



République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

Université Dr Moulay Tahar de Saida

Faculté des sciences

Département de Chimie

Mémoire de : Licence

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie Organique

Thème

**Synthèses des Résines Phénoliques
Catalysées par L'oxyde de Magnésium**

Présenté par : Touadjine Mohamed Abd El karim

Évalué le : 16/06/2014

Devant le jury composé de :

CHABANI MALIKA Examineur

MAA Université de SAIDA

SELLAOUI WAFAA Examineur

MAA Université de SAIDA

M.MAKHLOUFIA Encadreur

M.C.B Université de SAIDA

Année universitaire : 2013-2014



A MA MERE ET MON PERE

A MES FRERES ET MA SŒUR

A MONSIEUR CHEBLI MOKHETARE

A TOUS MES AMIS :

- Touadjine.Abdel hak

-Aouad.Hocine

-Alicherif.Ahmed

-Kadeche.abdelkader

A MONSIEUR MOHAMED MAKHLOUFIA

A MADAME SELLAOUI WAFAA

QU'ILS M'ONT ENSEIGNES LA CHIMIE.

Remerciements

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au laboratoire d'études physico-chimiques de l'université de Saida, dirigé par Monsieur Mohamed Makhloufia .M.C.B à l'université de Saida.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à monsieur Mohamed Makhloufia pour m'avoir guidé durant mon travail avec une disponibilité permanente.

J'exprime ma profonde et respectueuse gratitude à Madame Sellaoui Wafaa M.A.A à l'université Moulay Tahar de Saida. qui m'ai fait l'honneur d'accepter de d'examiner ce mémoire.

Je tiens à adresser mes vifs remerciements et l'expression de mon profond respect à Madame Chabani Mlika M.A.A à l'université Moulay Tahar de Saida, pour l'honneur qu'il nous a fait en acceptant d'examiner notre travail.

Sommaire

Chapitre I

Les Polymères

I.1 Généralité sur les résines	1
I.2 Définition des polymères.....	1
I.2.1 Classification des polymères	2
I.2.1.a Les polymères linéaires (ou monodimensionnels)	2
I.2.1.b Les polymères bidimensionnels	2
I.2.1.c Les polymères tridimensionnels	3
I.3 Les polymères amorphes et cristallins.....	3
I.4 Les polymères thermoplastiques et thermodurcissables	4
I.5.1 Les résines thermoplastiques	4
I.5.2 Les résines thermodurcissables	4
I.6 Les mécanismes de la réaction de polymérisation	4
I.6.1 La réaction de polymérisation par étapes	4
I.6.2 La réaction de polymérisation en chaîne	5
I.6.3 Les étapes de polymérisation en chaîne	5
I.6.3.a L'étape d'amorçage	5
I.6.3.b L'étape de propagation	5
I.6.3.c L'étape de terminaison.....	5
I.6.4. La Nature des centres actifs.....	6
I.6.4.a Le centre actif est un carbocation	6
I.6.4.b Le centre actif est un carbanion.....	6
I.6.4.c Le centre actif est un radical	6
I.7 Les techniques de polymérisation	7
I.7.1 Polymérisation en masse	7
I.7.2 Polymérisation en solution	7
I.7.3 Polymérisation en suspension	7
I.7.4 Polymérisation émulsion	7

I.7.5 Polymérisation en phase gazeuse	7
I.8 Effet d'inhibition de l'oxygène sur les réactions de polymérisation.....	8
I.9 Effet de la température sur les réactions de polymérisation.....	8
I.10. Les copolymères.....	9
I. 10 .1Définitions des copolymères	9
I. 10 .2 Les types des copolymères	9
I.10 .2.1Copolymères statistiques.....	9
I. 10 .2.2 Copolymères alternés	9
I. 10 .2.3 Copolymères séquencés linéaires ou copolymères à bloc.....	9
I. 10 .2.4 Copolymères séquencés et greffés	10

Chapitre II

Les Polymères Phénoliques

II.1 Introduction.....	11
II.2 Polycondensation	12
II.3 Les phénoplastes	13
II.3.1Résines formophénoliques	13
II.3.1.a Résines Novolaque	13
II.3.1.b Résine résol	14
II.3.2 Phénoplastes échangeurs d'ions.....	16
II.4 Les types des catalyseurs utilisés	18
II.4.1 Les catalyseurs alcalins.....	19
II.4.2 Les catalyseurs acides	21
II.5 Mousse phénolique	22
II.6 Dérivées des résines phénoliques.....	23
II .7 L'utilisation des résines	24

Chapitre III

Partie Expérimentale

III.1 Spectroscopie infrarouge IR	25
III.1 .1 Définition.....	25

III.1.2 Principe de base de l'infrarouge	25
III.1.3 Les modes de vibration.....	27
III.2 Spectroscopie UV – visible	28
III.2.1 Principe d'un spectrophotomètre.....	28
III.2.2 Spectre UV-visible	29
III.3Partie Pratique	31
III.3.1Mode opératoire de synthèse de la résine phénol-formaldéhyde (PF)	31
III.3.2Mode opératoire de synthèse de la résine phénol-urée- formaldéhyde	31
Résultats et Discussion	
III.4 Caractérisations spectroscopiques des résines PF et PUF	32
III.4.1 Spectre infrarouge IR de PF	32
III.4.2 Interprétation de Spectre infrarouge IR de PF	32
III.4.3 Spectre infrarouge IR de PUF	33
III.4.4 Interprétation de Spectre infrarouge IR de PUF	33
III.4.5 Spectre ultraviolet UV de formaldéhyde	34
III.4.6 Interprétation de Spectre ultraviolet UV de formaldéhyde.....	34
III.4.7 Spectre ultraviolet UV d'urée.....	35
III.4.8 Interprétation de Spectre ultraviolet UV d'urée.....	35
III.4.9 Spectre ultraviolet UV de phénol	36
III.4.10 Interprétation de spectre ultraviolet UV de phénol.....	36
III.4.11 Spectre ultraviolet UV de PF.....	37
III.4.12 Interprétation de Spectre ultraviolet UV de la résine phénol-formaldéhyde (PF)	37
III.4.13 Spectre ultraviolet UV de PUF	38
III.4.14 Interprétation de Spectre ultraviolet UV de la résine phénol-urée- formaldéhyde(PUF).....	38
III.5 Mécanisme proposé pour polycondensation de (PUF).....	39
Conclusion générale.....	41

LISTE DES FIGURES

Figure (1) : Représentation de la chaîne d'un polymère linéaire

Figure (2) : Représentation d'un polymère bidimensionnel

Figure (3) : Représentation schématique d'un polymère tridimensionnel.

Figure (4) : Représentation schématique d'un polymère semi-cristallisé.

Figure (5) : Etape d'amorçage, cas d'une polymérisation cationique.

Figure (6) : Etape d'amorçage, cas d'une polymérisation anionique.

Figure (7) : Etape d'amorçage, cas d'une polymérisation radicalaire.

Figure (8) : Effet d'inhibition de l'oxygène.

Figure (9) : copolymères statistiques.

Figure (10) : copolymères alternés.

Figure (11) : copolymères à bloc.

Figure (12) : copolymères séquencés.

Figure (13) : Méthode de synthèse la résine de l'acide iminodiacétique.

Figure (14) : Réaction de condensation du phénol et du formaldéhyde.

Figure (15) : Mécanisme de la synthèse du Novolaque par substitution aromatique électrophile.

Figure (16) : la structure chimique du Novolaque.

Figure(17) : La structure chimique du Résol.

Figure(18) : la formation de ponts diméthyléniques.

Figure(19) : La formation de ponts stilbéniques.

Figure(20) : Encore des noyaux chomanes par des additions du type diénique.

Figure(21) : Réactions secondaires

Figure(22) : Structure des phénoplastes échangeurs d'ions.

- Figure(23)** : Structure des phénoplastes échangeurs d'ions.
- Figure(24)** : Structure d'une résine phénolique sulfonée.
- Figure(25)** : Formation de phénoxyde.
- Figure(26)** : Réaction du phénoxyde avec le formaldéhyde.
- Figure(27)** : Réaction du phénoxyde avec le formaldéhyde.
- Figure(28)** : Formation du résol.
- Figure(29)** : Formation d'un réseau réticulé.
- Figure (30)** : Réaction de condensation du phénol sur formaldéhyde protoné.
- Figure(31)** : Réaction d'hydroxyméthylation en milieu acide.
- Figure(32)** : Structure d'une résine tridimensionnelle (Bakélite).
- Figure(33)** : Structure de la résine (PCF).
- Figure(34)** : Structure de la résine p-aminophenol/formol.
- Figure(35)** : Structure de résine p-hydroxybenzoïque acide/formol.
- Figure(36)** : Structure de résine p-hydroxybenzaldehyde/formol.
- Figure (37)** : Le principe d'un spectrophotomètre IR
- Figure (38)** : Le principe d'un spectrophotomètre UV – visible
- Figure (39)** : La courbe d'absorbance A en fonction de la longueur d'onde λ .
- Figure (40)** : IRTF de la résine phénol formaldéhyde
- Figure (41)** : IRTF de la résine phénol- urée- formaldéhyde (PUF)
- Figure (42)** : spectre ultraviolet UV de formaldéhyde
- Figure (43)** : spectre ultraviolet UV d'urée
- Figure (44)** : spectre ultraviolet UV de phénol
- Figure (45)** : spectre ultraviolet UV de la résine phénol- formaldéhyde (PF)

Figure (46) : spectre ultraviolet UV de la résine phénol-uréé- formaldéhyde (PUF)

Figure (47) : Mécanisme proposé pour la polycondensation

CHAPITRE I : LES POLYMÈRES

Chapitre I : Les polymères**I.1 Généralité sur les résines**

Parmi les matières plastiques courantes, les résines ont une place à part en raison de leur polyvalence dans les applications industrielles, elles sont employées en tant que matériau de surface ou de structure, de nombreuses applications font appel aux propriétés particulières de ces résines comme leur résistance à la corrosion ou leur caractère adhésif.

Les résines phénoliques ou « résines phénol-formaldéhyde », ils sont partie de la famille des polymères thermodurcissables.

Un exemple bien connu est celui de la « bakélite », le plus ancien matériau polymère synthétique industriel.

Les applications industrielles diverses des résines phénoliques dans l'industrie :

Matériaux de surface

Revêtement, composites, électronique, alimentaire, Revêtement automobile.

Matériaux de structure

Outils médicale, construction, adhésif, construction nautique.

I.2 Définition des polymères

Le mot polymère vient du grec « polus » plusieurs, et « meros » partie. Les polymères obtenus par réaction de polymérisation sont une grande molécule constituée d'unités fondamentales appelées monomères (ou motifs) reliées par des liaisons covalentes, le terme macromolécule est souvent utilisé à la place de polymère, contrairement au polymère, un monomère a une faible masse moléculaire.

Le monomère (du grec monos : un seul ou une seule, et meros ; partie) ^[1].

I.2.1 Classification des polymères

Les polymères peuvent être d'origine naturelle (animale ou végétale), ou d'origine synthétique, les macromolécules naturelles sont les caoutchoucs, les polysaccharides, le glycogène l'ADN, les protéines ou par exemple les macromolécules tel que le polyéthylène, le polypropylène, le polystyrène, le PVC, le PTFE, les polyesters, les polycarbonates, les polysiloxanes, les polyamides sont des polymères synthétiques.

Les polymères peuvent encore être classés selon leur structure.

