



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche
Scientifique



Université Amar Telidji- Laghouat

FACULTE : TECHNOLOGIE

DEPARTEMENT : GÉNIE DES PROCÉDÉS

MEMOIRE DE MASTER

Présenté par : **TAIBI ASSIA**

RENNANE NOUR ELHOUDA

DOMAINE : Sciences et Technologies

FILIERE : Industries Pétrochimiques

OPTION : Génie Pétrochimique

Thème

Élaboration des résines synthétiques

Jury de soutenance :

Nom et Prénom	Grade	Qualité
ABDELMOUEZ AHMED	MAA	Président
MERIGUI KHALED	MCB	Examineur
BOUARAR FAHIMA	MCB	Rapporteur

Année Universitaire : 2022-2023

عنوان المذكرة:

اللقب: طيبي

رنان

الاسم: آسيا

بدر الهدى

المؤطر: بوعرار نهيم

الخلاصة: الزانجات عبارة عن بلمرات اصطناعية تستخدم كمواد أساسية.

الهدف من هذا العمل هي تصنيع رانجات الفينول نورهالدهايد ، بنا على درجة الحرارة والخلال في وسط التفاعل. من تصنيع زيوع من الزانجات: الزانجات في وسط حوضي والزانجات في وسط أساسي. من اجزاء حيصيف الزانجات بواسطة FTIR.

مؤكذ النطاقات الووية التي ليحظج في أطيف الأشع ححج الحوزاء على خلقي رانجات الفينول فرهالدهايد.

الكلمات المفتاحية: الزانجات ، النفيالك ، الزيسل ، الفينول ، الفرهالدهايد ، الزق الهيدروجيني...

Memory title :

Name: Taibi
Rennane

First name: Assia
Nour Elhouda

Directed by: Bourar fahima

Abstract: Resins are synthetic polymers, used as base materials.

The aim of this work is the synthesis of phenol-formaldehyde resins, based on the temperature and the difference of the reaction medium. Two types of resins were synthesized: Resins in an acid medium and resins in a basic medium. the characterization of the resins was carried out by FTIR.

The characteristic bands observed in the IR spectra confirm the synthesis of phenol-formaldehyde resins.

Key words: resins, novolacs, resoles, phenol, formaldehyde, PH.,

Titre du mémoire :

Nom : Taibi
Rennane

Prénom : Assia
Nour Elhouda

Encadreur : Bourar Fahima

Résumé : Les résines sont des polymères synthétiques, utilisés comme matériaux de base.

Le but de ce travail est la synthèse des résines phénol-formaldéhyde, en se basant sur la température et la différence du milieu réactionnel. Il a été procédé à la synthèse de deux types de résines : Résines en milieu acide et résines en milieu basique . la caractérisation des résines a été effectuée par FTIR .

Les bandes caractéristiques observées dans les spectres IR confirme la synthèse des résines phénol-formol.

Mots clés : résines, novolaques, résoles, phénol, formaldéhyde, PH.



Dédicace

Je dédie ce modeste travail à ma famille

-mes parents qui m'ont aidé toujours

-mes sœurs

-mes frères A mes amies

Taïbi Assia



Dédicace

Je dédie ce modeste travail à ma famille

-mes parents qui m'ont aidé toujours

-mes sœurs

-mes frères A mes amies

Renane nour elhouda

Remerciement

Tout d'abord , nous remercions dieu tout puissant de nous avoir donne le courage et la

puissance durant toutes ces années d'études et que grâce a lui ce travail a pu être réalises

Nous remercions particulièrement notre encadreur Mme

FAHIMA BOUARAR

pour avoir encadré mon projet, et pour le soutient, e suivis, et l'aide sans oublier sa disponibilité et ses conseils précieux, aussi sure le plan moral tout au long de ce travail

Nous remercions aussi toute personne ayant contribues de près ou de loin a l'accomplissement ce modeste travail sans oublier tous les membres du Laboratoire

Nous tenons aussi à exprimer nous vifs remerciement aux membres de jury

Mme HADJADJ ASMA et Mr MRIGUI KHALED

pour avoir accepter d'examiner ce travail et dévaluer le continu de ce mémoire de thèse de master

En fin ...un grand merci pour mes parents qu'ils m'ont encouragé toujours dans ma vie et mes études moralement et affectivement.

SOMMAIRE

DEDICACE

REMERCIEMENTS

RESUME

LISTE DES FIGURES

LISTE DES ABREVIATIONS

LISTE DES TABLEAUX

INTRODUCTION GENERALE..... 1

CHAPITRE I : Recherche bibliographique

I. Polymères.....	2
I.1. Définition.....	2
I.2 Classification des polymères.....	2
I.2.1 Selon leur nature chimique	2
I.2.4 Selon leurs structures de chaines (dimensionnalité)	3
II. Les résines phénol-formol.....	6
II.1 Notion générales.....	6
II.2 Matière Première.....	7
II.3 Mécanismes réactionnels.....	7
II.3.1 Réactions formaldéhyde et le phénol en catalyse acide.....	7
II.3.2 Réactions entre le formaldéhyde et le phénol en catalyse basique.....	9
II.4 Durcissement.....	10
II.5 Propriétés générales des résines.....	11
II.6 caractérisation des résines par IR.....	11
II.6.1 spectre infrarouge	11

CHAPITRE II Partie expérimental

II.1 Objectifs.....	12
II.2 Réactifs et matériels.....	12
II.2.1. Réactifs.....	12
II.2.2 Matériels.....	13
II.3. Caractérisation des réactifs.....	14
II.3.1 Caractérisation des réactifs par des réactions colorimétrique.....	14
II.4 Caractérisation des réactifs par IR	16

II.5	Synthèses des résines phénol formol.....	17
II.5.1	Les Novolaques.....	17
II.5.2	Les résols.....	18
II.6	Montage de la synthèse	19
II.7	Caractères Organoleptique	20
CHAPITRE III Caractérisation des résines par infrarouge		
III.1	Les spectres des résines novolaques	21
	Les spectres des résines résols	23
	Spectre (superposition) résols et novolaques.....	25
III.4.	Discussion des résultats d'analyses des résines	25
	CONCLUSION GENERALE	26
	REFERENCES BIBLIOLGRAPHYQUES	

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE I : Recherche bibliographique

Figure I.1	Représentation de la chaîne d'un polymère linéaire.....	3
Figure I.2	Représentation schématique d'un polymère Bidimensionnel.....	3
Figure I.3	Représentation schématique d'un polymère tridimensionnel.....	4
Figure I.4	Représentation schématique d'un polymère thermoplastique.....	5
Figure I.5	Élastomères.....	6
Figure II.6	Structure moléculaire du phénol.....	7
Figure II.7	Mécanismes réactionnel entre le phénol et le formaldéhyde en catalyseacide.....	8
Figure II.8	Mécanismes réactionnel entre le phénol et le formaldéhyde en catalysebasique.....	9

CHAPITRE II Partie expérimentale

Figure II.1	Spectre infra rouge de phénol.....	16
Figure II.2	Spectre infra rouge de formaldéhyde	16
Figure II.3	Montage de la synthèse	19

CHAPITRE III Caractérisation des résines par infrarouge

Figure III.1	Spectre infrarouge de la résine novolaque type A.....	21
Figure III.2	Spectre infrarouge de la Résine novolaque type B.....	22
Figure III.3	Spectre infrarouge de la résine résol type A	23
Figure III.4	Spectre infrarouge de la résine résol type B.....	24
Figure III.5	Superposition des résines résoles et novolaques.....	25



LISTE DES ABREVIATION



CE	Capacité d'échange
FTIR	Fourier Transform Infra –Red spectroscopy
IR	Infra Rouge
PE	Polyéthylène
PF	Phénol-Formol
PS	Polystyrène

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE II Partie expérimental

Tableau II.1	Les réactifs utilisés.....	12
Tableau II.2	Matériels utilisés	13
Tableau II.3	Bandes d'absorption IR des réactifs	17
Tableau II.4	Caractère des produits	20

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Le terme polymère désigne une molécule de masse moléculaire élevée généralement organique ou semi-organique. Une macromolécule constituée d'un enchaînement d'un grand nombre d'unités de répétition, d'un ou de plusieurs monomères, unis les uns aux autres par des liaisons covalentes.

Les résines phénoliques sont des polymères synthétiques et sont des premiers matériaux synthétiques à avoir été produits industriellement. Les résines phénoliques ont été ensuite produites industriellement sous le nom de « bakélite » par la société japonaise Nippon Bakelite. Depuis, de nombreuses études ont été menées sur la synthèse de résines phénoliques et de nouveaux procédés de production et de modification des résines ont été développés. Ces matériaux présentent d'excellentes propriétés de stabilité thermique et chimique, de charbonnement, de résistance au feu et à l'abrasion, de rigidité et d'isolation thermique et électrique. Les résines phénoliques sont utilisées dans de nombreuses applications allant des matériaux à usage domestique jusqu'à des matériaux de pointe pour l'industrie aérospatiale et utilisées dans de nombreuses applications par exemple sous forme d'isolants électriques, d'adhésifs, de colles à bois, de revêtements anticorrosion ou de matériaux composites.

