensation. Their experiments were done under dry nitrogen.

The fact that methanol is the reaction product of the self-condensation reaction and not methylal led to the concept that not only water in the film but possibly the humidity of the air could have an influence on hydrolysis and self-condensation reaction of a fully alkyated melamine resin.

Therefore, air was saturated at room temperature with moisture and introduced into the flow cell. This air will be identified in the experiments as "wet". Calculations show that at 150°C the relative humidity of such wet air is about 1%.

The experiments in Table 3 at the 62.5/37.5 polyol/melamine level were repeated with slight modifications. Panels were inserted into the oven at 100°C and heated within 8 min to 150°C. This slower heatup rate gave more reproducible results. The tests were further run with dried and wet air. The results are shown in Table 4. Surprisingly, a significant increase in HCHO (0.8 moles) and methanol (3.5 moles) volatiles was found, which shows that diffusion of moisture in the air into the

Table 6—Volatiles, Catalyst Level—Amino Resin 1

Composition: $\text{MF}_{6.1} \text{Ma}_{3.2} : \text{NCH}_2\text{OH}_{9.3} \cdot \text{HCHO}_F 6.976 \cdot -\text{CH}_2\text{OCH}_2-_{9.5}$				
Film Thickness, μm : 25				
Polyol/Amino Resin 1 62.5/37.5				
OH/Triazine: 2.49/1				
Baking temperature, 20 min., °C 100 (212°F)				
DRY (WET)				
CATALYST, %	0.86	1.75	2.625	3.5
MOL. VOLATILES/TRIAZINE				
HCHO	0.35 (1.19)	0.38 (0.46)	0.34 (0.39)	0.36 (0.54)
MeOH	2.44 (3.0)	2.5 (3.43)	2.36 (3.43)	2.50 (3.4)

film can have a substantial impact on hydrolysis, demethylation, and self-condensation reactions.

In the presence of a sufficient excess of methoxymethyl groups, these groups will be hydrolyzed on extensive overbake; after loss of most of the methanol, hydrolysis of the melamine/polymer backbone linkages could take place. Indeed some evidence for this has been found in some coil coatings which can lose solvent resistance on overbake. Under most normal baking conditions, sufficient moisture is in the air to cause self-condensation of a hexa(alkoxymethyl) melamine resin. The release of formaldehyde from this reaction cannot be eliminated. Therefore, a reduction in residual methylol content of a hexa(methoxymethyl)melamine resin to reduce loss of HCHO by demethylation during cure is, under normal humid conditions, not sufficient.

In Table 5, the volatile loss at increased baking temperatures is shown. Indeed as expected, raising the temperature from 125° to 200°C increases the level of self-condensation reaction and about doubles the loss of HCHO.

Table 6 gives the volatiles as a function of catalyst level at dry and wet conditions. At 100°C cure temperature in a dry atmosphere, amino resin 1 does not self-condense even in the presence of large levels of acid

Table 7—Volatiles, Catalyst Level—Amino Resin 1

Composition: $\frac{\text{MF}_{6.1}}{\text{DP}} \text{Ma}_{3.2} : \text{NCH}_2\text{OH}_{9.3} \cdot \text{HCHO}_F 6.976 \cdot -\text{CH}_2\text{OCH}_2-_{9.51}$				
DP 1.66				
Film Thickness, μm :	25			
Polyol/Amino Resin 1:	62.5/37.5			
OH/Triazine:	2.49/1			
Baking Temperature, 20 min., °C:	120 (248°F)			
DRY (WET)				
CATALYST, %	0.86	1.75	2.625	3.5
MOL. VOLATILES/TRIAZINE				
HCHO	0.4 (5.4)	0.46 (5.6)	0.48 (6.7)	0.5 (6.84)
MeOH	2.56 (3.64)	2.86 (3.93)	2.77 (3.76)	2.93 (3.92)

Table 8—Volatiles, Dry-Wet—Amino Resin 2

Composition:	$\text{MF}_{9.8} \text{Me}_{2.8} : \text{NCH}_2\text{OH}_1 : \text{HCHO}_{0.189} : \text{CH}_2\text{OCH}_2_{0.4}$	
DP	2.5	
Film Thickness, μm :	28	
Polyol/Amino Resin 2:	56.5/43.5	
OH/Triazine:	1.74/1	
Catalyst, %:	0.388	
Baking Conditions, 20 min., °C:	100 $\rightarrow$ 125°C (212 $\rightarrow$ 302°F)	
	DRY	WET
MOL. VOLATILES/TRIAZINE		
HCHO	0.85	0.96
MeOH	1.71	1.97

catalyst. Increased moisture in the air again significantly increases self-condensation. At a catalyst level higher than 1.75%, no further increase in self-condensation is found up to a level of 3.5%.

These data show that higher temperature and higher humidity in the air are mainly responsible for the self-condensation reaction of a fully alkylated melamine resin, but that increased acid catalyst levels are not. Therefore, decrease in performance of highly catalyzed coatings is probably not caused by a different extent of self-condensation reaction of the melamine resin, but rather by interaction of the acid catalyst with the substrate interface or by a change in migration rate of ion and water through the film.

Increasing the baking temperature from 100° to 120°C (Table 7) brings the expected increase in methanol and formaldehyde evolution, but otherwise, no change in the already observed pattern occurs.

In another set of experiments, the partially methylated melamine-formaldehyde resin, amino resin 2, was selected as a crosslinker (Table 8). This crosslinking agent has methylol and methoxy groups as potential functional sites. The films were predried for 45 min. at 15°C to remove the n-butanol solvent after drawdown. Using a 0.38% catalyst level and a baking schedule of 20 min at 125°C, 0.85 mole of HCHO is released during

cure. This amount of HCHO is partially derived from free-formaldehyde (0.189) and partially from a demethylation reaction (0.66). This would indicate that, under the reaction conditions described, demethylation and formation of $-\text{NHCH}_2\text{OCH}_3$ groups (Figure 1, F₂) is a major reaction step. The molar amounts of methanol evolved are about equivalent to the moles of hydroxyl groups in the polyol used. This would indicate that methoxymethyl groups are the reactive site. Higher humidity also increases the HCHO and methanol volatiles. The difference between dry and wet conditions is smaller than for amino resin 1, although the absolute level of HCHO volatilized is higher. Therefore, demethylation is a major reaction step in the cure of a partially alkylated resin.