I.2.1.a Les polymères linéaires (ou monodimensionnels)

Pour lesquels chaque chaîne macromoléculaire est constituée d'un nombre élevé mais fini d'unités monomères non ramifiée ^[2], figure (1).

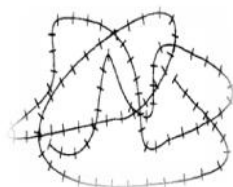


Figure (1) : Représentation de la chaîne d'un polymère linéaire

I.2.1.b Les polymères bidimensionnels

Certains peuvent être d'origine naturelle par exemple le carbone graphite, la kératine. Certains polymères synthétiques se présentent sous la forme de feuillets bidimensionnels, d'épaisseur comparable à celle des molécules simples, figure (2).

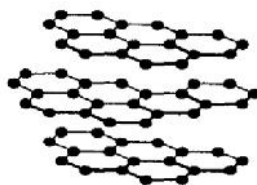


Figure (2) : Représentation d'un polymère bidimensionnel

I.2.1.c Les polymères tridimensionnels

Ils résultent de la polymérisation de monomères dont la valence moyenne est supérieure à deux, les liaisons se développent dans les trois dimensions, figure (3).

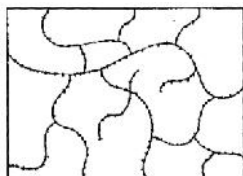


Figure (3) : Représentation schématique d'un polymère tridimensionnel

I.3. Les polymères amorphes et cristallins:

Les chaînes macromoléculaires peuvent être organisées de façon aléatoire dans l'espace et forment ainsi une phase amorphe, ou bien être organisées de façon ordonnée et forment une phase cristalline dans un polymère, les deux états ordonnés et désordonnés peuvent exister dans un même matériau qui est alors de nature semi-cristalline^[3], figure (4).

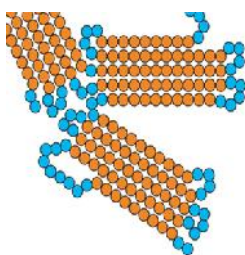


Figure (4): Représentation schématique d'un polymère semi-cristallisé

I.4. Les polymères thermoplastiques et thermodurcissables:

Le terme résine vient du mot réseau constitué de macromolécules, il existe deux types de résines ^[4].

I.5.1 Les résines thermoplastiques

Elles sont constituées de chaînes linéaires ou ramifiées à liaisons covalentes. Ces chaînes sont liées entre elles par des liaisons faibles de type Van der Waals. Les thermoplastiques peuvent être dissous dans certains solvants et se ramollissent à la chaleur.

I.5.2 Les résines thermodurcissables

Elles sont constituées de chaînes linéaires réticulées entre-elles, les chaînes sont liées dans l'espace par des liaisons fortes de type covalent (réseau tridimensionnel insoluble et infusible).

I.6 Les mécanismes de la réaction de polymérisation

La réaction de polymérisation ^[5] est le procédé par lequel un nombre important de molécules simples s'enchainent, il existe deux types de réactions de polymérisations, la polymérisation par étape et la polymérisation en chaîne ^[5].

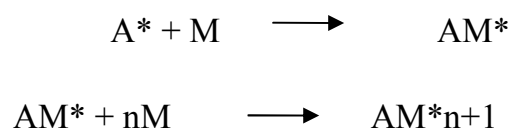
I.6.1 La réaction de polymérisation par étapes

Le premier type de réaction est appelé polymérisation par étape où la croissance des macromolécules est le résultat de réactions chimiques classiques entre les groupements fonctionnels réactifs des monomères.

Une réaction de polycondensation avec libération d'un sous-produit de la réaction, est une réaction de polymérisation par étapes, les réactions se produisent par simple chauffage ou en présence d'un catalyseur, elles s'arrêtent quand le milieu est refroidit ou lorsque l'un des réactifs initiaux est entièrement consommé, exemple les polyesters, les polyamides (nylon), les polyuréthanes, les résines époxydes, les phénoplastes.

I.6.2 La réaction de polymérisation en chaîne

Le deuxième type de réaction est appelé polymérisation en chaîne résulte de la formation d'un centre actif A^* qui fixe de façon successive de nombreuses molécules de monomère :



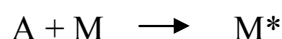
Une réaction de polyaddition sans libération de sous produit est une réaction de polymérisation en chaîne, la principale caractéristique de cette polymérisation en chaîne est qu'elle se déroule en trois étapes.

I.6.3 Les étapes de polymérisation en chaîne

I.6.3.a L'étape d'amorçage ^[6]

Elle correspond à l'activation d'une molécule de monomère.

L'activation d'un monomère M se fait grâce à un amorceur A ainsi le début de l'équation de polymérisation en chaîne est de la forme :

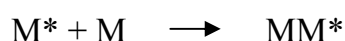


M^* est le monomère activé

I.6.3.b L'étape de propagation ^[7]

Elle correspond à la propagation du centre actif à d'autres monomères.

L'activité de ce monomère activé se propage à d'autres monomères.

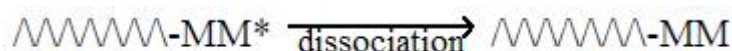


Ainsi la propagation va être la répétition de cette forme d'équation :



I.6.3.c L'étape de terminaison ^[1]

Elle correspond à la rencontre d'un polymère ayant un monomère activé en bout de chaîne et d'une espèce qui désactive ce monomère.



I.6.4 La Nature des centres actifs

Il existe trois espèces de centres actifs.

I.6.4.a Le centre actif est un carbocation

Dans ce cas, on parle de polymérisation cationique, figure (5).

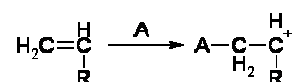


Figure (5) : Etape d'amorçage, cas d'une polymérisation cationique

I.6.4.b Le centre actif est un carbanion :

Dans ce cas, on parle de polymérisation anionique, figure (6).

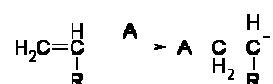


Figure (6) : Etape d'amorçage, cas d'une polymérisation anionique

I.6.4.c Le centre actif est un radical :

Dans ce cas, on parle de polymérisation radicalaire, figure (7).

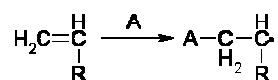


Figure (7) : Etape d'amorçage, cas d'une polymérisation radicalaire

De manière générale, un groupement accepteur entraîne une anionique et un donneur une cationique.

I.7 Les techniques de polymérisation

I.7.1 Polymérisation en masse ^[8]

Monomère pur auquel l'initiateur est ajouté directement et doit être soluble. Le polymère précipite ou non dans le milieu réactionnel la polymérisation passe par deux étapes : prépolymérisation jusqu'à 30-40% de la conversion puis polymérisation finale dans un réacteur adapté au contrôle thermique.

En polycondensation, le chauffage est effectué à des températures comprises entre 200-300°C, un vide partiel est utilisé pour éliminer les sous produits et déplacer l'équilibre

I.7.2 Polymérisation en solution ^[9]

En présence d'un solvant solubilisant le monomère, permettre le contrôler la température dont milieu réactionnel.

C'est un procédé industriel utilisé pour la fabrication des colles et peintures.

I.7.3 Polymérisation en suspension ^[9]

Très utilisée pour la radicalaire, le monomère et le polymère sont insolubles dans le dispersant, le monomère est dispersé (10-25%) dans le solvant sous vive agitation.

En fin de réaction, le polymère est récupéré sous forme de perles lavées et séchées.

I.7.4 Polymérisation émulsion ^[9]

Par rapport à la polymérisation en suspension, la polymérisation se fait par, l'intermédiaire de micelles et d'un agent émulsifiant.

I.7.5 Polymérisation en phase gazeuse ^[9]

Le monomère est introduit en phase gazeuse sur un catalyseur solide finement divisé. Les particules de catalyseur sont en suspension dans le courant gazeux. Il se produit des réactions ressemblantes à la polymérisation en masse.

I.8 Effet d'inhibition de l'oxygène sur les réactions de polymérisation

L'effet inhibiteur de l'oxygène sur les réactions de polymérisations est bien connu. L'oxygène moléculaire peut non seulement capter les radicaux, mais il désactive également les états excités singulet et triplet d'un photoamorceur par un processus de transfert d'énergie. Après réaction avec O₂ les radicaux sont convertis en radicaux peroxydes qui sont dépourvus d'activité d'amorçage, figure (8).

Cet effet peut être éliminé soit par dégazage, soit en modifiant les conditions expérimentales.

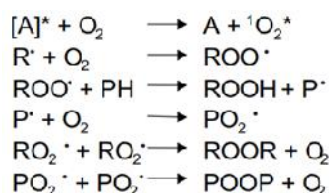


Figure (8) : Effet d'inhibition de l'oxygène

I.9 Effet de la température sur les réactions de polymérisation

La température joue également un rôle très important, la variation de la constante D'équilibre de dissociation en ions libres avec la température est donnée par l'équation(1).

$$\ln K = -\Delta H/RT + \Delta S/R$$

L'équation (1) : loi d'action de masses ^[10]

ΔH : l'enthalpie, ΔS : entropie, k : constante d'équilibre

T : température, R : constante des gaz parfait

Dans cette relation, ΔH est négatif ainsi en solvant polaire une diminution de la température entraîne une augmentation des ions libres et donc une augmentation de la vitesse de propagation.

En milieu apolaire, la dissociation en ions libres est quasi-inexistante, la température a donc une influence très limitée.

I.10 Les copolymères

I.10 .1 Définitions des copolymères

Un copolymère est un polymère qui comporte des motifs monomères de différentes Sortes ^[11]

I.10 .2 Les types des copolymères ^[12]

I.10 .2.1 Copolymères statistiques

A et B se répartissent en suivant une statistique, les copolymères désordonnés font partie de cette famille, figure (9).



Figure (9) : copolymères statistiques

I.10.2.2 Copolymères alternés

Les deux motifs alternent régulièrement, figure (10).

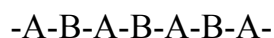


Figure (10) : copolymères alternés

I.10 .2.3 Copolymères séquencés linéaires ou copolymères à bloc

Chaque unité constitutive est répétée plusieurs fois de suite pour former de longues séquences, figure (11).



Figure (11) : copolymères à bloc

I.10 .2.4 Copolymères séquencés et greffés

Par exemple une chaîne d'un homopolymère principal, sur lequel des chaînes secondaires d'un autre polymère sont greffées, figure (12).

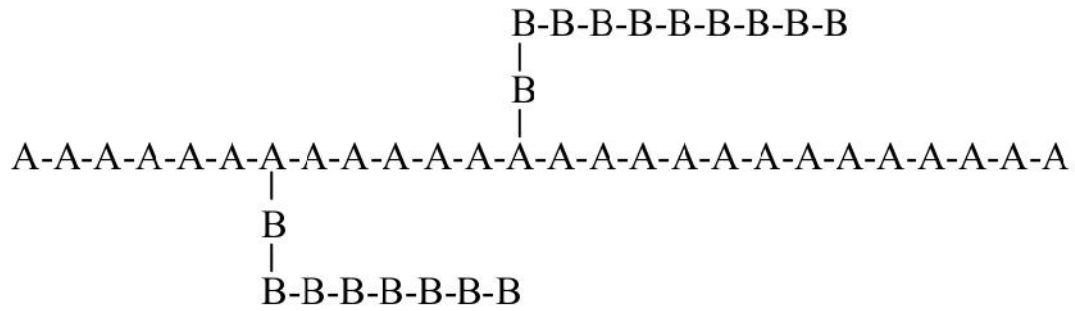


Figure (12) : copolymères séquencés

BIBLIOGRAPHIES : CHAPITRE I

[1] :COUR_POLYM47.