L'objectif de ce travail est la synthèse des résines phénol formol ainsi que la caractérisation des résines phénol-formol.

Notre mémoire est structuré en trois chapitres :

- 1- Le premier chapitre est une recherche bibliographique sur les polymères et les résines formophénoliques .
- 2- Le second chapitre présente la partie expérimentale:
Synthèse et caractérisation des résines phénol-formol.
- 3- Le troisième chapitre consacré aux les résultats et discussions.

En fin, nous terminons notre travail par une conclusion générale.

[1]



CHAPITRE I

RECHERCHE BIBLIOGRAPHIQUE

I. POLYMERES

I.1 DEFINITION

Un polymère est une macromolécule, organique ou inorganique, constituée d'enchaînement répété d'un même motif ou différent, le monomère (du grec mono: un seul ou une seule, et mètres : partie), reliés les uns aux autres par des liaisons covalentes. Dans la macromolécule suivante:



L'unité constitutive est A; elle est formée d'un groupe d'atomes qui se répète. A l'échelle moléculaire, quelques centaines de nm, la plupart des macromolécules se présentent sous forme de « fils long et souples».

I.2 CLASSIFICATION DES POLYMERES

Il existe plusieurs modes de classification des polymères qui peuvent être classés selon divers critères :

I.2.1 SELON LEUR NATURE CHIMIQUE

On distingue:

- a) Polymères minéraux
- b) Polymères organiques
- c) Polymères mixtes [2]

I.2.2 SELON LEUR ORIGINE

On peut les classer en trois catégories:

- a) Les polymères naturels
- b) Les polymères artificiels (dérivés des polymères naturels)
- c) Les polymères synthétiques

I.2.3 SELON LEUR DOMAINE D'APPLICATION

Il est difficile de proposer une classification exhaustive tant la variété des propriétés a multiplié les applications des polymères, comme matériaux en particulier. Il est cependant possible de regrouper les polymères en trois grandes catégories :

- a) Les polymères de grande diffusion
- b) Les polymères techniques
- c) Les polymères spéciaux (ou polymères de fonction) [3]

I.2.4 SELON LEURS STRUCTURES DE CHAINES(DIMENSIONNALITE)

Les polymères sont classés selon plusieurs catégories permis :

A. POLYMERES LINEAIRES(OU MONODIMENSIONNELS):

Pour lesquels chaque chaîne macromoléculaire est constituée d'un nombre (éventuellement) élevé mais fini d'unités monomères ; de tels systèmes correspondent à la polymérisation de monomères bivalents et une macromolécule linéaire peut être très schématiquement représentée par un trait continu divisé en intervalles figurant chacun une unité monomère (figure 1) ; un ensemble de chaînes polymères est constitué d'entités de longueur propriété désignée par le terme de polymolécularité.

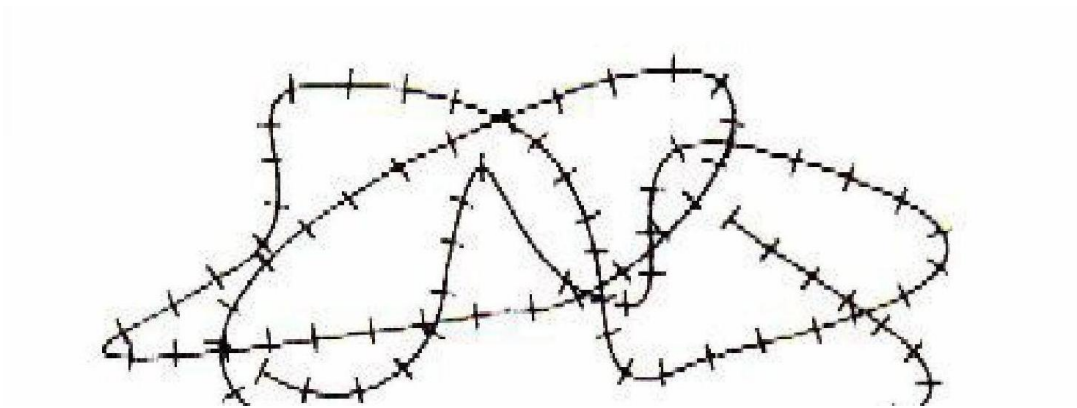


Figure I.1 : Représentation de la chaîne d'un polymère linéaire

B. POLYMERES BIDIMENSIONNELS

Dont certains peuvent être produits par la nature (carbone graphite, kératine...) dans le Domaine des polymères synthétiques ce sont encore des curiosités de laboratoire. Ils se Présentent sous la forme de feuillets bidimensionnels, d'épaisseur comparable à celle des molécules simples.

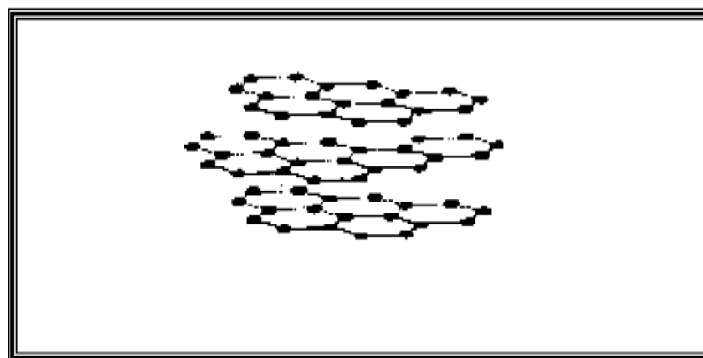


Figure I.2 : Représentation schématique d'un polymère Bidimensionnel.

C. POLYMERES TRIDIMENSIONNELS:

Qui résultent de la polymérisation de monomères dont la valence moyenne est supérieure à deux ou encore de la réticulation (formation d'un réseau tridimensionnel), par voie physique ou chimique, de polymères linéaires. Leur dimension moléculaire peut être considérée comme infinie puisque toutes les unités monomères constitutives d'un objet sont liées de façon covalente pour former une seule macromolécule. Les liaisons se développent dans les trois dimensions et un élément de volume d'un tel système peut être représenté comme sur la figure I.3.

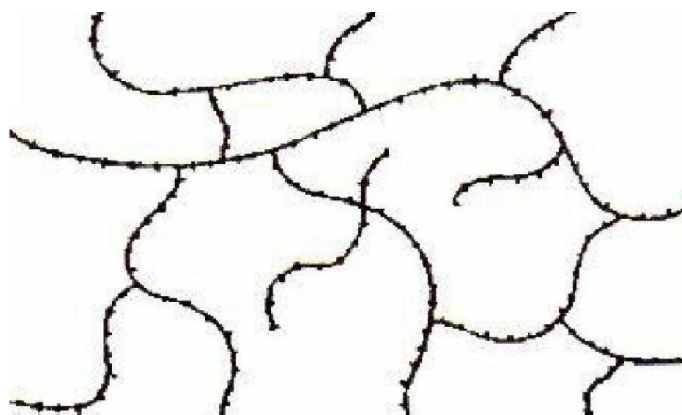


Figure I.3 :Représentation schématique d'un polymère tridimensionnel

SELON LEUR COMPORTEMENT THERMIQUE

Les propriétés des polymères permettent des usages très variés .On peut ainsi les regrouper dans quatre familles :

1) Les élastomères thermoplastiques :

Tous ces polymères peuvent être des homopolymères (Un polymère qui comporte des motifs monomères tous identiques) ou des copolymères (Macromolécule constituée par deux ou Plusieurs sortes de motifs monomères) et peuvent être obtenus par polymérisation (polymérisation en chaîne ou polycondensation). Ils se différencient par l'architecture de leurs Macromolécules (linéaire ,ramifié ou réseau tridimensionnel), par leur mise en œuvre plus ou moins aisée et par leur propriété d'élasticité

a) Les thermoplastiques:

Un thermoplastique est un polymère linéaire ou ramifié pouvant être ramolli et durci par chauffage dans un intervalle de température spécifique. Ces Polymères peuvent cristalliser thermoplastes amorphes ou thermoplastes semi-cristallins comme le polyéthylène (PE), le poly(chlorure de vinyle) (PVC) ou le polystyrène (PS) sont mis en forme par diverses techniques comme l'injection, l'injection-soufflage et l'extrusion. (Figure I.4). Dans la majorité des cas, le polymère ayant la forme désirée récupère son état partiellement cristallin ou amorphe après refroidissement.