The rather high formaldehyde content in the volatiles of methylated melamine-formaldehyde resins is of concern, so a conventional solvent soluble butylated melamine-formaldehyde resin was used for comparison. This resin is typical of the majority of melamine resins used in coatings.

Amino resin 4, as shown in Table 1, is a polymeric resin. Approximate methylol content is 5-7% weight. This resin is supplied as a 75% solution in n-butanol. Most butylated resins are catalyzed with carboxylic acid. Therefore, 2% maleic acid was used as a catalyst.

Table 9 shows the volatile composition. The amount of formaldehyde released during cure is greater than that of the methylated resins tested. The n-butanol released is also of the same order as the hydroxyl groups in the blend. Increased humidity raises the formaldehyde to a very high level. There is some discrepancy in the amount of n-butanol released under wet conditions which remains to be resolved.

The reaction volatiles for all partially alkylated melamine-formaldehyde resins indicate that demethylation is a major reaction step (Table 2, EQ₁).

Therefore, if it is not the methylol but the $-\text{N}(\text{CH}_2\text{OR})_2$ group which is the reaction site, significant reduction in formaldehyde could be achieved by preparing such a resin.

Amino resin 3, which is a higher alkylated, high NH resin, fits the description for such a product. Indeed,

Table 9—Volatiles, Amino Resin 4

Composition:	$\text{MF}_8 \text{Bu}_{2.8}$	
Baking Conditions, 20 min., °C:	100 $\rightarrow$ 150 (212 $\rightarrow$ 302°F)	
Film Thickness, μm :	28	
Catalyst, MA %:	2	
Polyol/Amino Resin 4:	56.5/43.5	
OH/Triazine:	2.14/1	
	DRY	WET
MOL. VOLATILES/TRIAZINE		
HCHO	0.96	1.43
n-BuOH	2.1	1.9

Table 10—Volatiles, Dry-Wet—Amino Resin 3

Composition:	$\text{MF}_8 \text{Me}_{2.4} : \text{NCH}_2\text{OH}_{0.27} : \text{HCHO}_{0.27} : \text{NH}_{1.48}$	
DP	2.1	
Film Thickness, μm :	28	
Catalyst, %:	0.388	
Polyol/Amino Resin 3:	56.5/43.5	
OH/Triazine:	1.48/1	
Baking Conditions, 20 min., °C:	100 $\rightarrow$ 150°C (212 $\rightarrow$ 302°F)	
	DRY	WET
MOL. VOLATILES/TRIAZINE		
HCHO	0.24	0.32
MeOH	1.88	1.91

this resin gives reduced formaldehyde emission under dry and wet conditions (Table 10). The increase in formaldehyde volatiles under wet cure conditions is still observable, but not nearly as pronounced as in a highly alkylated resin. (Amino Resin 1).

Using a weaker acid catalyst, such as a partial ester of pyrophosphoric acid, gives excellent cure with amino resin 3. Increased levels of catalyst at a baking temperature of 100°C produces a very low level of formaldehyde. The higher level of acid does not increase the formaldehyde loss (Table 11).

MECHANISM OF CROSSLINKING

Fully alkylated melamine-formaldehyde resins (amino resin 1) have been studied extensively by Koral, et al.⁵ The need for a strong acid catalyst, such as pTSA, is described. Weaker or undissociated acids do not effectively catalyze the reaction. Therefore, it can be assumed that specific acid catalysis is the catalyzing mechanism for fully alkylated melamine-formaldehyde resins.^{6,7} A proposed reaction pathway is shown in Figure 4. The formation of the carbonium ion determines the maximum rate which can be obtained. The carbonium ion can recombine with the split off alcohol or it can react with the functional groups on a polymer, such as hydroxyl, carboxyl, amide, or mercapto.

The overall rate of crosslinking will be determined by the reaction rates of all reaction steps. Indeed different rates of reaction have been observed for hydroxyl, carboxyl, and amide groups by Koral, et al.⁵ So, for example, an already formed crosslink between polymer and crosslinking agent can be reprotonated and form a carbonium ion which then in turn can react with the alcohol which has been split off from another alkoxymethyl group. Therefore, bonds are formed and broken continuously during the crosslinking process. The loss of the alcohol by diffusion and evaporation is, therefore, a significant influence on the reaction rate. Absolute rate measurements in a coating film are, therefore, virtually impossible. The rate of formation of the carbonium ion can be approximately measured if a mercaptan is used to scavenge the carbonium ion. The mercapto/melamine resin (NCH₂SR) linkage cannot be

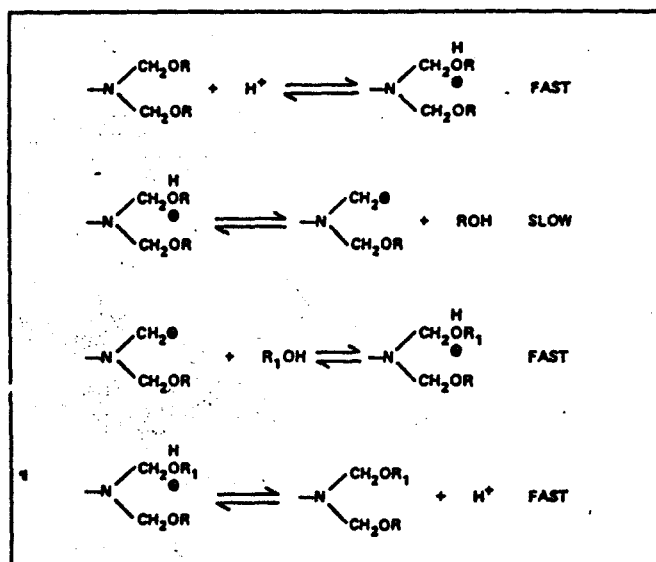


Figure 4—Reaction pathway (specific acid catalysis)

reprotonated and, therefore, is the end product of the reaction.

Most of the methanol collected as volatiles can be accounted for as a product of the crosslinking reaction. Assuming complete reaction of the functional groups of the backbone resin with the fully alkylated melamine-formaldehyde resin, for each mole of functional groups, one mole of methanol has been formed in the volatiles. Any excess methanol has to come from hydrolysis of the melamine resin (Table 2, EQ₃). This finding is also confirmed by the tests conducted under dry and wet conditions, which show significant increase in methanol and formaldehyde levels in the volatiles.