[2] : La chimie des polymères. Société Francophone de Biomatériaux Dentaires-8-. P. WEISS. (2009).

[3] : La chimie des polymères. Société Francophone de Biomatériaux Dentaires-9-. P. WEISS. (2009).

[4] : La chimie des polymères. Société Francophone de Biomatériaux Dentaires-11-. P. WEISS. (2009).

[5] :COUR_POLYM47,page-17-.

[6]: Compendium of Chemical Terminology, Alan D. MacNaught, Andrew R. Wilkinson Blackwell Science, 1997 - 450 pages.

[7] : Traité de chimie organique édition 2004 K. Peter C. Vollhardt, Neil E. Schore .

[8] : Stanley R Sandler et Wolf KaroRobert, Polymer syntheses , Gulf Professional Publishing, 1992, 332 p.

[9] : Jean-Pierre Mercier et Ernst Maréchal, Traité des matériaux, vol. 13 : Chimie des polymères : synthèses, réactions, dégradations, Lausanne, Presses polytechniques et universitaires romandes, 1996 (réimpr. 1993), 448 p. (ISBN 2-88074-240-4)

[10] : C.M. Guldberg and P. Waage, "Concerning Chemical Affinity" Erdmann's Journal für Practische Chemie, (1879), 127, 69-114.

[11]: McNaught, A. D.; Wilkinson, A. (1996). "Glossary of basic terms in polymer science (IUPAC Recommendations 1996) ". Pure and Applied Chemistry **68**: 2287–2311.

[12]: Painter P. C. and Coleman M. M., Fundamentals of Polymer Science, CRC Press, 1997, p 14.

CHAPITRE II : LES POLYMÈRES PHÉNOLIQUES

Chapitre II : Les polymères phénoliques

II.1 Introduction

Les polymères ou résines phénoliques comprennent une grande famille d'oligomères et les polymères, qui sont des produits différents de phénols ayant réagi avec du formaldéhyde, ils sont des matériaux synthétiques polyvalents avec une large gamme d'applications commerciales contre-plaqué adhésifs représentent près de la moitié de toutes les applications phénoliques tandis que le bois de liaison et les matériaux d'isolation font aussi une portion importante ^[13], d'autres utilisations pour les composés phénolique les revêtements, les adhésifs, les liants pour abrasifs, de l'automobile et électrique composants, packaging électronique, et les matrices pour les composites.

Les résines phénoliques ont été découvertes par Baeyer en 1872 grâce à une réaction de phénols et de l'acétaldéhyde (catalyse acide), Kleeberg a trouvé en 1891 que des produits résineuses pourraient également être formés par réaction du phénol avec le formaldéhyde, mais Baekeland qui a accordé des brevets en 1909 décrivant à la fois le résol catalysé par une base et en présence de catalyse acide des produits novolaques (connu sous le nom de bakélite résines) ^[14].

Les oligomères phénoliques sont préparés en faisant réagir des phénols ou phénol substitué par formaldéhyde ou d'autres aldéhydes, selon les conditions de la réaction par exemple le pH et le rapport du phénol au formaldéhyde, deux types de résines phénoliques sont obtenues. Novolaque sont dérivés d'un excès de phénol dans des conditions neutres acides, tandis que les réactions dans des conditions de milieu basique en utilisant un excès de formaldéhyde résultent en le résol.

Ces copolymères peuvent être synthétisés par condensation d'un mélange de phénol ou d'acide hydroxybenzoïque et du formaldéhyde.

Les résines chélatantes sont principalement préparées par deux méthodes :

- Incorporation du groupement fonctionnel dans la matrice de polymère.
- polymérisation ou copolymérisation de monomère porteur de groupement fonctionnel

Takamasa Nonakaa ^[15] a préparé une résine dérivée de la résine phénolique par la deuxième méthode, figure (13).

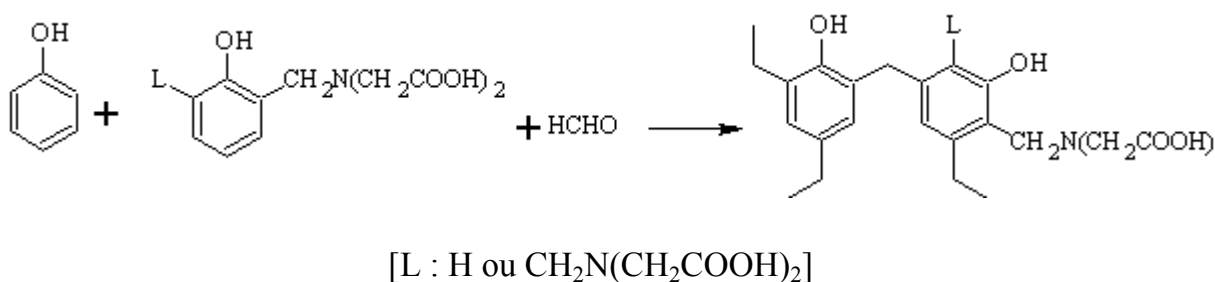


Figure (13) : Méthode de synthèse la résine de l'acide iminodiacétique

II.2 Polycondensation

Les réactions de polycondensation consistent en l'union de molécules polyfonctionnelles par les réactions habituelles d'estérification, d'amidification, d'anhydrification etc..... la réaction s'effectue avec élimination d'un constituant qui, le plus souvent, est de l'eau, mais qui peut être un hydracide, de l'ammoniac ou tout autre sous produit.

Les réactions de polycondensation se produisent soit par chauffage, soit sous l'action des catalyseurs, elles correspondent à une suite de réactions entre de petites molécules.

Les résines bakélite formé par condensation du phénol et du formaldéhyde, sont des exemples, figure (14).

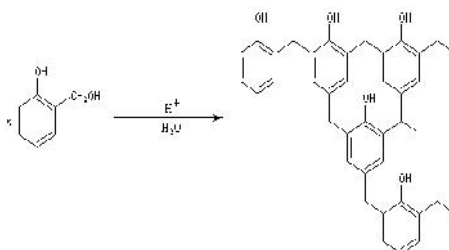


Figure (14) : Réaction de condensation du phénol et du formaldéhyde

II.3 Les phénoplastes

On désigne sous le nom général de phénoplastes les produits de polycondensation des phénols et des aldéhydes dont les plus courantes sont des polymères obtenus à partir du formaldéhyde et du phénol ordinaire (résines formophénoliques) qui ont été préparés industriellement, dès 1909, par Baekeland sous le nom de Bakélites.

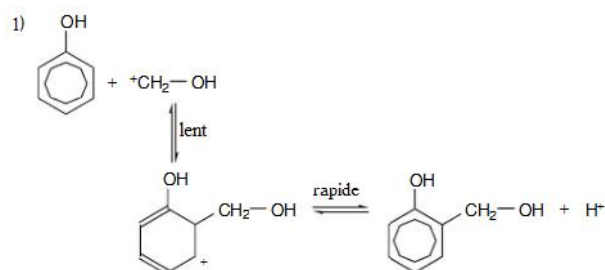
II.3.1 Résines formophénoliques

Ces résines sont obtenues par condensation du phénol avec le formaldéhyde en milieu acide ou alcalin. La fixation a lieu en ortho et en para de la fonction phénolique et conduit, à des composés macromoléculaires à réseau tridimensionnel.

II.3.1.a Résines Novolaque

Les précurseurs les plus courants pour la préparation des oligomères et des résines Novolaque, Trois réactivités de substitution aromatique électrophile sont disponibles sur le phénol qui donnent lieu à trois types de liens entre les cycles aromatiques, c'est-à-dire ortho-ortho, ortho-para, et para-para. La complexité de l'isomère conduit à des amorphes matériels, pour une chaîne de Novolaque avec 10 groupes phénol isomères ^[23], ce qui rend la séparation de composés phénoliques purs à partir du novolaques presque impossible.

Novolaque sont préparés avec un excès de formaldéhyde par rapport au phénol dans des conditions acides, figure (15).



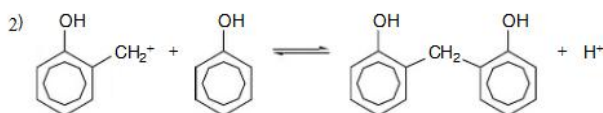


Figure (15): Mécanisme de la synthèse du Novolaque par substitution aromatique électrophile.

La réaction entre le phénol et le formaldéhyde est exothermique. Par conséquent, la température doit être contrôlée pour éviter l'accumulation de chaleur, en particulier pendant les premiers stades de la réaction ^[23].

Avec un catalyseur acide, les premiers termes de la condensation sont des dihydroxydiphénylméthanés. La réaction se poursuit en donnant des macromolécules linéaires de masse moléculaire peu élevée, de l'ordre de 500 à 1000 monomères. Ces polymères sont solubles dans l'alcool et sont employés comme succédanés de la gomme laque dans l'industrie des vernis (Novolaque), figure (16).

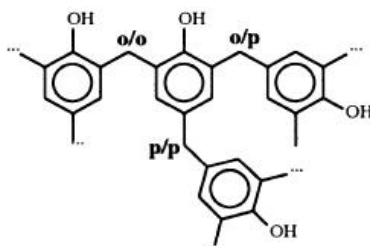


Figure (16): la structure chimique du Novolaque

II.3.1.b Résine résol

Résol sont préparés dans des conditions alcalines en utilisant un excès de formaldéhyde par rapport au phénol (1/1 à 3/1) à des températures typiques de 60-80°C, les catalyseurs basiques couramment utilisés sont NaOH, Na₂CO₃, KOH, K₂CO₃, Ba(OH)₂, NH₃, RNH₂ et R₂NH.

b)-Avec les catalyseurs alcalins, les premiers termes de la réaction sont des phénols-alcools, la fonction méthylol se trouvant encore en ortho ou en para de la fonction phénol.

Ces phénols-alcools se polycondensent avec départ d'eau en donnant des produits analogues aux précédents mais présentant des groupements méthylol terminaux (résols) d'une masse moléculaire de l'ordre de 500 qui sont solubles et fusibles.

Mais la réaction peut se poursuivre en donnant des macromolécules plus ou moins ramifiées (stade résitol) dont la solubilité et la fusibilité diminuent au fur et à mesure que la réaction progresse, figure(17).

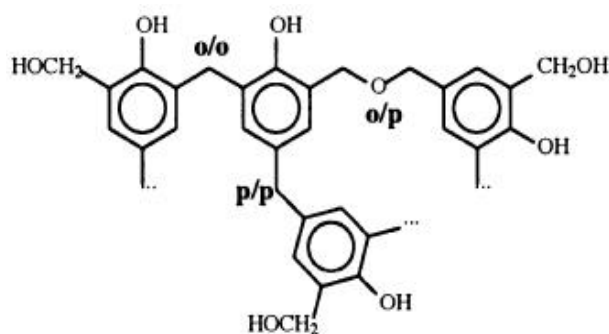


Figure (17) : La structure chimique du Résol

La polycondensation conduit finalement à un réseau macromoléculaire tridimensionnel infusible et insoluble.

Il semble que la structure des résines phénoliques soit en réalité beaucoup plus complexe et que les noyaux aromatiques ne soient pas liés uniquement par des ponts méthyléniques.