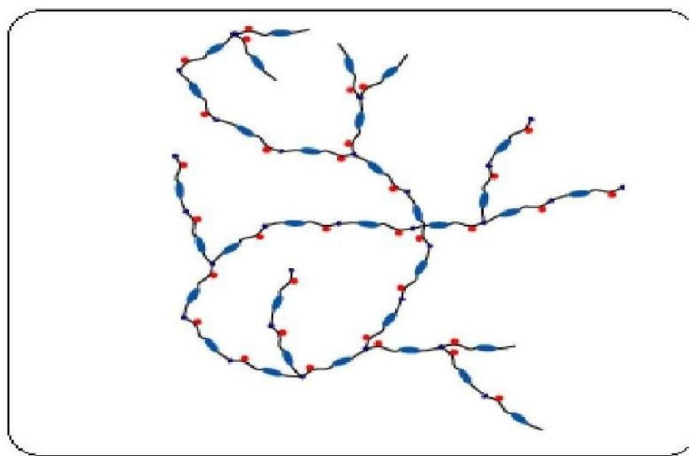


Figure I.4: Représentation schématique d'un polymère thermoplastique

b) Les thermodurcissables:

Un thermodurcissable est un Produit (poudre à mouler solide ou résine liquide) transformé Irréversiblement par polymérisation en un réseau tridimensionnel infusible et insoluble que l'on qualifie de thermo durci. Il est souvent d'usage, dans l'industrie, d'employer abusivement le terme thermodurcissable pour désigner à la fois le système réactif initial, soluble et fusible et le produit final infusible. Le réactif initial peut être composé d'un monomère ou d'un mélange de monomères (résines aminoplastes et phénoplastes, silicone...) ou plus fréquemment d'un mélange de polymère linéaire de faible masse molaire et de monomère (résine époxy, résines polyesters insaturés...).

c) Les élastomères:

Un élastomère est un polymère linéaire ou ramifiée transformé par vulcanisation en un réseau Tridimensionnel faiblement réticulé infusible et insoluble .Les élastomères se différencient des Thermodurcissables par leur propriété d'élasticité caoutchoutique, c'est-à-dire la capacité à subir de très grandes déformations réversibles sous l'action de contrainte mécaniques. Ils peuvent atteindre de très grandes allongements tout en étant capables de retrouver leur géométrie initiale en restituant au milieu l'énergie qui leur a été fournie lors de la déformation [4]



Figure I.5: Élastomères

II. LES RESINES PHENOL-FORMOL

II.1 NOTIONS GENERALES

Les résines Phénol-Formol sont des polymères thermodurcissables. Elles sont utilisées comme Adhésifs de panneaux de bois à usage extérieur et constituent le tiers du volume de l'ensemble de tous les adhésifs à panneaux. Les résines Phénol-Formol sont des liants de très haute résistance, en Traction et aux impacts provoqués par poinçonnement. Elles peuvent être utilisées aussi bien pour coller des surfaces métalliques que non-métalliques. Elles sont aussi capables de résister à des températures élevées, à la corrosion, particulièrement à l'hydrolyse et possèdent une longue durabilité. [5]

- II.2 MATIERE PREMIERE

DEFINITION

➤ Phénol

Le phénol est un composé organique aromatique composé de noyau benzénique relié avec un groupement hydroxyle (-OH). Bien qu'il ait une fonction alcool, le phénol a des propriétés uniques et n'est pas classé comme un alcool. Sa structure est relativement simple, le groupement hydroxyle est lié à un atome de carbone du cycle benzénique (figure II-1). Le phénol est présent dans de nombreux végétaux. Dans les laboratoires, il est couramment utilisé comme un produit chimique pour diverses activités.

FORMULE: C₆H₆O

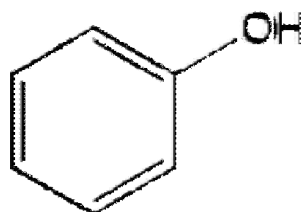
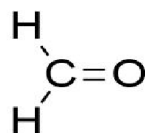


Figure II.6 : Structure moléculaire du phénol

➤ Formaldéhyde



Formaldéhyde

Formule: CH₂O
Poids moléculaire: 30.0260

Le méthanal ou formaldéhyde est un composé organique de la famille des CH₂O. C'est le membre le plus simple de cette famille à température ambiante, c'est un gaz inflammable [6]

II.3 MECANISMES REACTIONNELS

II.3.1 REACTIONS FORMALDEHYDE ET LE PHENOL EN CATALYSE ACIDE

En milieu acide, la fonction hydroxy du phénol peut être sous forme oxonium, son effet mésomère électro donneur est ainsi diminué et la réactivité nucléophile du phénol chute. Cependant, plus la fonction carbonyle du formaldéhyde est protonée la réactivité augmentée. La présence d'acides

Améliore donc la réactivité du formaldéhyde, ce qui compense la baisse de réactivité du phénol. Le formaldéhyde peut ainsi effectuer la réaction d'addition électrophile sur le phénol pour former des fonctions méthyle. En milieu acide, ces fonctions méthylol se protonent et deviennent instables. Elles réagissent alors par condensation avec des molécules de phénol pour former des liaisons éthylène et des molécules d'eau. Elles peuvent aussi réagir avec d'autres fonctions méthylol pour

former des liaisons diméthyléther et des molécules d'eau. Lors de chauffage, ces liaisons diméthyléther se transforment en liaisons méthylène avec libération de formaldéhyde. En milieu acide, les réactions de condensation sont plus rapides que les réactions d'addition. Avec l'utilisation de catalyseurs acide, les composés poly phénoliques obtenus ne disposent donc pas de fonction méthylol.

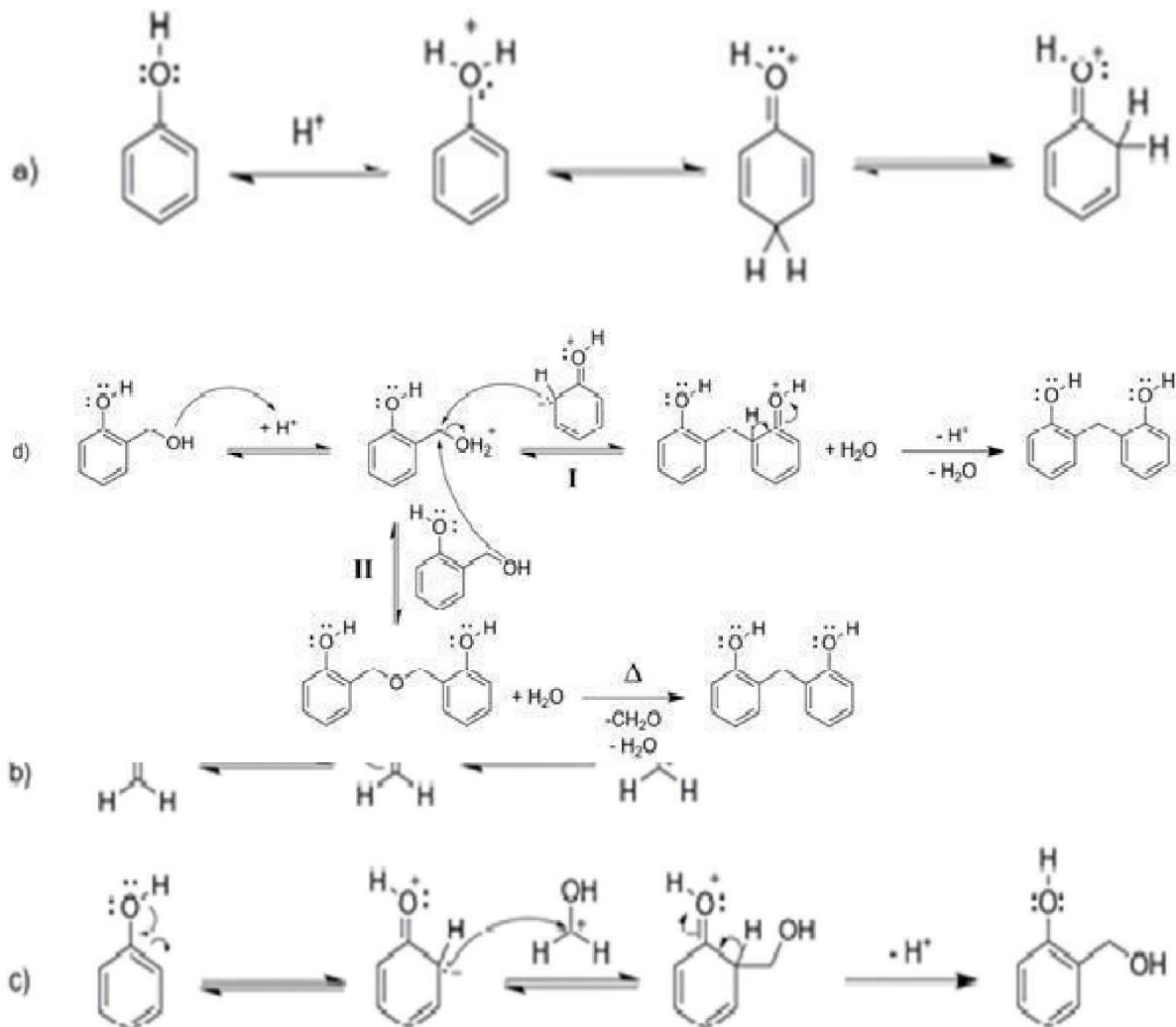


Figure I.7 : Mécanismes réactionnel entre le phénol et le formaldéhyde en milieu acide.