At the lower baking temperature especially, this appears to be the only mechanism which causes self-condensation of the fully alkylated melamine resin. It is rather surprising that water can, during the baking process, diffuse into the film and hydrolyze the amino resin. One would assume that the reaction volatiles such as methanol or formaldehyde would prevent any diffusion into the coating film. Calculations show that

Table 11—Volatiles, Catalyst Level—Amino Resin 3

Composition: MF₂Me_{3.4}:NCH₂OH_{0.57}:HCHO_{0.57}:NH_{1.48}
DP 2.1

Film Thickness, μ m: 25

Polyol/Amino Resin 3: 56.5/43.5

OH/Triazine: 1.46/1

Baking Conditions, 20 min., °C: 100 (212°F)

CATALYST, DMAPP	1	1.5	2	2.5
MOL VOLATILES/TRIAZINE				
HCHO	0.2	0.15	0.17	0.15
MeOH	1.35	1.3	1.3	1.35

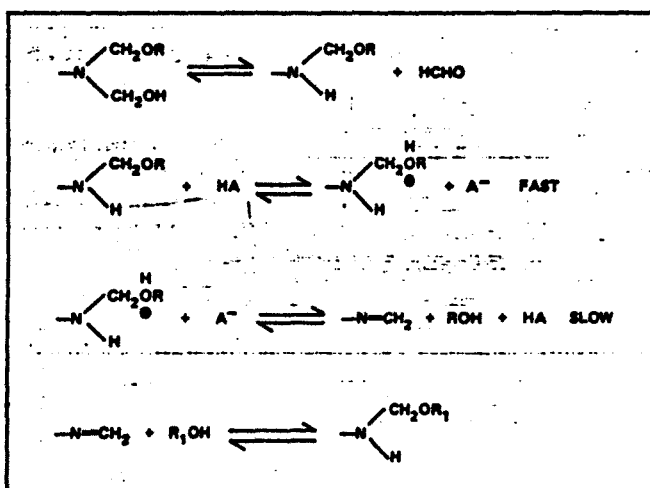


Figure 5—Reaction pathway (general acid catalysis)

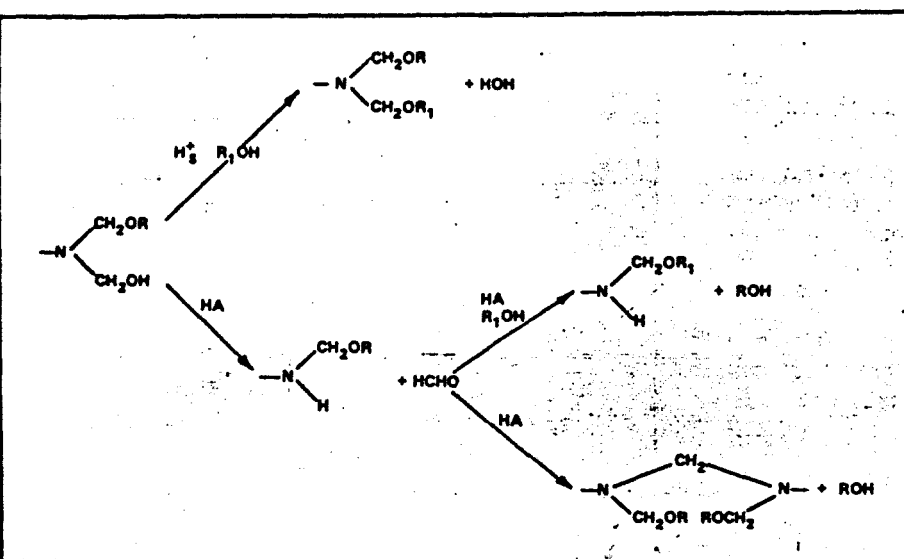


Figure 6—Reaction of partially alkylated melamine resin

about 10% of the water contained in the air flowing through the cell participates in the hydrolysis of the melamine resin.

The reaction of partially alkylated melamine-formaldehyde resins with hydroxyl functional polymers proceeds readily in absence of strong acid catalyst. The assumption that no catalyst is required is wrong. Completely neutral, salt-free systems will not react with a partially alkylated resin. For example, amino resins 2 and 3 will not react with the polyol used in this study at 150°C baking temperature. Kinetic hydrolysis studies of methylated trimethylol melamine and hexakis (methoxymethyl)melamine^{6,7} clearly show a different mechanism, indicating that general acid catalysis is involved in $\text{-NHCH}_2\text{OR}$ functional amino resins. Therefore, any undissociated acid, salt, or weak acid should be a good catalyst.

These studies^{6,7} do not clarify the reaction mechanism of a partially alkylated melamine-formaldehyde

resin. Such a resin with $\text{-NCH}_2\text{OR}$ as a functional site

should react by a mechanism similar to a fully alkylated product; but the actual performance of a partially alkylated melamine-formaldehyde indicates a general acid catalysis mechanism.

Our work with a partially alkylated melamine-formaldehyde resin (amino resin 2) shows that demethylation (Table 2, EQ₁) is a major reaction step in a partially alkylated melamine-formaldehyde resin. Therefore, the behavior of a partially alkylated and a fully alkylated, high NH melamine-formaldehyde resin is very similar in a coating formulation. This is not surprising because, after demethylation of the partially alkylated melamine-formaldehyde resin, a fully alkylated, high NH melamine-formaldehyde resin is formed. Figure 5 shows the reaction path. In this mechanism, possibly a Schiff base intermediate is formed and not a carbonium ion. The resulting Schiff base is reactive with hydroxyl, amide, and other -NH groups of

the melamine, but not very reactive with carboxyl groups.

In most coating systems, one can, of course, observe an overlap of specific or general acid catalysis. Figure 6 gives the reaction products of a partially alkylated melamine-formaldehyde resin under specific and general acid catalysis conditions. Volatile tests have indeed shown that reduction in formaldehyde can be observed using increased levels of a strong acid catalyst (H^+ s).

With highly alkylated, high NH melamine-(amino resin 3) formaldehyde resin, the cure response is significantly better with a weaker acid than a stronger acid.