Il existe certains ponts oxyméthyléniques instables à la chaleur, redonnant avec dégagement de formaldéhyde des ponts méthyléniques et avec départ d'eau des formes méthylène-quinones susceptibles de fournir de nombreuses réactions secondaires, figures (18, 19, 20,21).

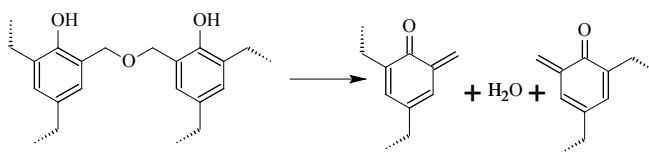


Figure (18) : la formation de ponts diméthyléniques

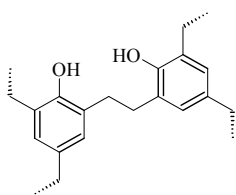


Figure (19) : La formation de ponts stilbéniques

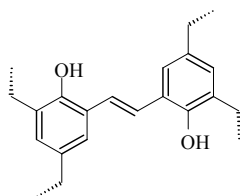


Figure (20) : Encore des noyaux chomanes par des additions du type diénique.

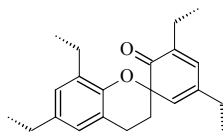


Figure (21) : Réactions secondaires

Le remplacement du formaldéhyde par le fufural fournit des produits particulièrement résistants (durite).

L'emploi du résorcinol, au lieu du phénol, permet aussi la fabrication de colles pour métaux, bois, matières plastiques (pénacolite).

Du point de vue pratique, le catalyseur alcalin le plus utilisé est l'ammoniac, mais beaucoup d'autres ont été indiqués (hydrazine, hydroxylamine, acétanilide, amines diverses, triéthanol amine, chaux, baryte, phénate de magnésium etc.

Les catalyseurs acides sont nombreux (H_2SO_4 , H_3PO_4 , HCl , SO_2 , H_2S , acide borique, acides organiques, acides sulfoniques etc.).

Certains sels peuvent aussi servir de catalyseurs (chlorures métalliques, carbonates, phosphates, silicates etc.).

La condensation du phénol et du formaldéhyde peut être réalisée par voie sèche ou aqueuse, dans le procédé à sec, le formol est introduit sous forme d'hexaméthylène tétramine, le trioxyméthylène peut être aussi employé.

Dans les procédés humides, on peut mélanger en une seule phase du formol à 35-40 % de formaldéhyde, et du phénol en proportions convenables ^[25].

II.3.2 Phénoplastes échangeurs d'ions

Ces produits ont pris un grand développement technique au cours de ces dernières années, les résines échangeuses de cations sont des phénoplastes comportant des groupements acides carboxyliques ou sulfonique sur certains de leurs noyaux aromatiques.

On peut les préparer en polycondensant, du formaldéhyde avec un mélange d'acides O et P-phénol sulfoniques, figure(22).

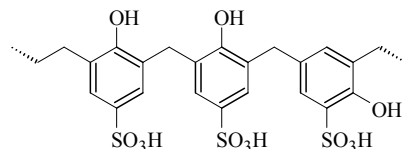


Figure (22) : Structure des phénoplastes échangeurs d'ions

Ou encore du formaldéhyde avec de l'acide dihydroxy-3,5 benzoïque, figure(23).

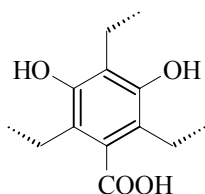


Figure (23) : Structure des phénoplastes échangeurs d'ions

Dans les années 1930, on découvrit l'aptitude des produits organiques sulfonés à se comporter comme des échangeurs cationiques ^[26], les résines phénoliques sulfonées furent alors obtenus par condensation de l'acide m-phénol sulfonique (hydroxy-3-benzène sulfonique) avec du formol, figure(24).

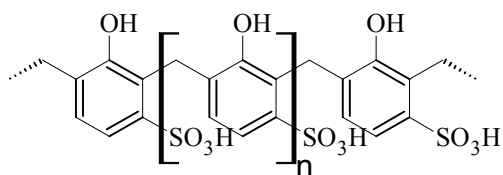


Figure (24) : Structure d'une résine phénolique sulfonée

Dans la réaction de phénol-formaldéhyde, deux types de prépolymère peuvent être réalisés dans des conditions de réaction, le pH et le rapport molaire du phénol au formaldéhyde (P/f).

Les novolaques sont dérivés d'un excès du phénol, P/f 1/0.75, sous les conditions acides, tandis qu'avec les réactions dans des conditions basiques en utilisant un excès du formaldéhyde, P/f 1/1.0-3.0 (résols) ^[27]

En plus, le rapport molaire entre phénol/formaldéhyde joue un rôle important dans la synthèse des résines phénoliques ^[28], tableau (1).

Résultats du rapport p/F	Résol			Novolaque		
	1	2	3	1	2	3
p/f	1.3	1.9	2.5	0.5	0.7	0.9
M _n	240	380	400	380	390	390
M _w	460	630	670	540	560	580
M _w / M _n	1.92	1.66	1.67	1.44	1.42	1.49
Viscosité (mpa.s)	157	445	1390	22.6	25.7	29.8

M_n : masse en nombre M_w : masse en poids

Tableau (1): variation du rapport molaire du formol/phénol des résines Phénoliques

Un rapport molaire P/F inférieur à un, doit être appliqué à la préparation du résol, afin de fournir une source des groupes de méthylol, d'autre part le novolaque ne contient pas des groupes de méthylol en sa molécule ce qui implique que l'excès du formaldéhyde ne soit pas nécessaire, par conséquent un rapport molaire de phénol/formaldéhyde supérieur à un est employé dans ce cas.

II.4 Les type des catalyseurs utilisés

La catalyse est exigée pour synthétiser le polymère.

Quand la base est employée, les matériaux sont connus comme des "résols" et quand des acides sont employés, les matériaux sont connus comme "Novolaque" ^[16] quand la réaction est effectuée à une conversion élevée le résultat est fortement réticulée, souvent noir, solide, dur, imperméable.

Le mécanisme de la polymérisation implique la substitution électrophile aromatique, suivie des réactions de condensation qui mènent à la réticulation.

II.4.1 Les catalyseurs alcalins

Généralement sont : Na_2CO_3 , NaOH , NH_4OH , les résols sont les hydroxyméthylphénols (HMP) multifonctionnels fortement branchés formés à partir d'une réaction de substitution électrophile aromatique du phénol et du formaldéhyde catalysé par une base.

Il y a deux voies par les quelles les prépolymères du résol peuvent être formés. Le premier se produit sous des conditions neutres ou faiblement acides et aux températures moins de 130°C , peut être donne se cas structures de dihydroxydibenzyléther sont prédominant.

La seconde se produit sous des conditions alcalines et aux températures entre 130 et 150°C , où le hydroxydiphénylméthane est un produit principal.

La réaction commence quand le phénol est déprotoné par le catalyseur basique, figure (25).

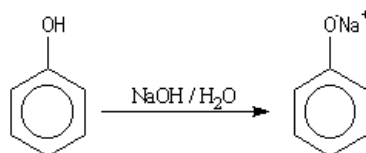


Figure (25) : Formation de phénoxyde

Ensuite le phénoxyde attaque le formaldéhyde par l'intermédiaire des positions ortho- ou Para, figure (26).

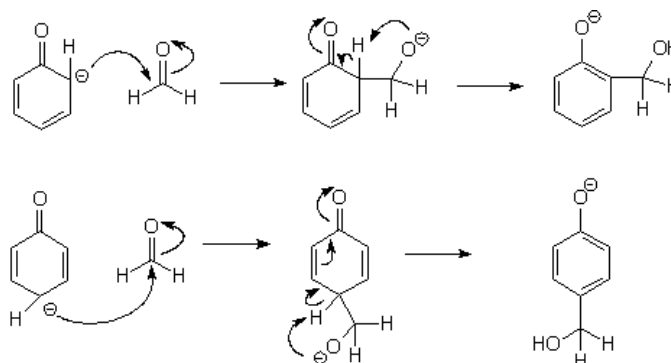


Figure (26) : Réaction du phénoxyde avec le formaldéhyde position para ou ortho

La réaction peut se produire encore aux positions activées restantes le résultat est un mélange de tous les composés possibles de méthylol, mono -, di -, et tri-substitué, figure (27).

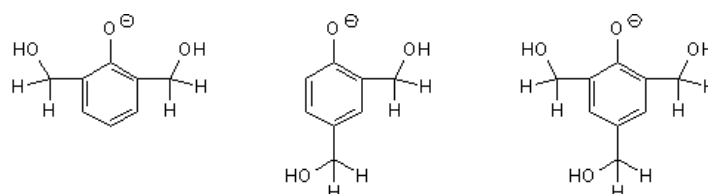


Figure (27) : Réaction du phénoxyde avec le formaldéhyde

D'autres réactions produisent des ponts en méthylène ou en éther à toutes les positions possibles, en premières parties de la réaction les composés fortement embranchés et oligomères formées sont toujours soluble, un fort chauffage accomplit la réaction, figure(28).

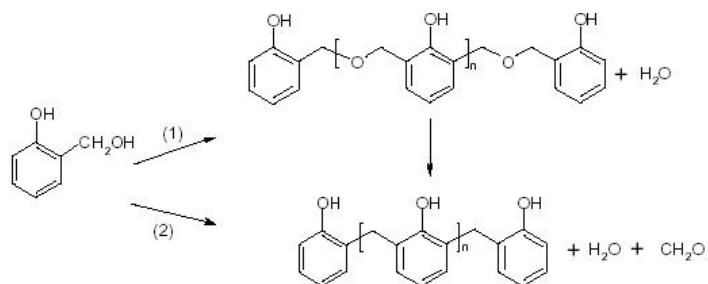


Figure (28) : Formation du résol

Le résultat est une structure insoluble fortement réticulée et irrégulière, figure (29).

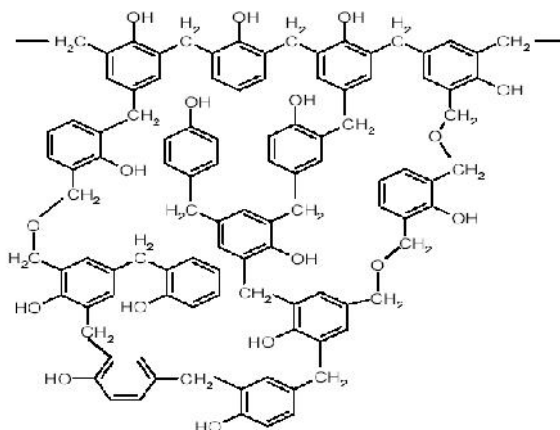


Figure (29) : Formation d'un réseau réticulé

II.4.2 Les catalyseurs acides

Sont ; H_3PO_4 , HCl , H_2SO_4 . La réaction est une substitution électrophile en ortho/para sur un aromatique activé une série de réactions analogues se produit dans des conditions acides, d'abord des dérivés de méthylol sont formés.

Le novolaque est produit à partir de la réaction de condensation du phénol et formaldéhyde en utilisant un catalyseur acide, figure (30).