II.3.2 REACTIONS ENTRE LE FORMALDEHYDE ET LE PHENOL EN CATALYSE BASIQUE

La réaction est influencée par la quantité et la qualité de l'agent de condensation, Baekeland distingue trois étapes successives:

Phase 1: formation d'un produit liquide, pâteux, soluble, fusible.

Phase 2 : transformation sous l'action de la chaleur du produit précédent : formation de produit de condensation intermédiaire insoluble, infusible, mais susceptible de se ramollir.

Phase 3: par chauffage de produit obtenu de la phase 2 est dure insoluble, infusible résistant aux acides manifestant une excellente résistance aux acides, manifestant une excellente résistance aux températures élevées (jusqu'à 300°C).

L'évolution de produit obtenue dans la phase 1 à la phase 3 est progressive. La condensation s'effectue sur les positions ortho et para. Sans précaution spéciale le produit de la phase 3 est constitué par une masse dure et poreuse raison de l'exothermicité de la réaction et des dégagements gazeux. Les résols sont le résultat d'une catalyse alcaline avec un excès de formaldéhyde. Ils possèdent des groupements méthylol. Une augmentation de la température permet leur activation et la création d'une macromolécule, sans addition de durcisseur.[7]

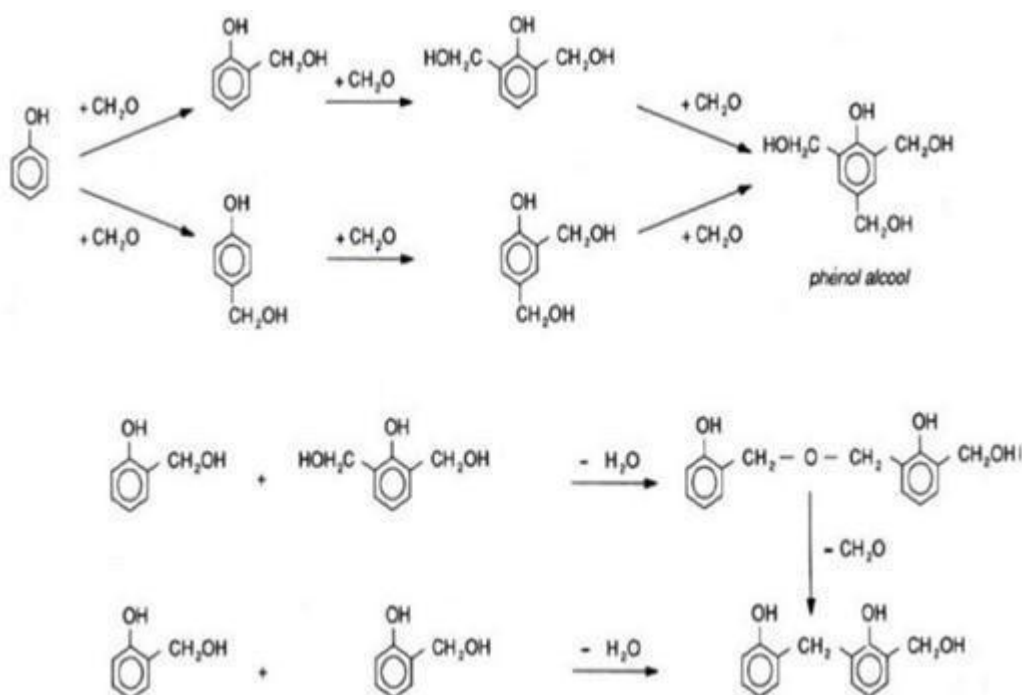


Figure I.8: Mécanismes réactionnel entre le phénol et le formaldéhyde en catalyse basique.

II.4 DURCISSEMENT

Lorsque des résols, ou toute autre résine dans l'état "A" constituée de phénols possédant trois sites réactifs, sont portés à des températures voisines de 100°C, elles deviennent plus visqueuses, voire caoutchouteuses. Elles sont alors dans l'état "B", devenues insolubles dans les solvant usuels tels que l'eau ou les alcools. Elles gonflent en présence d'acétone et fluent sous l'effet de la chaleur et de la pression. Une seconde élévation de la température provoque leur durcissement et le passage à l'état de résite ou état "C": elles sont alors insolubles et infusibles. Ce changement est accompagné par une modification de la structure, depuis les mono- et poly phénols de faible poids moléculaire de l'état A jusqu'aux polymères de l'état B, puis au réseau tridimensionnel caractéristique de l'état C. Les Novo laques passent également par ces trois états. Les chaînes novo laques branchées sont plus réactives que les chaînes novo laques linéaires, cela provient d'une présence plus importante de phénols monosubstitués dans la structure branchée. Les novo laques branchées durcissent donc plus vite que les novolaques linéaires. Les trois étapes précitées sont également visibles lorsqu'un acide fort est ajouté à des résols liquides de faible poids moléculaire. L'acide amorce la condensation des groupements méthylolaveclenoy au phénolique, la réaction exothermique permet d'atteindre des températures suffisantes pour achever le durcissement. Avec suffisamment d'acide, les résols sont donc capables de durcir à température ambiante, s'ils sont en films fins .

Des travaux effectués menés des investigations sur le mécanisme de durcissement des résines phénol-formaldéhyde. Ils sont d'accord pour dire que ce durcissement, en fait, lieu en deux étapes. Tous admettent que la première de ces étapes est la formation de polymères via la condensation, avec perte d'eau de deux groupements méthylol adjacents avec formation de ponts de type méthylène-éther. Bien qu'il soit certain que ces ponts se forment au début du durcissement, l'utilisation, par ces chercheurs, de méthylelol phénols bloqués n'est pas concluante. la formation de ces éthers semble en effet être limitée dans les résines phénoliques industrielles. La seconde étape du durcissement, à des températures supérieures, est accompagnée d'un changement de couleur du rouge-jaune pâle au brun foncé. Cela se produit aussi bien en atmosphère oxygénée qu'en atmosphère inerte. On observe une diminution de la solubilité du produit obtenu dans des solutions aqueuses alcalines de chloroforme ou bien de benzène car seule la partie constituée de ponts de type méthylène-éther est soluble .[8]

II.5 PROPRIETES GENERALES DES RESINES

Une résine est définie par les propriétés générales suivantes:

- A) Taux de réticulation:** C'est le pourcentage du monomère réticulant dans une résine (exemple; di vinylbenzène). L'augmentation du taux de réticulation rend la résine plus dure (moins élastique). La réticulation renforce l'insolubilité de la résine, modifié ces propriétés mécaniques et réduit son gonflement.
- B) Porosité du squelette:** Indique l'existence de canaux et/ou de pores de tailles définies variables suivant leur type. La porosité d'une résine est équivalente au volume d'eau que peut contenir la résine (à l'intérieur du squelette).
- C) Stabilité et longévité:** Mesure la nature dus quel et te à rester stable durablement, en gardant sa capacité d'échange initiale en dépit de l'élévation de température, exposition prolongée à la lumière, contact direct avec des acides et des bases et contre tout facteur extérieur agressif.
- D) Granulométrie:** Indique la taille (diamètre) moyenne des billes de résines [9].

II.6 Caractérisations des résines par IR :

II.6.1 SPECTRE INFRA ROUGE :

Le principe de la spectroscopie infrarouge (IR) repose sur l'absorption de la lumière par la plupart des molécules dans la région de l'infrarouge du spectre électromagnétique et en convertissant cette absorption en vibration moléculaire .Cette absorption correspond spécifiquement aux liaisons présentes dans la molécule. Avec un spectromètre, cette absorption du rayonnement infrarouge par le matériau de l'échantillon est mesurée en fonction de la longueur d'onde (sous la forme de nombres d'onde, typiquement de 4000 à 400cm⁻¹). Le résultat est un spectre qui donne une "empreinte chimique" distinctive qui peut être utilisée pour visualiser et identifier des échantillons organiques et inorganiques. [10]

Le spectre d'absorption IR va fournir des éléments importants sur l'organisation chimique et structurale de l'échantillon et un spectre avec des bandes d'absorption caractéristiques est obtenue[11].

CHAPITRE II

PARTIE EXPERIMENTALE

INTRODUCTION

Ce travail a été effectué au niveau au sein du laboratoire de génie des procédés à la faculté de technologie à l'université de Amar Tlidji Laghouat.

Dans ce chapitre, nous allons synthétiser les résines

II.1 Objectifs

- Ce chapitre est consacré à :

- ❖ Synthèses des résines Phénol-Formol synthétique
- ❖ Caractérisation des différentes résines.