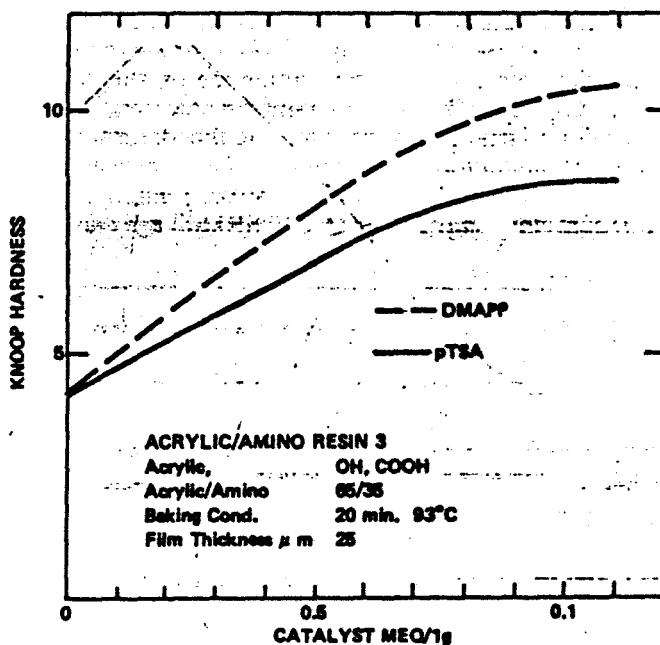


Figure 7—Comparison of acrylic/amino resin 3 using alkyl acid pyrophosphate and p-toluene sulfonic acid as catalysts

Therefore, only a weak acid is an acceptable catalyst. Figure 7 gives a comparison of a hydroxyl functional acrylic resin crosslinked with amino resin 3 and catalyzed with an alkyl acid pyrophosphate and p-toluene sulfonic acid catalyst. At equal MEQ of acid in the system, the stronger acid is a poorer catalyst. This effect can be explained by the increased basicity of the triazine ring of a highly alkylated, high NH melamine-formaldehyde resin leading to a protonation of the ring and reduction in reactivity.⁸

Comparing the cure response of amino resins 2 and 3 in a coating system (Table 12), it can be seen that the highly alkylated, high NH amino resin is faster reacting than the partially alkylated resin at lower cure temperatures (120°C). The demethylation step which is quite fast at higher temperatures slows considerably at temperatures below 120°C.

The difference in cure mechanism between fully alkylated and partially alkylated, fully alkylated, high NH melamine-formaldehyde resins have significant implications from a formulation standpoint.

Fully alkylated melamine-formaldehyde resins give good cure response in the presence of a strong acid catalyst, and the cure response can be significantly inhibited by amines and pigments with reactive surfaces. Contrary to the common opinion, fully alkylated melamine-formaldehyde resins are not slower curing than partially alkylated resins, if properly catalyzed.

Partially alkylated and fully alkylated, high NH melamine-formaldehyde resins are, with respect to catalysis, much more forgiving. Amines will reduce the cure response, but will not inhibit the reaction; pigments will have no or only a slight effect on the cure rate. Stability, on the other hand, is not as good as that of fully alkylated resins, even in absence of a strong acid catalyst.

In water-borne coatings, the amine salts of the carboxyl groups are an excellent catalyst for partially alkylated or high NH resins, regardless of the pH of the system. Therefore, stability of fully alkylated resins in water systems is superior to partially alkylated resins.

Table 13—Low Temperature Cure of Combinations Of Amino Resins

Unpigmented Systems

Cure — 20 Minutes at 93°C.

Substrate = Zinc Phosphate Treated CRS

SYSTEM		1	2	3	4	5
ALKYD	SOLIDS, WEIGHT %	70	70	70	70	70
AMINO 1	SOLIDS, WEIGHT %	15	15	15	—	30
AMINO 3	SOLIDS, WEIGHT %	15	15	15	30	—
CATALYST	DMAPP, % ON TRS	0.5	—	1.0	1.0	—
CATALYST	DOBSA, % ON TRS	0.54	1.06	—	—	1.06
DRY FILM THICKNESS, μ m		21	21	21	21	22
HARDNESS, KNOOP, KHN ₂₅		2.2	1.7	2.3	5.0	7.0
MEK RESISTANCE, DOUBLE RUBS		25	20	25	100	200+

The only way to improve stability in a water system would be to choose resins with very low acid number, thus reducing the level of catalyst in the system. This improved stability can indeed be observed in emulsions which give excellent stability with partially alkylated melamine resins.

It is also a fallacy to expect improved stability in an amine neutralized, water-borne coating if the strong acid catalyst, such as pTSA, is omitted from the formulation.

On baking, most of a strongly basic t-amine will have to leave the film before a fully alkylated melamine-formaldehyde resin will start to react. This temperature is usually above 135°C. Addition of larger levels of acid catalyst will not enhance the cure response at lower temperatures. A partially alkylated or a high NH melamine-formaldehyde resin will react in the presence of the amine, or at about 110-125°C; this can result in poorer water-resistance and increased blister tendency.

Crosslinking agents responding to two different mechanisms of catalysis should not be blended in a formulation if low temperature cure is desired (Table 13). The increased basicity of the partially alkylated or the high NH melamine resin is sufficient to neutralize portions of the strong acid catalyst and, therefore, reduce the acidity of the system. The weak acid catalyst on the other hand will not catalyze the fully alkylated resin. This effect of cure inhibition is only observable at lower cure temperature, but not at temperatures above 150°C.