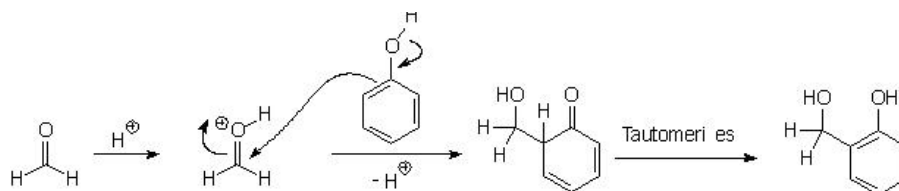


Figure (30) : Réaction de condensation du phénol sur formaldéhyde protoné

Les réactions de condensation catalysées par un acide construisent des ponts en méthylène, figure (31).

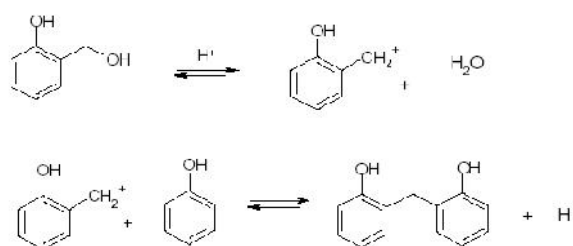


Figure (31) : Réaction d'hydroxyméthylation en milieu acide

Un édifice tridimensionnel rigide est obtenu par réaction sur les autres positions. Ce composé est thermodurcissable ^[18], il a été commercialisé sous le nom de Bakelite ^[19], Figure (32).

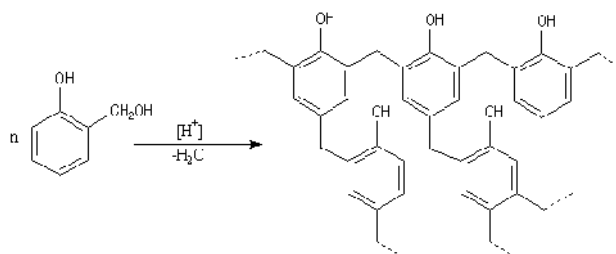


Figure (32) : Structure d'une résine tridimensionnelle (Bakélite)

II.5 Mousse phénolique

Les mousses à base de résine phénol-formol sont utilisées comme isolant thermique (isolation des toitures plates), âmes de panneaux, emballages et comme matériaux des produits d'art et d'artisanat ^[20].

Suivant le type de mousse à obtenir, les résines utilisées sont des résols à chaînes plus au moins large, la polycondensation se fait en milieu acide par réaction sur le

résol d'un acide minéral (sulfurique ou chlorhydrique) ou organique acide para toluène sulfonique (APTS) ou acide phénol sulfonique (APS), c'est une réaction très exothermique.

II.6 Dérivées des résines phénoliques

Certains composés phénoliques monosubstitués peuvent être employés dans la synthèse des résines phénoliques.

Les phénols monosubstitués qui peuvent être employés sont le crésol, p-aminophénol et le chlorométhyl phénol, figure (33, 34,35 ,36).

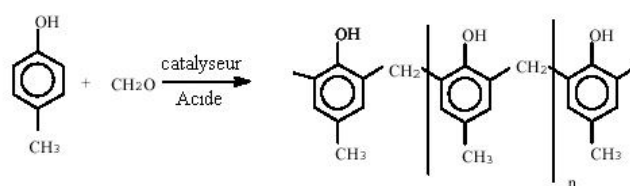


Figure (33) : Structure de la résine (PCF)

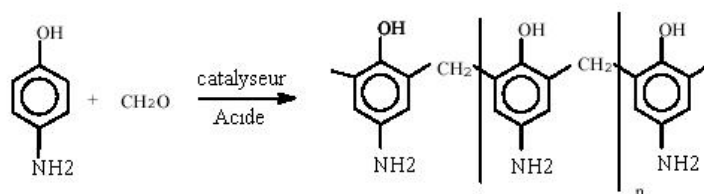


Figure (34) : Structure de la résine p-aminophenol/formol

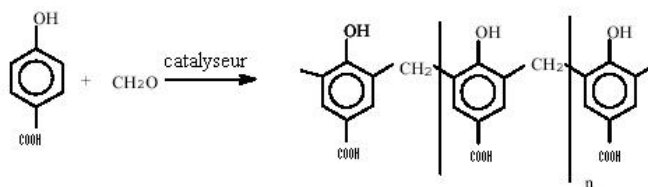


Figure (35) : Structure de résine p-hydroxybenzoïque acide/formol

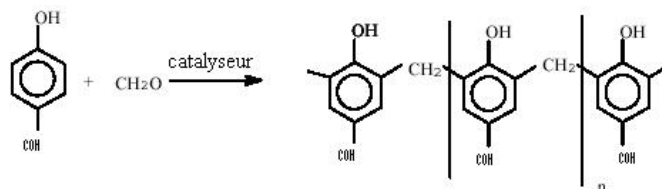


Figure (36) : Structure de résine p-hydroxybenzaldehyde/formol

II .7 L'utilisation des résines

Ces polymères ont de nombreuses applications^[21], particulièrement comme adhésive comme reliures dans le contre-plaqué, les panneaux de particules, et les roues de meulage abrasives, les couvercles chimique-résistants de fiole, les poignées ou les boutons sur des pots et des casseroles, fabrication de bois fibreux et granulé, matériaux d'isolation, et mélanges abrasifs enduits, saturation de papier, Composants des véhicules à moteur , matériaux ablatifs ^[22], produits de mousse,...etc.

Les résines de Novolaque sont employées comme vernis photosensible dans le microlithography dans la fabrication des puces.

BIBLIOGRAPHIES : CHAPITRE II

[13]: Society of Plastic Industries Facts and Figures, SPI, Washington, DC, 1994.

[14]: A. Knop and L. A. Pilato, Phenolic Resins—Chemistry, Applications and Performance, Springer-Verlag, Berlin, 1985.

[15] : L. Bibliane Thèse de Doctorat de l'Université Joseph Fourier –Grenoble 1, France, (1990).

[16]: R. W. Martin, “The Chemistry of Phenolic Resins”, New York, John Wiley & Sons, 1956.

[17]: Lin-Gibson, S.; Riffle, J. S. Chemistry and Properties of Phenolic Resins and Networks .In Synthetic Methods in Step-Growth Polymers. Rogers, M E, Long, T E, Eds. John Wiley & Sons, Inc., (2003). 365.

[18]: Lius, S B. ; Yang, J.F.; Yu, T.L. Polym. Eng Sci (1995),35

[19] : La cour de C_{42} Réactivité de la fraction organique (2000).

[20]: Guide to plastics, by the editor of modern plastics Encyclopidia, Mc Graw-Hill Inc, New york, 1976

[21]: webmaster@psu.edu; 2004

[22]: Anthony H. Conner, Linda F. Lorenz, Kolby C. Hirth, Accelerated Cure of Phenol-Formaldehyde Resins: Studies With Model Compounds, USDA Forest Service, Forest Products Laboratory, 53705-2398. February 2002.

[23]: A. Knop and W. Scheib, Chemistry and Application of Phenolic Resins, Springer-Verlag, New York, 1979.

[24]: S. R. Sandler and W. Karo, Polymer Synthesis, 2nd ed., Vol. 2, Academic Boston, 1992.

[25]: G. Champetier et L. Monnerie, "Introduction à la chimie macromoléculaire". Masson, Paris, 1969.

[26]: E. BOWERS, ion-exchang softening, chap, 10, in water quality and treatment, AWWA, McGraw-Hill, New York.1971

[27]:Lin-Gibson, S.; Riffle, J. S. Chemistry and Properties of Phénolic Resins and Networks.In Synthetic Methods in Step-Growth Polymers.Rogers, M E, Long, T E, Eds. John Wiley & Sons, Inc.:(2003). 365.

[28]: Activation Energy and Curing Behavior of Resol- and Novolac-Type Phenolic Resins by Differential Scanning Calorimetry and Thermogravimetric Analysis Young-Kyu Lee, (2002).

CHAPITRE III : PARTIE EXPÉRIMENTALE

Chapitre III Parité Expérimentale

Dans ce chapitre on décrit en bref les différentes techniques expérimentales utilisées dans notre travail.

III.1 Spectroscopie infrarouge IR

III.1.1 Définition

Spectroscopie infrarouge c'est une absorption du rayonnement infrarouge, la région infrarouge utilisée dans la plupart des cas en spectroscopie IR va de 2,5 μm à 16 μm , les pics d'absorption infrarouge sont généralement repères par leur nombre d'onde (cm^{-1}), c'est-à-dire le nombre de crêtes d'onde par centimètre.

La conversion de la longueur d'onde en nombre d'onde (cm^{-1}), équation (1).

$$\bar{\nu}=1/\lambda. \quad (1)$$

Par conséquent, la région d'IR habituellement utilisée va de 4000 à 400 cm^{-1} .

Le rayonnement infrarouge est un rayonnement d'énergie relativement réduite, d'environ 8 à 50KJ/mol, cette énergie est trop faible pour provoquer une excitation électronique mais correspond tout juste aux énergies d'élongation et de déformation appelées la vibration de liaison ^[29].

III.1.2 Principe de base de l'infrarouge

L'infrarouge est une énergie électromagnétique regroupant les longueurs d'onde comprise entre 0.8 et 100 μm et qui est divisée en proche infrarouge 0.8 et 2.5 μm , moyen infrarouge 2.5 - 25 μm et l'infrarouge lointain 25 -100 μm ^[30].

Bien que la spectrométrie d'absorption dans l'infrarouge puisse être utilisée pour l'observation de spectre de rotation ou même de spectre électronique.

L'énergie de vibration de la molécule excitée par le rayonnement infrarouge peut s'accroître par absorption d'un photon incident dont l'énergie $h\nu$ est égale à la différence d'énergie entre deux niveaux de vibration quantifiés chacun par un nombre quantique n .

Cette absorption d'énergie se traduit par un affaiblissement des faisceaux incident aux énergies, donc aux fréquences de vibration correspondantes.

Les transitions les plus probables appelées vibration fondamentales correspondent au passage des niveaux fondamentale $n=0$ vers le niveau excité $n=1$.

Lorsque la différence entre les nombres quantiques de vibration est supérieure ou égale à 2, les transitions sont dites harmoniques ou de combinaison.

Leurs fréquences se trouvent le plus souvent dans le domaine proche infrarouge et elles sont de faibles intensités par rapport aux bandes fondamentales, figure (37).

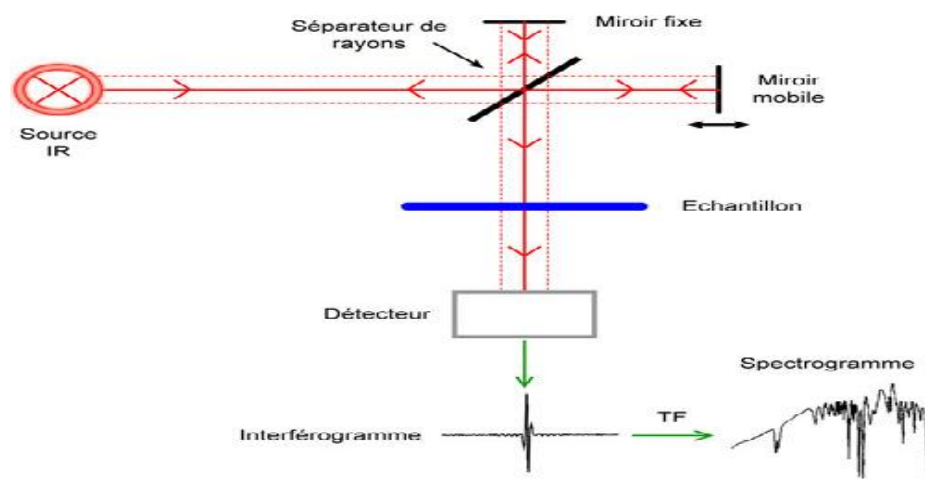


Figure (37) : Le principe d'un spectrophotomètre IR

Dans le cas le plus simple d'une molécule diatomique A-B, la seule vibration possible est une élongation le long de l'axe qui relie les deux atomes.