II.2 Réactifs et matériels






II.2.1 Réactifs :

Le tableau ci-dessous représente les réactifs utilisés dans ce travail :

Tableau II.1 Les réactifs utilisés

produits	Caractéristiques				
	formule	La masse Molaire g /mol	Point d'ébullition	La forme	La marque
Phénol	C ₆ H ₆ O	94.11 g /mol	182 °c	solide	Panreac Applichem
Acide Hydrochloric	Hcl	36.46 g /mol	42°c (1.013 hpa)	liquide	Fluka
Formaldéhye	CH ₂ O	30.03 g /mol	-19 °c	liquide	Panréac AppliChem
Ammonique	NH ₄ OH	17.03g /mol	32°c (1.013hpa)	liquide	ALDRICH
Hydroxyde de sodium	NaOH	40g /mol	1.390°c	solide	Honeywell

Matériels :**III. Tableau II.2: Matériels utilisés**

Les figures	La marque
 <i>Crystalliseur</i>	SIMAX
 Ballon trécol	J lassco
 Balance électrique	Item: PA214
 Thermocouple	SINAL
 Etuve	memmert

II.3 Caractérisation des réactifs:

II.3.1 Caractérisation des réactifs par des réactions colorimétrique:

Caractérisation du phénol:a-

Réactions dues à H mobile

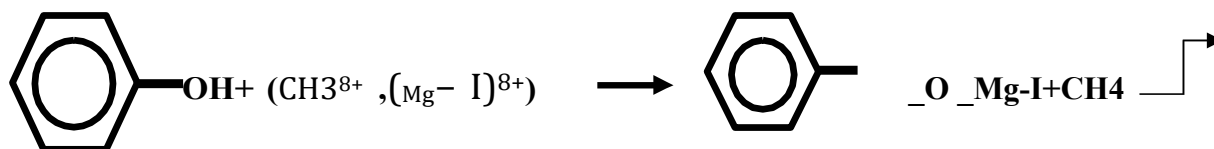
- **Dégagement d'H₂**

En présence d'un métal (Na) il y a formation d'un phénate et dégagement d'hydrogène :



- **Dégagement de méthane**

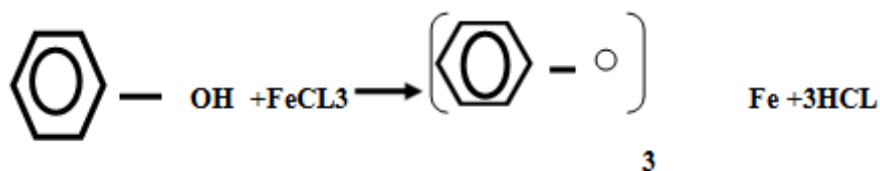
En présence d'un organomagnésien selon la méthode de zerevionff :



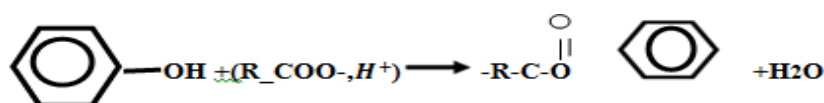
Même comportement que les alcools.

- **Réaction avec FeCl₃**

Il y a formation d'un phénate de fer coloré



- **Formation d'esters**



On utilise les chlorures d'acides ou les anhydrides (anhydride acétique, chlorure de Benzoyle ou p-nitro benzoyle) en milieu pyridine ou soude. On obtient des esters solides à points de fusion caractéristique.

b- Réaction dues au noyau aromatique :

Ce sont des réactions de substitution électrophile. Certaines sont communes à toutes les substances aromatiques d'autres sont propres aux phénols.

• Halogénéation

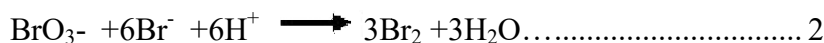
• Action brome

Avant de réaliser la bromuration il faut préparer le Br_2 et cela par oxydation de l'ion bromate (BrO_3^-), donc lors de cette opération le bromate est réduit en Bromure :



La vitesse de cette réaction est insuffisamment grande pour cela on chauffe au milieu acide Pour accélérer la réaction.

A chaque fois qu'il y'est un excès de BrO_3^- il réagit avec Br^- formé dans la réaction 1 comme suit :



Après avoir obtenue le 3Br_2 on fait la bromation du phénol par dissolution de 0.01g du phénol avec 2ml d'eau et deux gouttes d'eau de brome obtenue dans 2. Il se forme un précipité de couleur blanc de tribromophénol et par action de l'excès de brome, ce dernier est converti en 2,4, 4,6 tétrabromocyclohexane-2-5-diénone de couleur jaune.

Caractérisation de formaldéhyde :

a- Analyse par AgNO_3

Pour identifier le formaldéhyde ,on prend 1ml d'une solution de formol, et on lui ajoute 1ml de NH_4OH plus deux gouttes de AgNO_3 on chauffe un peu dans un tube à essai, alors y'aura formation du miroir d'argent sur les parois du tube .



b-Analyse par CrO₃ et H₂SO₄ :

Les aldéhydes, alcools ainsi que les cétones sont des molécules organiques qui contiennent un groupement fonctionnel oxygéné, et qui peut réagir avec différents agents chimiques, afin d'identifier la présence de la double liaison C=O, on réalise la réaction suivante :

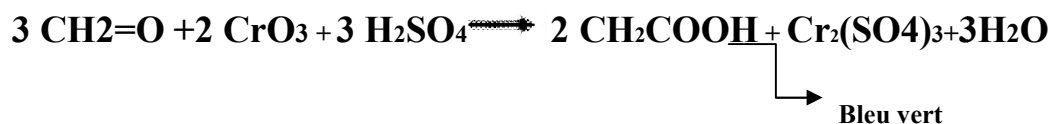
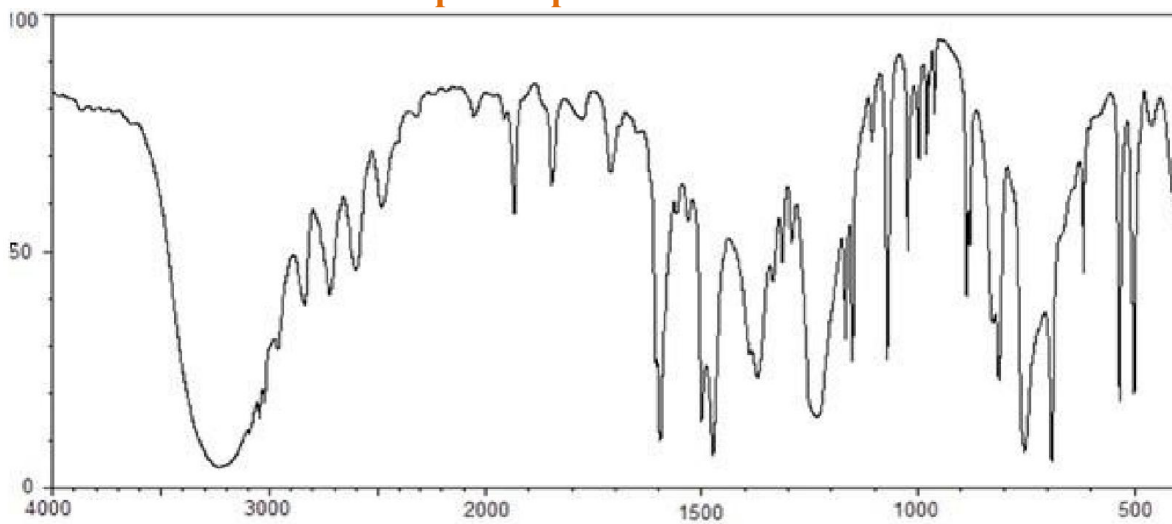
**II.4- Caractérisation des réactifs par IR****II.4.1- Caractérisation du phénol par IR:**

Figure II.1: spectre infra rouge de phénol

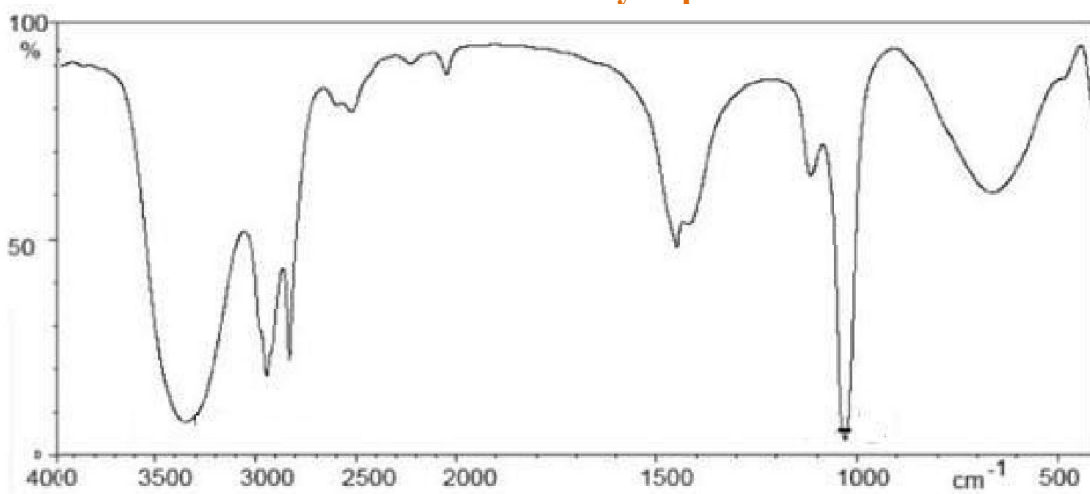
II.4.2- Caractérisation du formaldéhyde par IR:

Figure II.2: Spectre infra rouge de formaldéhyde

II-4-3: caractérisation des réactifs par IR :

Les bandes d'absorption IR des réactifs sont représentés dans le Tableau ci-dessous :

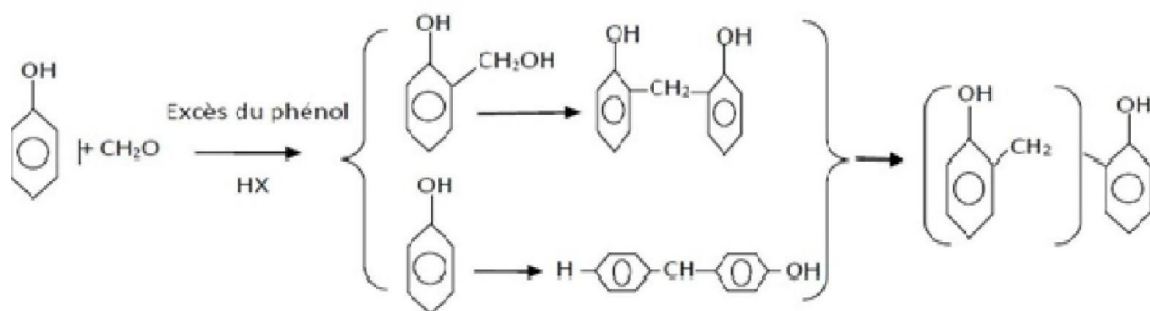
Tableau - II-3. Bandes d'absorption IR des réactifs

N°	Atlas cm-1	Bandes observées cm-1		Identification		
		Phénol	Formaldéhyde	Liaisons	Vibration	Intensité
01	3200-3400	3319.07	–	O-H associé	élongation	L-F
02	3080-3030	3046.64 et 3083.83	–	C-H Ar	élongation	V
03	1725-1700	–	–	C=O Acide	élongation	M
04	1600-1580	1595.60 et 1499.12	–	C=C Ar	élongation	f/M
05	1450-1050	1365.92 à 1024.02	–	C-O	élongation	V
06	2900-2800 2775-2700	2974.94 et 2913.27	–	C-H aldéhyde	élongation	f/M
07	1740-1720	1640 .04	–	C=O aldéhyde	élongation	f

II.5- synthèses des résines phénol formol :

les Novolaques:

➤ Réaction des novolaques :



✓ **Les novolaques type A:**

Dans un ballon à fond rond de 500 ml, on met 38g du phénol cristallin et 15ml d'une solution de formol à 37% et 0.5ml d'acide chlorhydrique en qualité de catalyseur. On fixe le ballon avec le réfrigérant et on chauffe le contenu jusqu'à une température de 100°C pendant 20 à 40 min. Quand la réaction commence à devenir violente on arrête le chauffage puis on continue à chauffer jusqu'à l'apparition de deux couches, une couche supérieure aqueuse et une couche inférieure dense d'une couleur marron, on verse le contenu dans un bécher et après avoir refroidis la masse réactionnelle on jette la couche supérieure et on lave la résine à l'eau chaude, le durcissement s'effectue en élevant la température jusqu'à 200°C durant 6H (dure). Le rendement obtenu est : **40.6%**

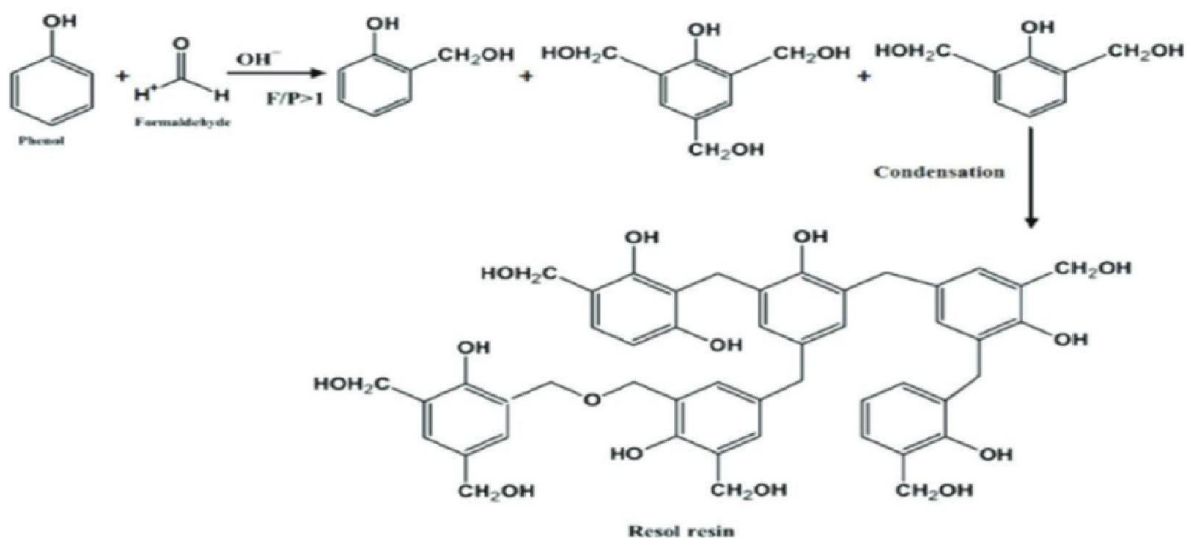
✓ **Les novolaques type B :**

On utilise le même mode opératoire que le premier mais dans ce cas on a réduit le temps de durcissement **1H**

Le rendement est: **50.02%**

II.6.2. Les résols:

➤ **Réaction des résols :**



✓ Les Résols type A:

Dans un ballon à fond rond de 100ml on met 8.4g de phénol et 9ml d'une solution du formol puis on ajoute 2 à 3 gouttes d'ammoniaque à 20% ensuite on chauffe à 90°C pendant 30 à 40 minutes, alors le mélange se divise en deux couches, on chauffe encore à 90°C pendant 1 heure puis on verse le contenu dans un bêcher et on refroidit, puis on lave la couche organique avec l'eau chaude afin d'éliminer toute trace d'impureté.

Après le lavage on remet la couche organique dans le bain marie afin de la réchauffer encore 20 min, puis on la chauffe pendant 4 à 6 heures afin de la durcir pendant 6H

Le rendement obtenu est : **76,5%**

✓ Les Résols type B :

Dans un ballon de 500 ml on met 25g de phénol, 50 ml de formaldéhyde à 36%, et 3 ml de NaOH à 40%, Puis on chauffe doucement jusqu'à ébullition. On maintient une ébullition régulière au bout de 60-75 minutes, tout le mélange deviendra visqueux et les bulles montent difficilement à la surface. Après chauffage le produit est versé dans un creuset en verre et laissé refroidir à l'air. La masse réactionnelle lavée avec l'eau chaude pour éliminer toutes impuretés.