CONCLUSION

Understanding the mechanism of catalysis of amino resins is essential to predict the behavior of a crosslinking agent in a complex paint system. General acid and specific acid mechanisms are responsible for catalysis of different amino resins. A. Berge¹ distinguishes between primary ($\text{N}-\text{CH}_2\text{OR}$) and secondary

$\text{N}-\text{CH}_2\text{OR}$ alkoxymethyl ether in melamine resins;

kinetic hydrolysis studies show that primary ether groups are catalyzed by a general acid catalysis mecha-

Table 12—Low Temperature Cure—White Gloss Enamels

Al Non-Volatile — 60%
 Wax — 40% TiO_2
 Sol — Alkyd/Amine = 65/35; Alkyd.
 Solvent — Xylene/Butanol = 75/25
 Thickness, μ m 25

INO RESIN	2	3	4
CATALYST DMAPP % OF TRS	—	0.5	—
CURE: 20 MINUTES AT 93°C.			
HARDNESS, KNOOP, KHN ₂₅	1.0	5.0	2.0
HARDNESS, PENCIL	5B+	B-HB	5B+
MEK RESISTANCE, DOUBLE RUBS	5	5	10
CURE: 20 MINUTES AT 121°C.			
HARDNESS, KNOOP, KHN ₂₅	11.0	15.0	11.5
HARDNESS, PENCIL	H-2H	H-2H	H-2H
MEK RESISTANCE, DOUBLE RUBS	200+	200+	200+

nism and secondary ether by a specific acid mechanism. Unfortunately, existing commercial partially alkylated amino resins, which are known by experience to be catalyzed by weak acidic catalyst or by a general acid catalysis mechanism, do not contain a sufficient amount of primary ether groups to account for such a mechanism. Our work has shown that demethylolation of partially alkylated melamine formaldehyde resins and the formation of primary ether groups is a major reaction step. The thus formed primary ether functionality is then catalyzed by a general acid catalysis mechanism. Highly alkylated high NH resins low in methylol content also have shown to be reactive by the same weak acid catalyst, which confirms A. Berge's proposed mechanism.

Fully alkylated, only secondary alkoxy groups containing melamine resins require a strong acid catalyst for cure, which agrees with A. Berge's mechanism. In previous publications,⁸ formation of methylal was claimed as the reaction product of the self-condensation reaction. Under practical conditions, in the presence of small amounts of moisture, no formation of methylal was observed; however, it was found that hydrolysis and demethylolation is the actual mechanism of self-condensation of hexa(methoxymethyl)melamine. This work also shows that the composition of the volatile reaction products depends to a large extent on the composition of the amino resin, the catalyst used, and the application conditions. Conventionally used, partially butylated and methylated melamine formaldehyde resins emit the largest level of formaldehyde during cure, fully methylated melamine formaldehyde resins

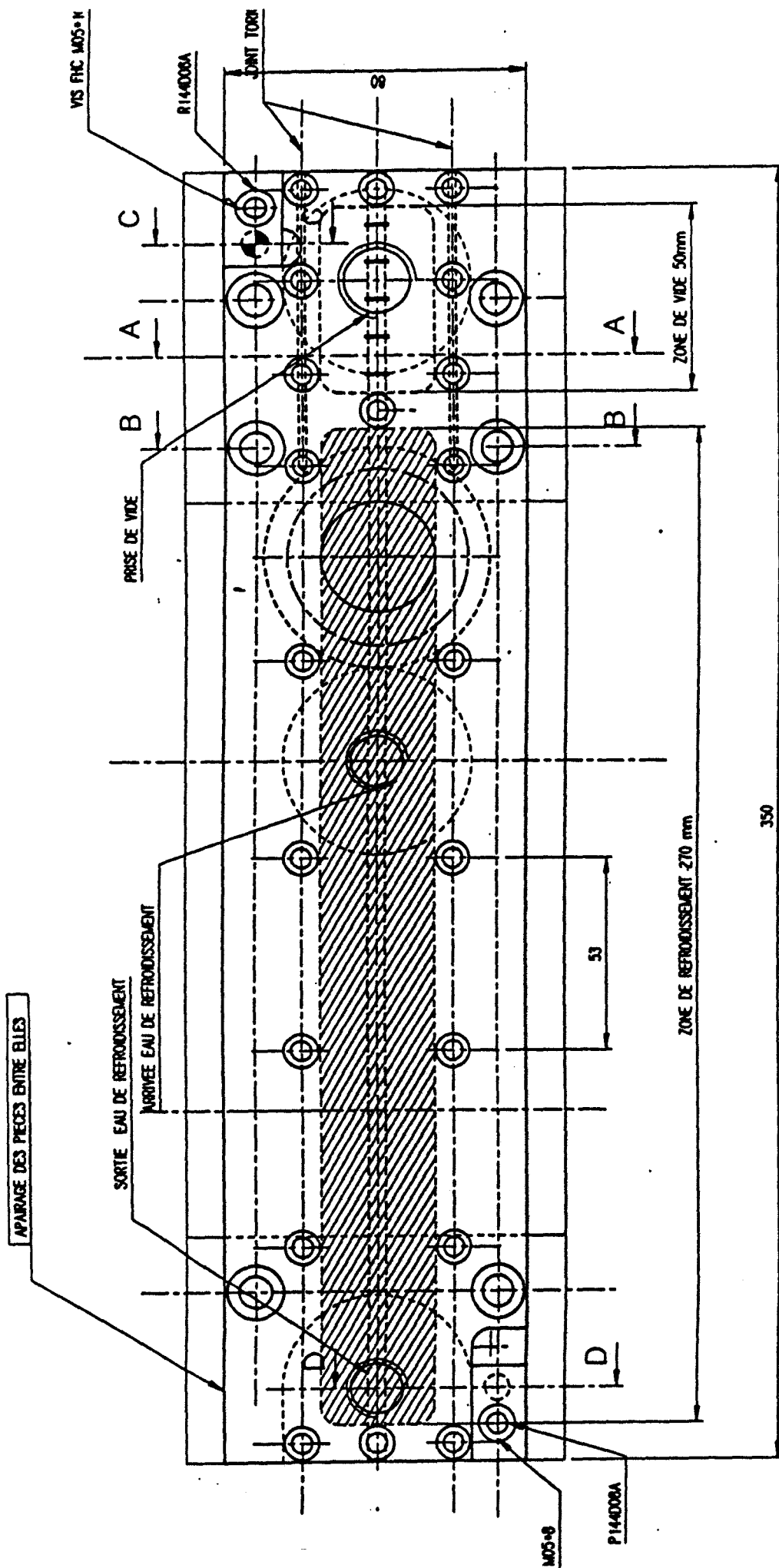
emit less, and highly methylated high NH resins do emit the least formaldehyde. Increased moisture in the baking oven has significant effect on increasing formaldehyde emission and self-condensation. A similar trend is seen with increased baking temperature. Higher catalyst levels surprisingly have only a small effect on the level of formaldehyde emitted and higher levels of catalyst combined with a reduction in baking temperature can actually reduce formaldehyde emission.