Cette vibration ressemble à l'oscillation entre deux corps A, B de masse respective m_A et m_B connectées par un ressort de raideur K.

La fréquence de l'oscillation peut être déterminée en première approximation par l'équation ^[31] (2).

$$V(\text{HZ}) = \frac{1}{2\pi c} \frac{\sqrt{k}}{\mu} \quad (2)$$

Avec :

K: la constante de force de l'oscillateur.

μ : masse réduite: $1/\mu = 1/m_A + 1/m_B$

III.1.3 Les modes de vibration

Des molécules linéaires et non linéaires formées de N atomes possèdent respectivement $3N-5$ et $3N-6$ fréquences de vibration dites fondamentales.

Les vibrations les plus étudiées sont les vibrations de valence (symétriques ou stretching et asymétrique) et les vibrations de déformations angulaires ^[32].

III.2 Spectroscopie UV – visible

III.2.1 Principe d'un spectrophotomètre

Un spectrophotomètre UV-visible est constitué de :

- d'une source de lumière blanche
- d'un monochromateur permettant de sélectionner une radiation monochromatique de longueur d'onde précise.
- d'un séparateur de faisceau.

En sortie du séparateur, un faisceau traverse la cuve contenant le solvant (généralement de l'eau distillée), un second faisceau traverse la solution à analyser, figure (38).

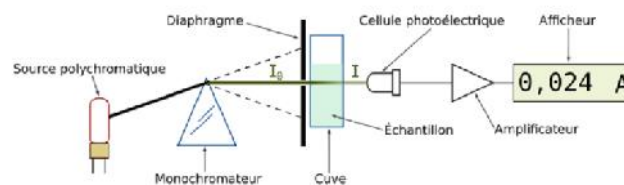


Figure (38) : Le principe d'un spectrophotomètre UV – visible

La comparaison des deux faisceaux d'intensités respectives I (la solution) et I_0 (le solvant) permet de calculer l'absorbance A de l'échantillon, équation (3).

$$A = \log \left(\frac{I_0}{I} \right) \quad (3)$$

La courbe qui représente l'absorbance en fonction de la longueur d'onde est appelée le spectre de l'échantillon, équation (4).

$$A = f(\lambda) \quad (4)$$

III.2.2 Spectre UV-visible

Pour chaque longueur d'onde, l'absorbance est mesurée et les données recueillies sont utilisées pour tracer les courbes d'absorbance A (en ordonnée) en fonction de la longueur d'onde λ (en abscisse).

Afin d'obtenir un spectre UV-visible, la solution est soumise aux rayonnements dont la longueur est comprise dans l'intervalle 200 - 400 nm (domaine des ultraviolets proches) et dans l'intervalle 400 - 800 nm (domaine de la lumière visible).

Le graphique ainsi obtenu constitue un spectre UV-visible.

Un spectre UV-visible comporte toujours une longueur d'onde λ_{\max} pour laquelle l'absorbance est maximale A_{\max} , figure (39).

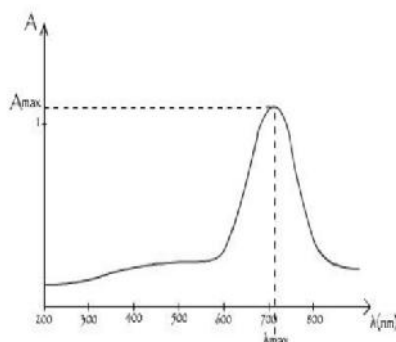


Figure (39) : La courbe d'absorbance A en fonction de la longueur d'onde λ .

λ_{\max} est une grandeur caractéristique propre à chaque espèce chimique elle permet donc d'identifier l'espèce chimique en solution.

Quand les solutions sont diluées (concentration molaires inférieures à 10^{-4} mol. L⁻¹), l'absorbance A d'une solution colorée est proportionnelle à la concentration molaire des espèces colorées C c'est la loi de Beer-Lambert, l'équation (5).

$$A = \epsilon \cdot l \cdot c \quad (5)$$

- * ϵ : coefficient d'extinction molaire qui dépend du solvant, de la température, et de la longueur d'onde (en L. mol⁻¹cm⁻¹)
- * l : épaisseur de solution traversée (en cm)
- * C : concentration molaire de l'espèce colorée dans la solution
- * A : l'absorbance est sans unité.

III.3 Partie Pratique

III.3.1 Mode opératoire de synthèse de la résine phénol-formaldéhyde (PF)

Dans un ballon équipé d'un montage sous reflux on introduit 31,33 g de phénol 35,33 g de formaldéhyde et 8.33 g de NaOH à 40 % le mélange réactionnel et chauffé à 40°C sous agitation pendant 20 mn.

En suite la température de mélange réactionnel est augmentée à 90°C et le mélange et maintenu à cette température environ 50 mn.

On ajoute par la suite 8 g de formaldéhyde et 8 ml d'eau distillée le mélange et ensuite chauffé à 85°C jusqu'à le changement de la viscosité du milieu, la résine est ensuite refroidi à 30°C.

III.3.2 Mode opératoire de synthèse de la résine phénol-urée- formaldéhyde

Dans un ballon équipé d'un montage sous reflux et d'agitation magnétique, on introduit 32.33 g de formaldéhyde le pH du milieu est maintenu entre 7 et 8 par une solution de soude à 30 % après agitation pendant 5 min, on ajoute graduellement 15 g d'urée l'agitation est maintenu une deuxième fois pendant 10 min, le mélange réactionnel est ensuite chauffé à 90°C durant 70 min, la solution est refroidie par la suite jusqu'à température ambiante, le produit est nommé MMU.

Dans un ballon équipé d'un montage sous reflux et d'une agitation magnétique on introduit 23.66 g de phénol, 8.66 g de NaOH à 40% et 27.66g de formaldéhyde et en ajoute 2% de catalyseur d'oxyde de magnésium (MgO).

La solution est chauffé à 70°C, pendant 30 min, on rajoute ensuite le MMU, le mélange est chauffé à 90°C pendant 50 min.

Après on ajoute 7 g de formaldéhyde et 7 ml d'eau distillé et le chauffage est maintenu a la même température durant 20 min.

Ensuite on ajoute 6.33 g d'urée et on chauffe la solution à température de 85°C jusqu'à changement de la viscosité du milieu.

BIBLIOGRAPHIES : CHAPITRE III

[29]: ALYN WILLIAM JOHNSON, « Invitation à la chimie organique », 2003 page 371.

[30]:CAROLE LAPOINTE-VIGNOLA-JEAN AMIOT « Science et technologie du lait » transformation du lait, 2002 page 64.

[31]:JOHN LYNCH, « analyse physico-chimique des catalyseurs industriels manuel pratique de caractérisation » 2001, page 244.

[32]:Marcel chavanne, organique expérimentale; modulo éditeur, p413.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

III.4 Caractérisations spectroscopiques des résines PF et PUF

Donne IR de la résine phénol-formaldéhyde (PF), figure (40).

III.4.1 Spectre infrarouge IR de PF

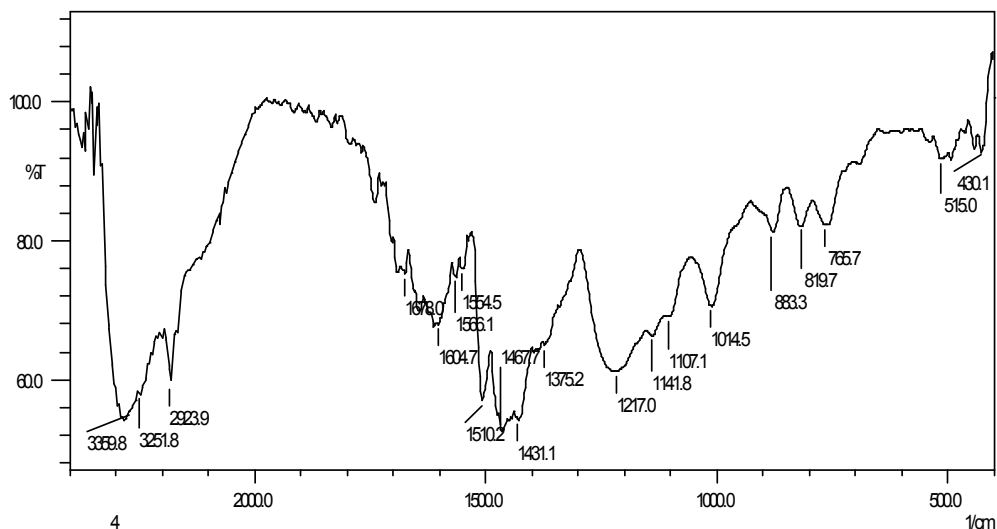


Figure (40) : IRTF de la résine phénol formaldéhyde (PF).

III.4.2 Interprétation de Spectre infrarouge IR de PF

- 1- 833.3cm-1et 766.7cm-1 et 515.7cm-1 correspondent à l'absorption IR des liaisons C=C cycle aromatique
- 1- 1107.5cm-1correspondent à l'absorption IR des liaisons C-H aromatiques.
- 2- 1217.0 cm-1 correspondent à la vibration de la liaison C-O phénolique
- 3- 1375.2cm-1 correspondent à la vibration de la liaison O-H phénolique
- 4- 1431.1 et 1467.7cm-1 correspondent à la vibration de la liaison CH₂ cycle benzénique
- 5- 1510.2 cm-1 correspondent à la vibration de la liaison C=C cycle benzénique
- 6- 1566.1et1604.7 cm-1 correspondent à la vibration de la liaison C=C cycle benzénique
- 7- 2923.9 cm-1 correspondent à la vibration de la liaison CH₂ aliphatique
- 8- 3251.8 et 3359.8cm-1 correspondent à la vibration de la liaison O-H libre

Donné IR de résine de la résine phénol- urée- formol (PUF), figure (41).