Le rendement de cette expérience est : **72%**

Montage de la synthèse

L'installation utilisée au cours de la synthèse des résines au laboratoire est représentée sur la figure suivante :

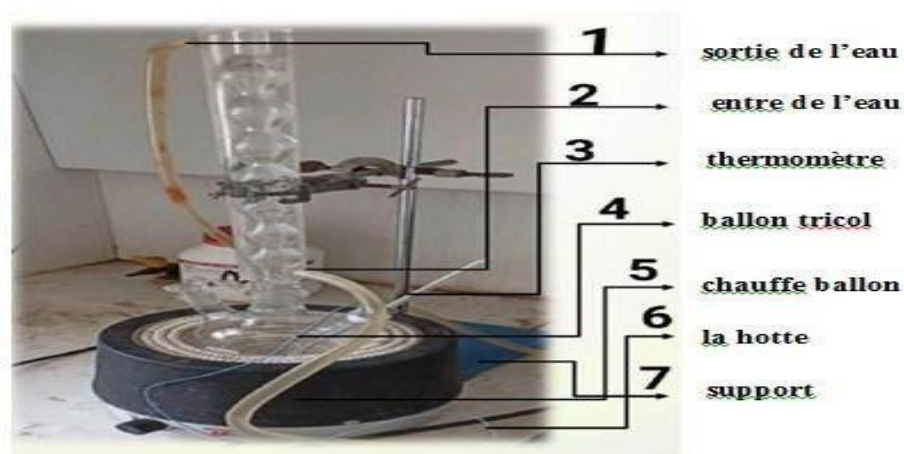








Figure II.3 Montage de la synthèse

Caractères Organoleptique

Tableau ci dessus represent les caractères organoleptique des résines obtenue

Tableau II.4 Caractère des produits

Les résines novolaques	La couleur	Aspect
Novolaque A 	Marron Foncé	Très Dure
Novolaque A 	Marron claire	Dure
Novolaque B 	Rouge brique	Moine dure
Résole A 	Rouge Foncé	Très Dure
Résole B 	Rose	Dure
Novolaque A 	Miel	Moine Dure

CHAPITRE II

PARTIE EXPERIMENTALE

III-1- Les spectres des résines novolaques :

Novolaque type A :

Spectre infrarouge de la résine Phénol formol HCl est représenté dans le Figure ci-dessous :

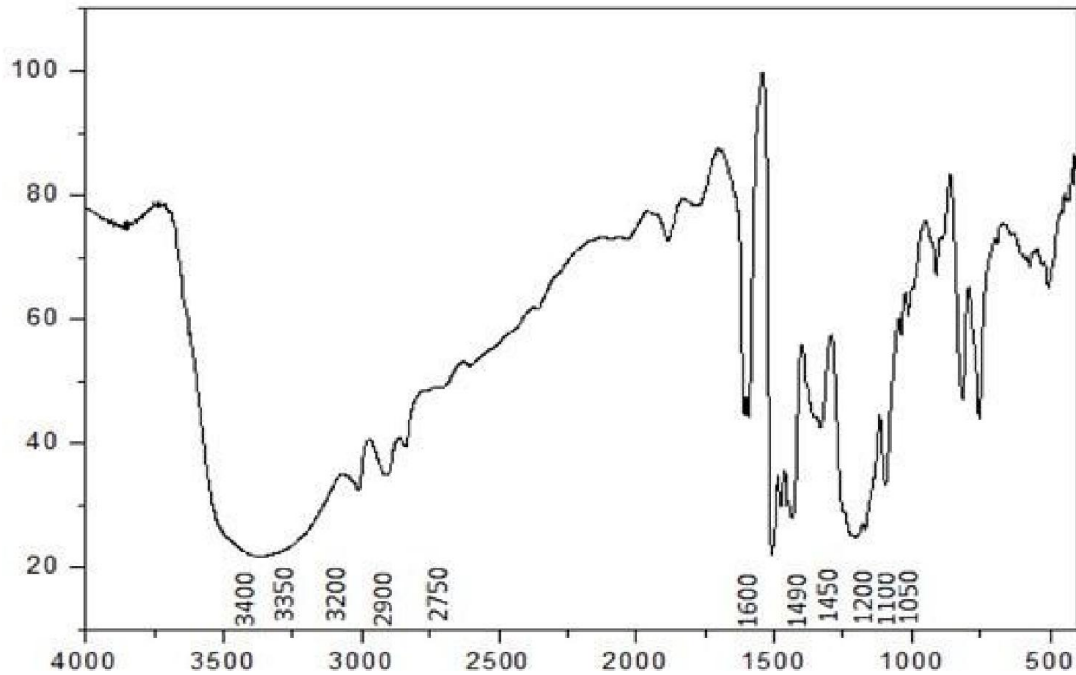


Figure III.1: Spectre infrarouge de la résine novolaque type A.

Interprétation :

- [O-H : 3200 à 3400 cm⁻¹] = large bande du pont hydrogène intermoléculaire, élévation O-H, 3325 cm⁻¹].
- [C-H : Aldéhyde élévation De 2750 à 2900 cm⁻¹] = élévation C-H, 2820 à 3000 cm⁻¹ (Plusieurs bandes)].
- [C=C :aromatique 1405-1600 cm⁻¹] = double liaison élévation C=C aromatique 1410 à 1600 cm⁻¹(Plusieurs bandes)].
- [C-O :1050 à 1450]= C-O : 1330 cm⁻¹]

I. 1.2 Novoloaque type B :

Spectre infrarouge de la résine Phénol formol HCl est représenté dans le Figure Ci-dessous :

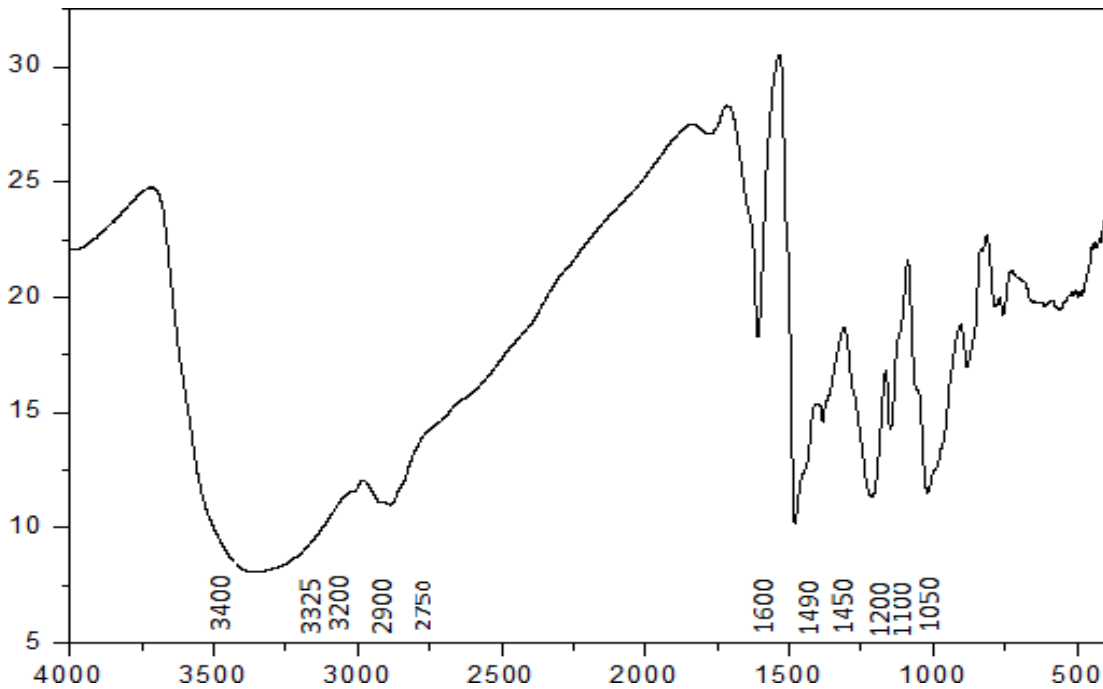


Figure III .1.2: Spectre infrarouge de la Résine novoloaque type B.

Interprétation :

- [O-H De 3200 à 3400 cm^{-1}] = large bande du pont hydrogène intermoléculaire, élongation O-H 3350 cm^{-1}
- [C-H : Aldéhyde élongation De 2750 à 2900 cm^{-1}] = élongation C-H : Aldéhyde élongation 2900 cm^{-1} .
- [C=C aromatique 1405-1600 cm^{-1}] = double liaison aromatique C=C 1490 a 1600 cm^{-1} (Plusieurs bandes).
- [C-O entre 1050 à 1450]= C-O = 1100 à 1200 cm^{-1}

III- 2- les spectres des résines résols :

Résine type A :

Spectre infrarouge du Résine Phénol-Formol avec (NH₄OH) est représenté dans le Figure ci-dessous :