ACKNOWLEDGMENT

The author thanks Dr. I. H. Updegraff for his patience in conducting the volatile study and Dr. G. G. Parekh for his contribution in the mechanistic studies.

Reference

- (1) Studies on Melamine Resins, Arvid Berge, SINTEF, Applied Chemistry Div., University of Trondheim. Third International Conference in Organic Coatings Science and Technology, Athens, Greece, July 1977.
- (2) Unpublished American Cyanamid Company, Communication with Dr. J. Lancaster.
- (3) Unpublished American Cyanamid Company Procedures.
- (4) Wohnsiedler, H. P., A.C.S., Div. Org. Coatings & Plastics Chem. 20/2, p. 53, 1960.
- (5) Koral, J.N. and Petropoulos, J.C., JOURNAL OF PAINT TECHNOLOGY, 38, No. 501, 600 (1966).
- (6) Berge, A., Gudmundsen, S., and Ugelstad, J., *Europe Polymer J.*, 5, 171 (1969).
- (7) Berge, A., Kvaeven, B., and Ugelstad, J., *ibid.*, 6, 981 (1970).
- (8) Dixon, J. K., Woodbery, N. T., and Costa, G. U., *J. Am. Chem. Soc.*, 69, 599 (1947).



MICROWAVE ASSISTED PULTRUSION

Pultrusion assistée par micro ondes

J M Methven¹ and S R Ghaffariyan, Division of Polymer Engineering,
UMIST, Manchester (ENGLAND)

ABSTRACT:

The complex dielectric properties of pultrusion precursors have been measured and used in the design of a resonant cavity applicator for the manufacture of composites. Pulling speeds of up to 7m/min at 1kW have been obtained on a 5mm diameter profile.

RESUME:

Les propriétés diélectriques complexes des précurseurs en pultrusion ont été mesurées et utilisées dans la conception d'un applicateur résonant pour la fabrication de composites. Des vitesses d'étirage allant jusqu'à 7 m/min à 1 KW ont été obtenues sur un profilé de 5 mm de diamètre.

HEAT TRANSFER IN PULTRUSION

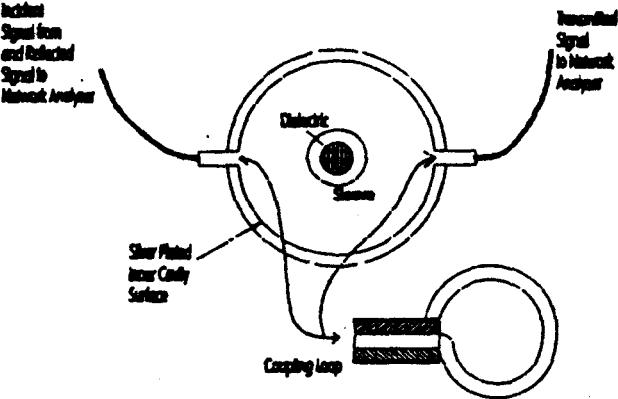
Pultrusion is the only continuous process available for the manufacture of fibre reinforced thermosetting composites such as I-beams, tubes and solid profiles. In it dry reinforcement as either continuous rovings or fabric is pulled through a shallow bath of catalysed resin and then through a heated die wherein the resin crosslinks to a rigid network. The rate of manufacture (pulling speed) depends on two processes occurring simultaneously within the pultrusion die; the rate of heat transfer to and through the composite by conduction from the (heated) die wall and the rate of heat generated internally by the (exothermic) crosslinking reaction (1). The process depends on a combination of convective (die surface) and conductive (bulk) heat transfer raising the temperature of a precursor to a point at and beyond which the thermosetting matrix crosslinks at a beneficial rate. This results in a greater or lesser temperature distribution through the thickness (radius) of a pultrusion as it passes along the die. Any increase in manufacturing speed requires an *increase* in this temperature gradient across the profile, which in turn increases the conversion gradient and hence the likelihood of residual stresses. *In extremis* these are relieved by cracks in the profile.

This potential problem is addressed in the conventional process by using a combination of catalysts having different decomposition rate constants at the same temperature. Here the more reactive catalyst should react (decompose) as fast at the lower temperature in the profile as the lower reactivity material reacts at the higher temperature. In this way the conversion profile is "flatter" than the temperature profile. The iso-kinetic temperatures for various catalysts can be found by equating the rate constants over a range of temperatures. It has to be acknowledged that without a mechanistic interpretation of the reactions taking place within the pultrusion die (for example, 2) this approach is rather empirical.

VOLUMETRIC HEATING

This work describes one means of engineering a solution to this problem by replacing the electrically heated pultrusion die with one which heats the substrate volumetrically through the use of high frequency electromagnetic radiation. This approach is predicated on the penetration depth of the absorbed energy being (at least) a significant proportion of the dimensions of the target substrate. To vindicate this and at the same time anticipate the need for these data in the design of an applicator, a resonant cavity method for the measurement of the dielectric properties of the precursors was developed. The measuring cavity is shown schematically in Figure 1 and consists of a brass cavity with all the interior walls silver plated.

Precursor samples are contained in a quartz tube located axially in the cavity through insertion holes in the lids and the cavity itself is coupled to a vector network analyser using wire loops. The cavity Q and the resonant frequency are measured directly and used to calculate both the real and imaginary parts of the complex dielectric constant of the sample. In the three dielectric case for example the transcendental equation for resonance can be solved by iteration and from this a crude value for the dielectric constant of the load can be found. This is corrected for the insertion holes and the new value used along with the cavity Q with and without the substrate to calculate its loss factor (3).



Some results from these measurements made at ambient temperature are shown in Table 1. A variant of this equipment which incorporates a fluid heating jacket around the sample sleeve and which permits temperatures at up to 120°C has since been fabricated. Details of this and the sensitivity of these parameters to temperature and reaction conversion will be presented elsewhere.

Table 1 Dielectric Properties of Some Composite Precursors

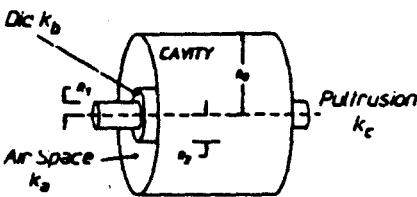
MATERIAL ¹	Permittivity		Loss Tangent	
	Unsaturated Polyester	Urethane Acrylate	Unsaturated Polyester	Urethane Acrylate
Resin	2.97	4.65	0.1037	0.2026
Composite Glass	5.067	5.56	0.0399	0.0766

Microwave Assisted Pultrusion

On the basis of these dielectric data a single mode resonant cavity applicator operating in the TM_{010} mode at 2450MHz was designed. Here the cavity consists of a brass cylinder with internal diameter 83mm, length 138mm and wall thickness 10mm. The cylinder houses two detachable end plates which incorporate short chokes and locating rings for the PTFE die through which the profile is passed (Figure 2).