III.4.3 Spectre infrarouge IR de PUF

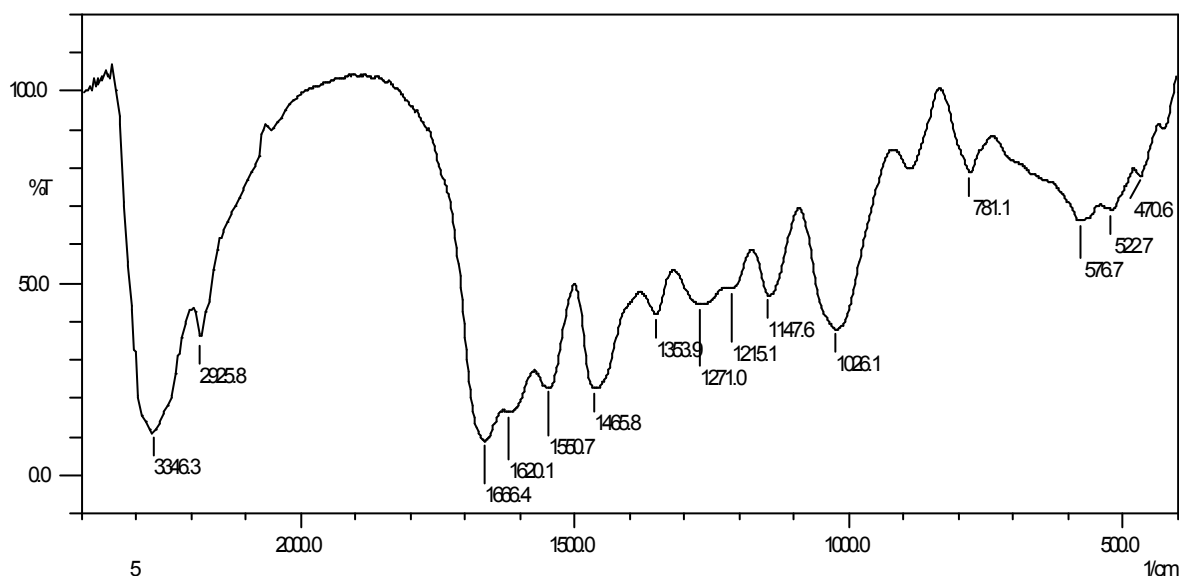


Figure (41) : IRTF de la résine phénol- urée- formaldéhyde (PUF).

III.4.4 Interprétation de Spectre infrarouge IR de PUF

- 2- 781.1cm-1 et 575.7cm-1 et 522.7cm-1 correspondent à l'absorption IR des liaisons C=C cycle aromatique
- 3- 1026.1cm-1 correspondent à l'absorption IR des liaisons C-H aromatiques
- 4- 1147.6cm-1 correspondent à l'absorption IR des liaisons C=C cycle aromatique
- 5- 1215.1 cm-1 correspondent à la vibration de la liaison C-O phénolique
- 6- 1271.0cm-1 correspondent à l'absorption IR des liaisons C-N amine
- 7- 1353.9 cm-1 correspondent à la vibration de la liaison O-H phénolique
- 8- 1465.8 cm-1 correspondent à la vibration de la liaison CH₂ cycle benzénique
- 9- 1550.7 cm-1 correspondent à la vibration de la liaison C=C cycle benzénique
- 10- 1620.1 cm-1 correspondent à la vibration de la liaison C=C cycle benzénique
- 11- 1666.4cm-1 correspondent à l'absorption IR des liaisons C=O amide
- 12- 2925.8 cm-1 correspondent à la vibration de la liaison CH₂ aliphatique
- 13- 3346.3cm-1 correspondent à la vibration de la liaison O-H libre

Donné de spectre ultraviolet UV de formaldéhyde, figure (42).

III.4.5 Spectre ultraviolet UV de formaldéhyde

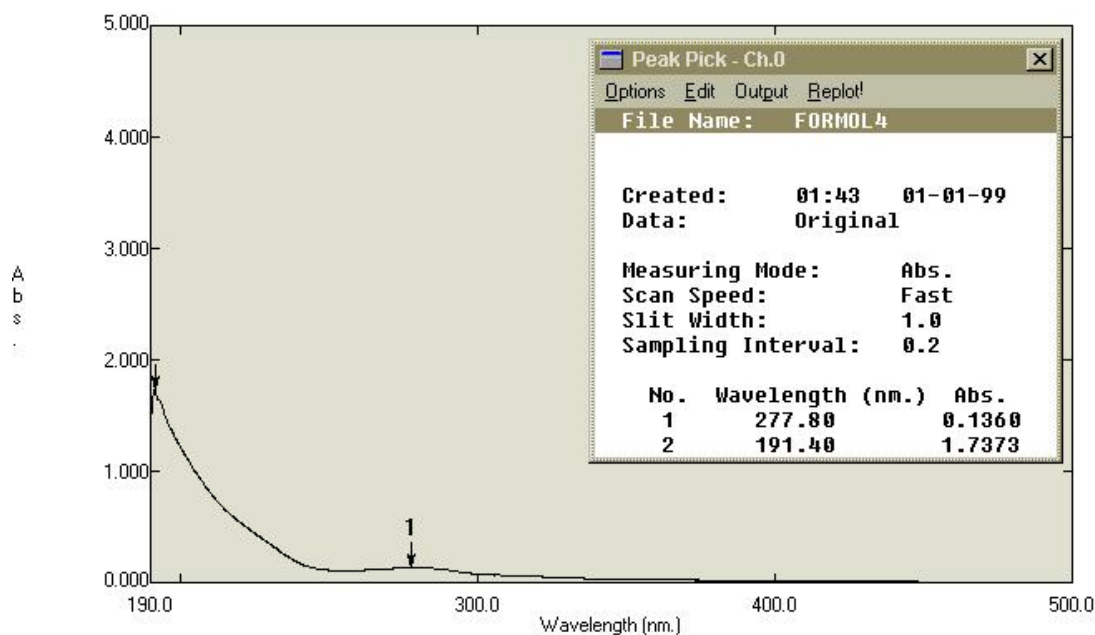


Figure (42) : Spectre ultraviolet UV de formaldéhyde.

III.4.6 Interprétation de Spectre ultraviolet UV de formaldéhyde

1. $\lambda = 277$ nm correspondent la transition $n - \pi^*$.
2. $\lambda = 191$ nm correspondent la transition $n - \sigma^*$.

Donné de spectre ultraviolet UV d'urée, figure (43).

III.4.7 Spectre ultraviolet UV d'urée

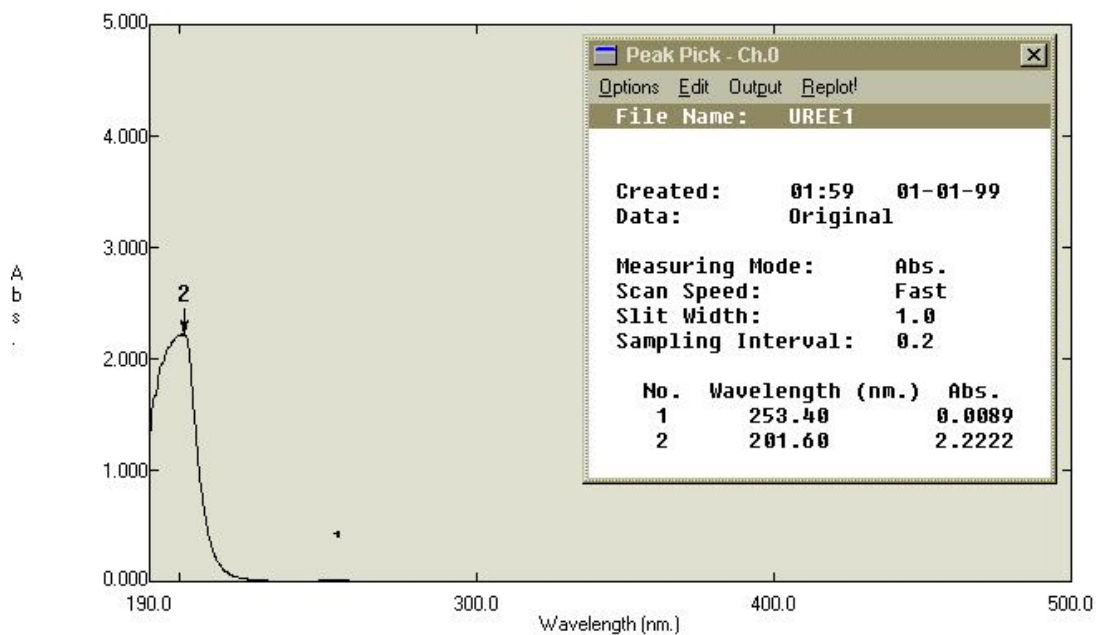


Figure (43) : Spectre ultraviolet UV d'urée.

III.4.8 Interprétation de Spectre ultraviolet UV d'urée

1. $\lambda=201\text{nm}$ correspondent la transition $n - \pi^*$.

Donné de spectre ultraviolet UV de phénol, figure (44).

III.4.9 Spectre ultraviolet UV de phénol

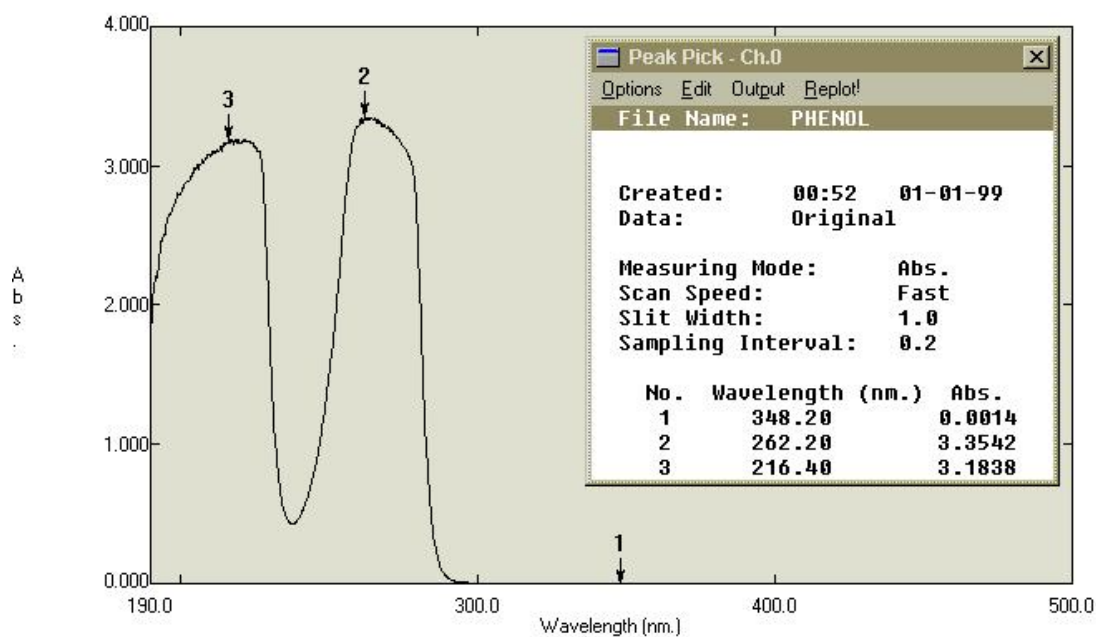


Figure (44) : Spectre ultraviolet UV de phénol.

III.4.10 Interprétation de spectre ultraviolet UV de phénol

1. $\lambda=262$ nm correspondent la transition $n-\sigma^*$.
2. $\lambda=216$ nm correspondent la transition $\pi-\pi^*$.

Donné de spectre ultraviolet UV de la résine phénol- formaldéhyde (PF), figure (45).