¹ Unsaturated Polyester: Stypol 40-1077; DSM Resins; Urethane Acrylate: Modar 865; ICI plc. Note that the composite contains 4% (by weight of resin) Aluminium Trihydrate and 65% by total volume of fibre.

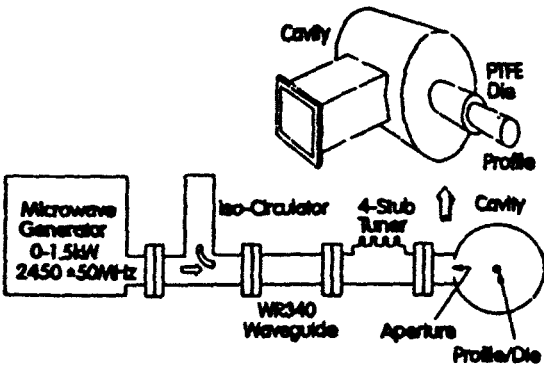
The cavity is connected at one end to a length of waveguide through a 4-stub tuner and at the other to a variable power 1.5kW microwave generator via a water cooled isolator/circulator. Table 2 shows some results obtained using the cavity as a pultrusion die, producing a fully crosslinked solid cylindrical rod 5.0mm in diameter and containing nominally 65% by volume of glass rovings. It is clear that the output rate (pulling speed) is equal to or greater than that obtained using traditional pultrusion equipment and in this case since the die is both short (138mm) and is not readily wetted (PTFE or glass), the pulling force is reduced.



RESONANCE CONDITION

$$\frac{\sqrt{\epsilon_d} J_0(k_c R_1)}{\sqrt{\epsilon_c} J_1(k_c R_1)} = \frac{L_2 L_3 + \frac{\sqrt{\epsilon_d}}{\sqrt{\epsilon_c}} L_1 L_4}{L_2 L_5 + \frac{\sqrt{\epsilon_d}}{\sqrt{\epsilon_c}} L_1 L_6}$$

L_i are Bessel functions of k_b, k_a, R_0 and R_1



The transfer efficiency shown in Table 2 is calculated as the ratio of power absorbed to the total power applied. The absorbed power is calculated from the difference between the input power (read directly from the generator) and the power dissipated in the water load attached to the circulator. The die exit temperature was measured by contact with a thermocouple and should be taken as estimate. Note that this temperature includes the contribution of the crosslinking reaction and cannot be used directly to determine the conversion of microwave energy to heat within the profile.

This can be determined by estimating the power required to raise the temperature of the profile by some amount ΔT as it travels through a cavity of length l at a speed v . ΔT represents the temperature difference between the entrance and exit of the cavity.

For a cylindrical profile of linear density $\mu = \pi \rho R^2$, the required power is

$$P_c = \pi R^2 \rho \Delta T C_p v \tag{1}$$

With $R=2.5\text{mm}$, Equation 1 gives $P=0.72\text{W/K}$ for a pulling speed of 1m/minute . The predicted temperatures for all the systems shown in Table 2 are given in Table 3 and are all quite plausible.

Kinetic data for all of the resin systems employed in this work have been determined by a pattern search fit to raw, isothermal DSC data. This work is described in more detail elsewhere (4) but it is sufficient for the present to consider the predicted conversion of the MODAR 865 profile within the microwave die at any temperature and pulling speed. At 3m/minute the conversions at the die exit temperature (140°C) and the temperature estimated from the power transfer (162°C), are around 3% and 25% respectively. The latter is close to the theoretical gel conversion of MODAR.

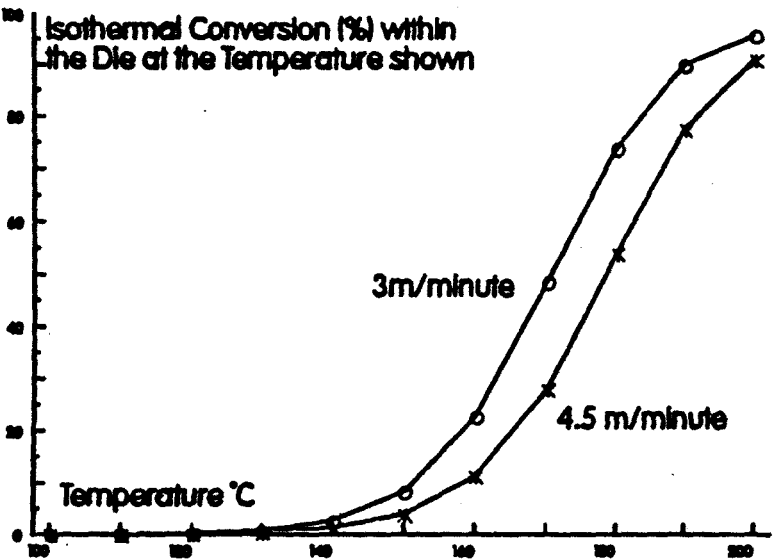


TABLE 4-Pultrusion using Microwave Heating

RESIN BASE	Pulling Speed (m/min)	Applied Power (W)	Transfer Efficiency (%)	Die Exit Temperature (°C)
(UP) Stypol 40-1077	2.0	550	25	155
(VE) Derakane 411-45	7.0	1000	80	170
(UA) Modar 865	4.5	700	75	140

TABLE 2 - Estimated Temperature Rise by Microwave Heating

RESIN BASE	UP	VE	UA
Estimated ΔT (°C)	95	158	162

CONCLUSIONS

This work has established the scientific basis upon which microwave heating can be applied to the pultrusion process and in so doing has shown that a resonant cavity applicator can be used to manufacture simple cylindrical profiles directly at up to 7 m/min. Moreover the power required is within the range of mass produced (low cost) magnetrons. These two factors make this novel pultrusion process extremely attractive, particularly for the manufacture of simple profiles such as strain members. At a pulling speed of 3m/min the residence time of the profile in the microwave die is less than 3 seconds. The prospect of crosslinking a thermosetting matrix in this time is usually confined to reaction injection moulded polyurethanes or polyureas, yet it would appear to apply here to common thermosetting resins such as polyesters, urethane acrylates and vinyl esters. The fact that the kinetic analysis corroborates these experimental findings only to a limited degree might suggest the prospect of some non-thermal effect of microwave energy (for example increasing the rate of diffusion of reactive species). However until a detailed study of the sensitivity of the dielectric properties of these materials to temperature and conversion is carried out so that a numerical analysis of the energy conservation equation appropriate to the process can be made, this must remain as speculation.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors gratefully acknowledge the following contributions to this work: The Electricity Research and Development Centre for the provision of facilities and the support of Dr.R.Perkin; Mr David Rigby for fabricating and assembling the applicator and ancillary equipment; the Science and Engineering Research Council for its financial support.

REFERENCES

- 1 J.M.Methven and S.R.Ghaffariyan, *Heat Transfer and Chemical Reaction in Pultrusion*, UMIST Polymer Engineering Division Report Number 6, 1989.
- 2 C.D.Han and D-S.Lee, *Analysis of the Curing Behaviour of Unsaturated Polyester Resins using the approach of Free Radical Polymerisation*, J.Appl.Polym.Sci., 33, 2859-2876, 1987
- 3 S.R.Ghaffariyan, PhD Thesis, UMIST, 1991
- 4 K.C.Chen, *Kinetic Parameters from DSC Measurements using a Rotating Coordinate Fitting Procedure*, Final Year Project, Polymer Engineering Division, UMIST, 1991.

ANNEXE 5 :

CALCUL DU PRIX DE REVIENT D'UNE POINTE FABRIQUEE PAR CONTE

1/ Matière première : 0.55 ct (cf introduction générale)

2/ Main d'oeuvre directe :

Si l'on considère un ouvrier pour deux lignes payé 160 000 FR par an charges comprises , 15 millions de pièces par an correspondent à 1.07 ct de main d'oeuvre directe par pièce .

3/ Autres frais indirects :

Ces frais englobent la gestion , la manutention etc.. .
Ils ont été évalués à 0.45ct par pièce .

4/ Maintenance : 0.1 ct par pièce

5/ Energie : 0.274 ct par pièce

Coût direct : (1+2+3+4+5) : 2.17 ct

Amortissement linéaire sur 10 ans : 0.61 ct par pièce

Frais usine : 1.17 ct

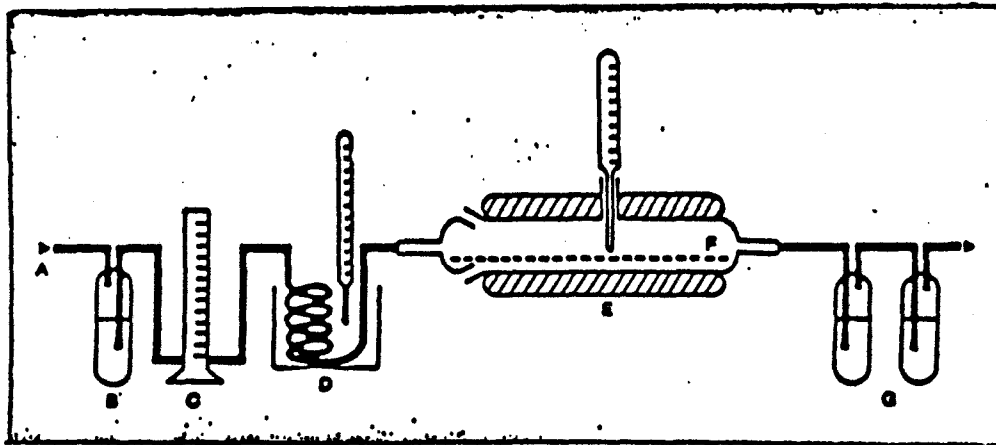
donc , prix de revient usine : 3.95 ct

L'usinage du jonc en pointes coûte 2.5 ct par pointe , c'est à dire que le prix de revient de la pointe CONTE peut être estimé à 6.45 ct .

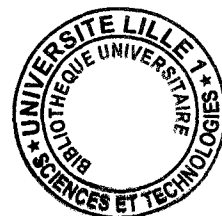
Détermination analytique du dégagement thermique de formol

d'après (21)

L'air en provenance d'une source d'air comprimé A est purifié des gouttes de liquides (huile) par passage dans un flacon laveur B rempli de ouate. A l'aide d'un débitmètre à gaz C, la vitesse du débit est réglée à 60 l heure. L'air est amené dans le bain thermostaté D par un serpentín en cuivre, réglé à la température souhaitée pour le dégagement du formol. Le four tubulaire E est préchauffé à la température du dégagement et reçoit l'échantillon.



- A = air comprimé
- B = flacon laveur de gaz rempli d'ouate pour la filtration des gouttelettes liquides
- C = débitmètre à gaz
- D = bain thermostaté pour l'air
- E = four tubulaire à enroulement chauffant réglé à l'aide d'un transformateur Schilff NS 45/40.
- F = toile métallique recevant le mat de fibre de verre chargé de l'échantillon.
- G = flacons-laveurs de gaz pour l'absorption du formol.



Il contient une toile métallique F en acier V2A avec mailles de 1 mm et de dimensions 25x5 cm (avec un bord de 1 cm des deux côtés) et 3 épaisseurs de mat de fibre de verre (Schleicher Schüll Nr8) sur lesquelles sont appliquées en une passe au pistolet, par différence de pesée, 3 g. de peintures.

Pendant l'essai de dégagement effectué durant un temps donné, l'air quittant le four E, traverse deux flacons-laveurs G chargés de solution de sulfite de sodium (1 mole/litre) permettant l'absorption du formol. Le formol est calculé suivant la réaction suivante en acide oxyméthane sulfonique (hydroxyméthanesulfonique) :



A la fin de l'essai, on ajoute au contenu des flacons-laveurs de la soude (dégagement, formol) et on titre potentiométriquement avec du sulfate d'hydroxylamine :



Par ce procédé, on exclut les erreurs dues aux produits de décomposition acides ou alcalins.