III.4.11 Spectre ultraviolet UV de PF

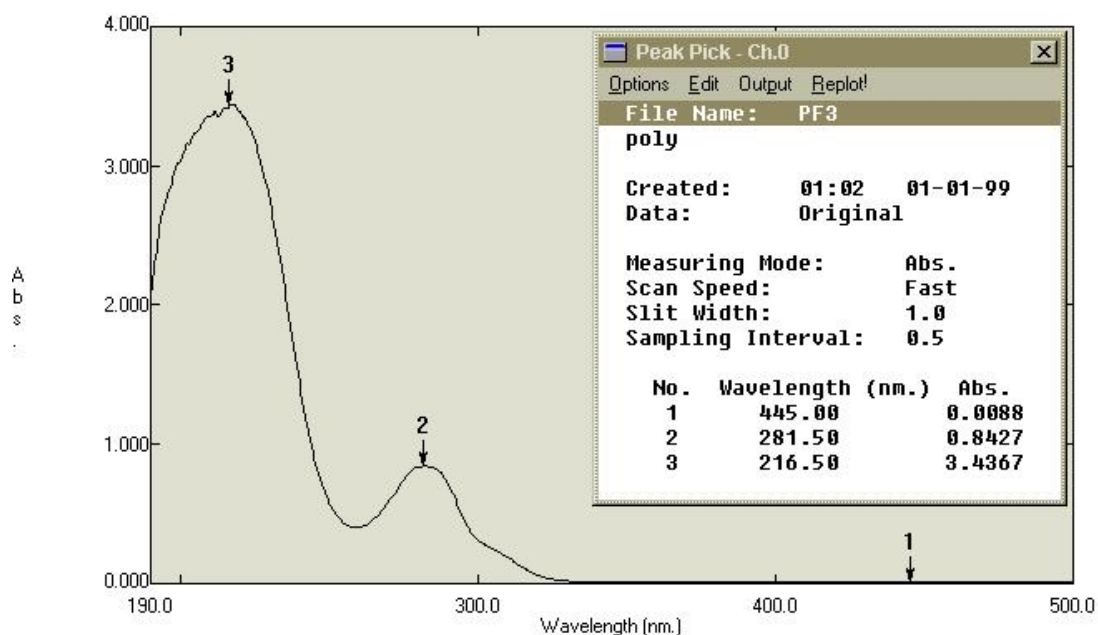


Figure (45) : Spectre ultraviolet UV de la résine phénol- formaldéhyde (PF).

III.4.12 Interprétation le Spectre ultraviolet UV de la résine phénol-formaldéhyde (PF)

1. $\lambda=281\text{nm}$ correspondent la transition $n-\sigma^*$.
2. $\lambda=216\text{nm}$ correspondent la transition $\pi-\pi^*$ noyau aromatique.

Donné de spectre ultraviolet UV de la résine phénol-uréé- formaldéhyde (PUF), figure(46).

III.4.13 Spectre ultraviolet UV de PUF

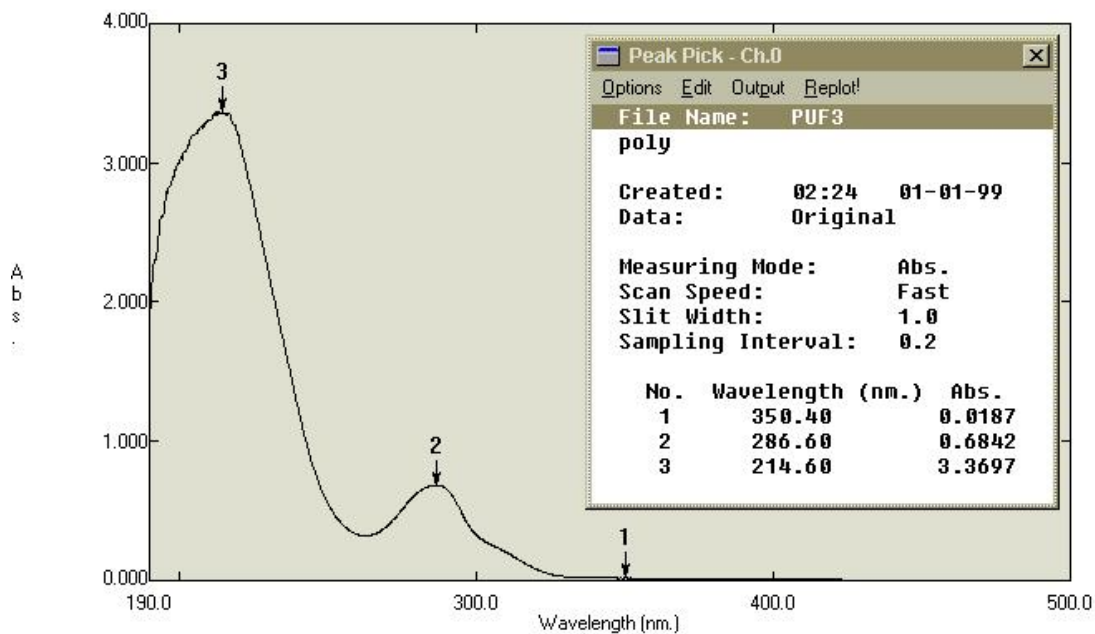


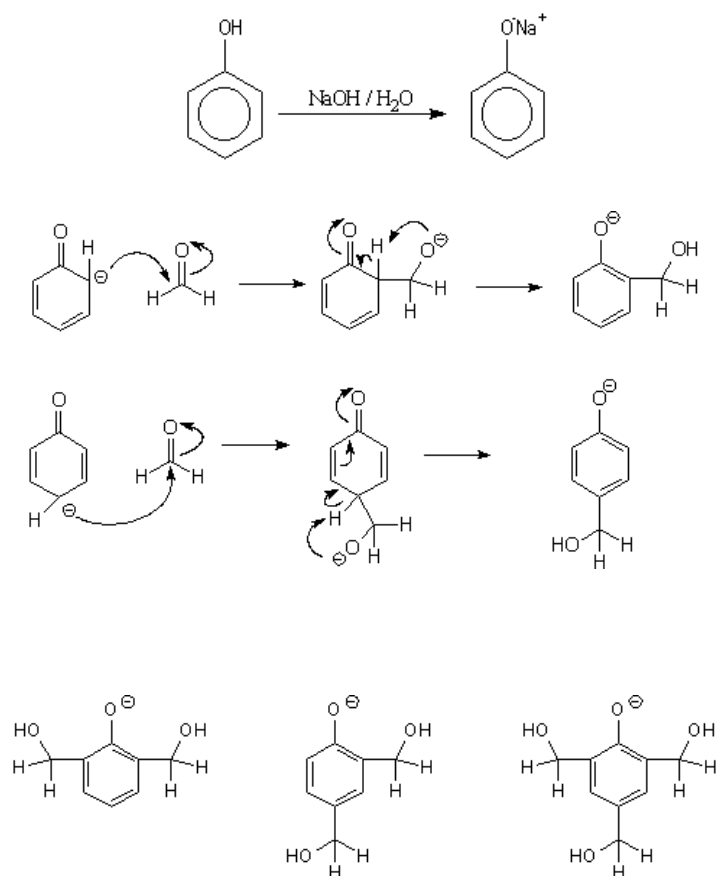
Figure (46) : Spectre ultraviolet UV de la résine phénol-uréé- formaldéhyde (PUF).

III.4.14 Interprétation le Spectre ultraviolet UV de phénol-urée-formaldéhyde(PUF)

1. $\lambda = 350$ nm correspondent la transition $n - \pi^*$ carbonyle.
2. $\lambda = 286$ nm correspondent la transition $n - \sigma^*$.
3. $\lambda = 214$ nm correspondent la transition $\pi - \pi^*$ noyau aromatique.

III.5 Mécanisme proposé pour polycondensation de (PUF)

Nous allons proposer un mécanisme de la réaction de polycondensation de résine (PUF) sous l'influence de la chaleur et catalyseur MgO réaction du phénoxyde avec le formaldéhyde et l'urée donne une résine phénol-urée- formaldéhyde réticulé, figure (47).



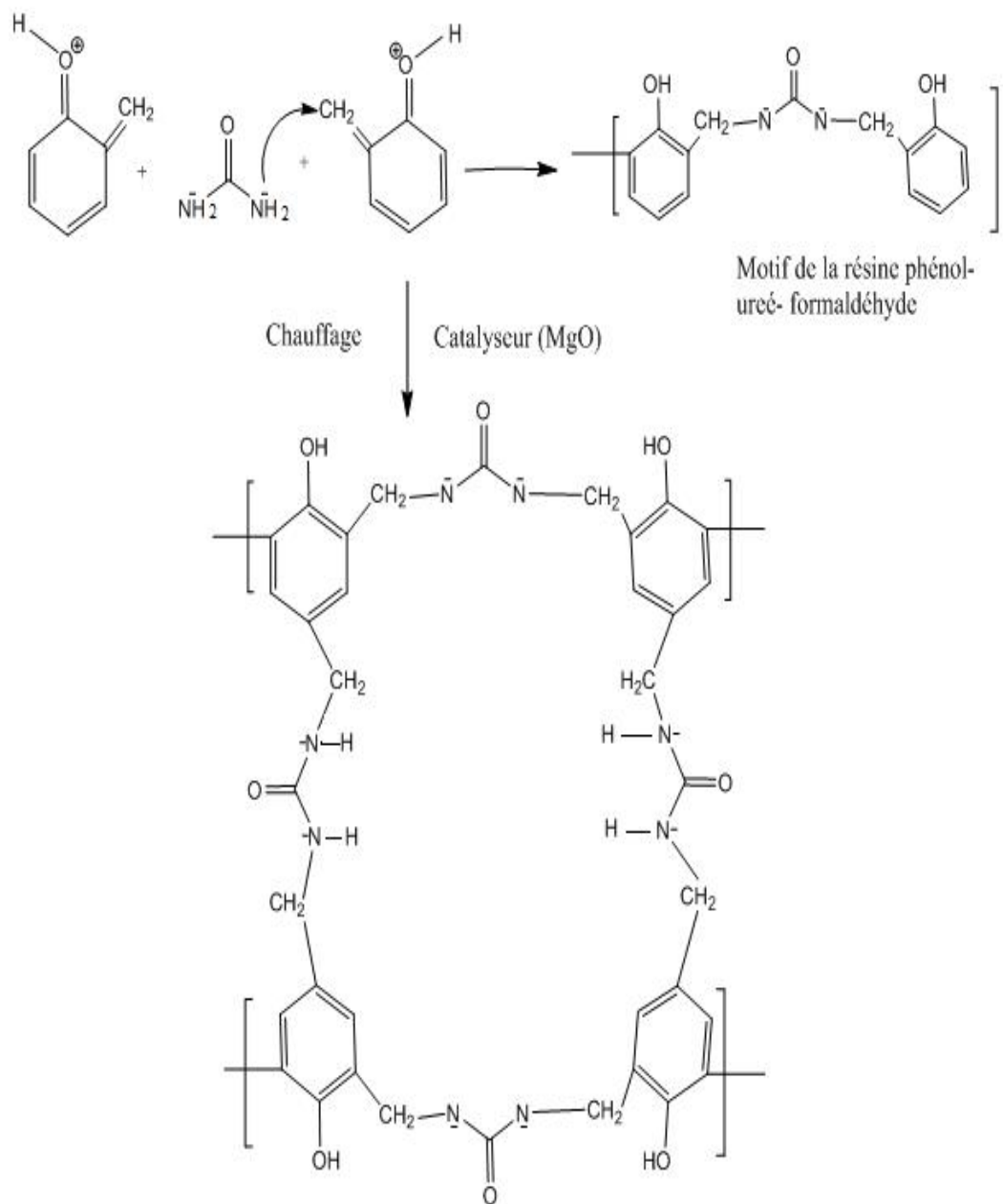


Figure (47) : Mécanisme proposé pour la polycondensation de (PUF)

Conclusion Générale

On a synthétisé une résine phénol-urée-formaldéhyde, en utilisant l'oxyde de magnésium comme catalyseur, la synthèse a révélé que ce dernier présente une efficacité remarquable sur l'accélération de la réaction de polymérisation et de réticulation de notre résine.