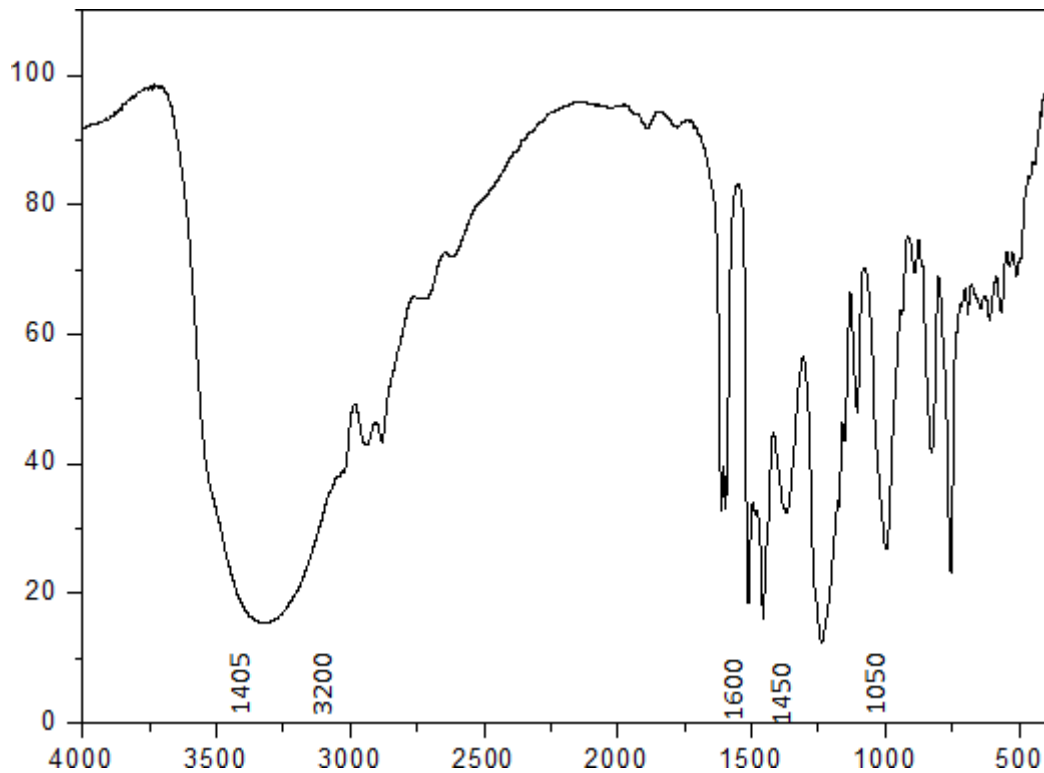


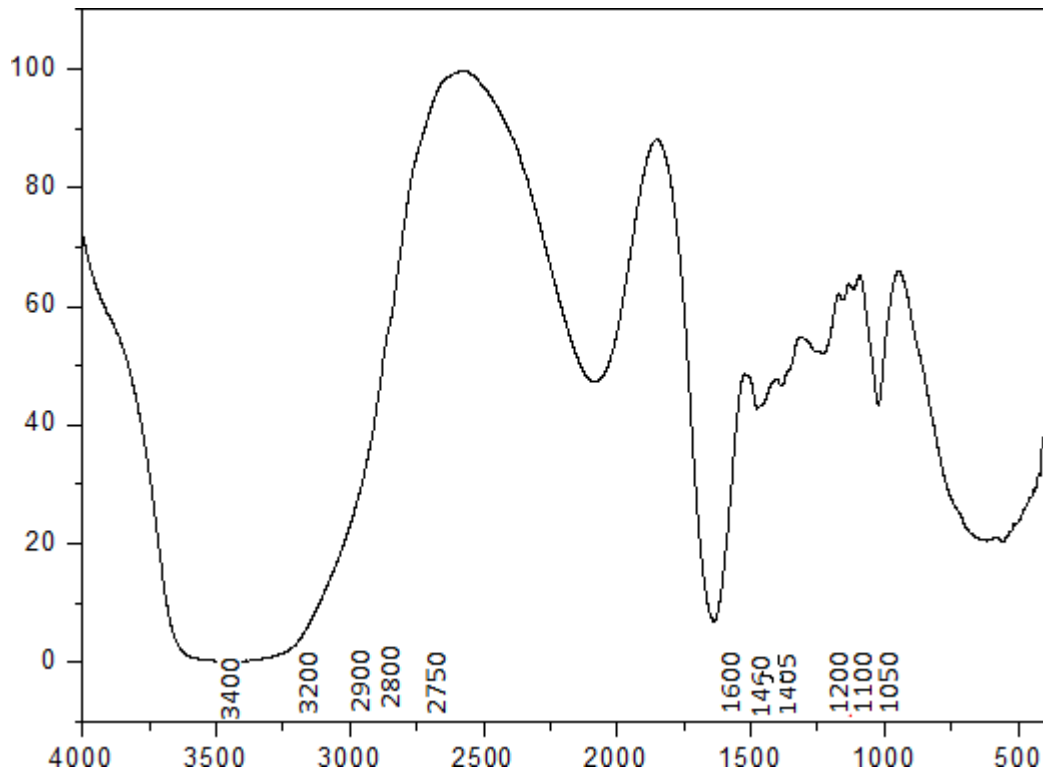
Figure III.1.3: Spectre infrarouge de la résine résol type A.

Interprétation :

- [O-H De 3200 à 3500 cm⁻¹] = large bande du pont hydrogène intermoléculaire .OH élongations .
- [C=C aromatique 1405-1600 cm⁻¹] = moyenne
- [C-O entre 1050 à 1450 cm⁻¹] = Plusieurs bandes.

III-2.2. Réséole type B (NaOH)

Spectre infrarouge du Résine Phénol-Formol avec(NaOH) est représenté dans le Figure ci-dessous :



FigureIII.1.4: Spectre infrarouge de la résine réséole type B.

Interprétation :

- [O-H De 3200 à 3400 cm⁻¹] = large bande ; pont hydrogène intermoléculaire OH élongations
- [C=C aromatique 1405-1600 cm⁻¹] = cycle aromatique 1410 à 1500 cm⁻¹
- [C-O entre 1050 à 1450 cm⁻¹] =Plusieurs bandes

III .3. Spectre (superposition) résoles et novolaques :

Superposition des résines résoles et novolaques sont représenté dans le Figure

ci-dessous :

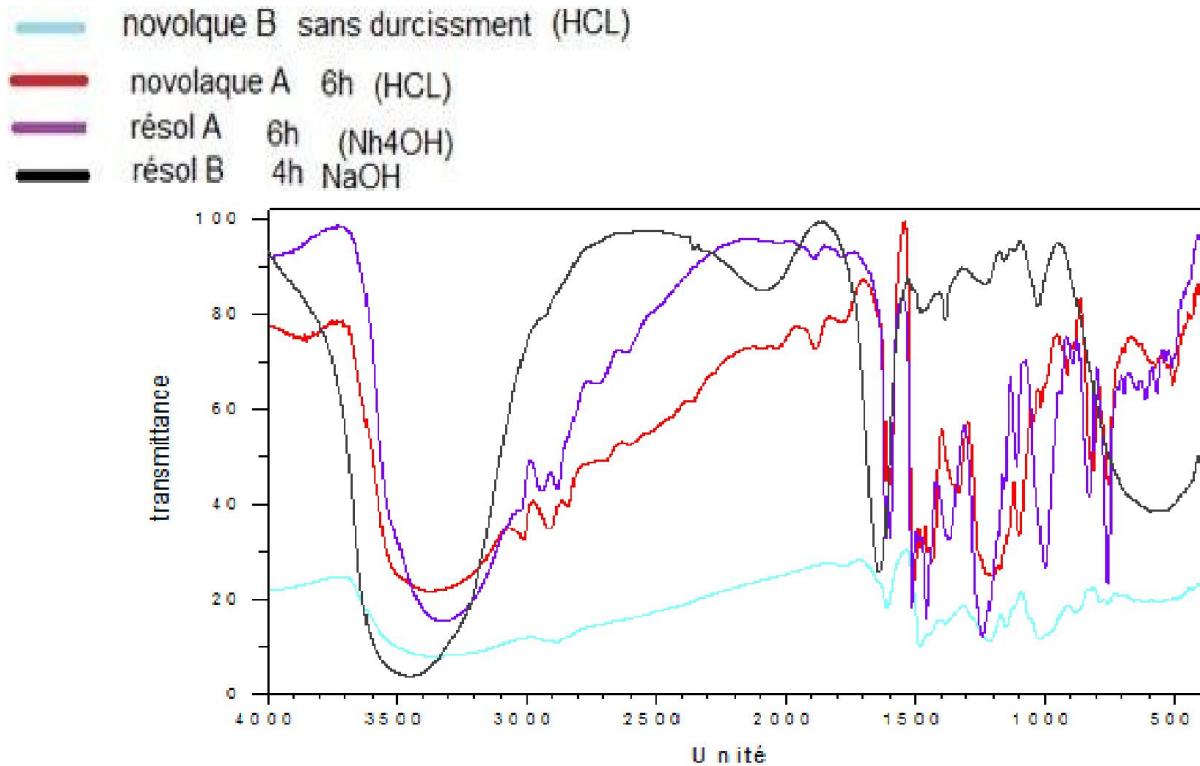


Figure III .5: Superposition des résines résoles et novolaques

Discussion des résultats d'analyses des résines :

Discussion des spectres IR :

La caractérisation par IR a permis de confirmer la nature des échantillons utilisés, à partir des différentes bandes d'absorption, ils s'agissent bien des résines phénoliques.

- Les spectres IR des quatre résines Phénol-Formol ont montré des différences d'intensité et de forme des bandes caractéristiques :

- La différence d'intensité et de forme des bandes caractéristiques observées dans les spectres IR des résines phénol-formol en milieu acide, est due à la différence de temps de durcissement.

- Les spectres IR des résines phénol-formol en milieu basique sont presque identiques avec quelques légères différences dues à la force de la base utilisée.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

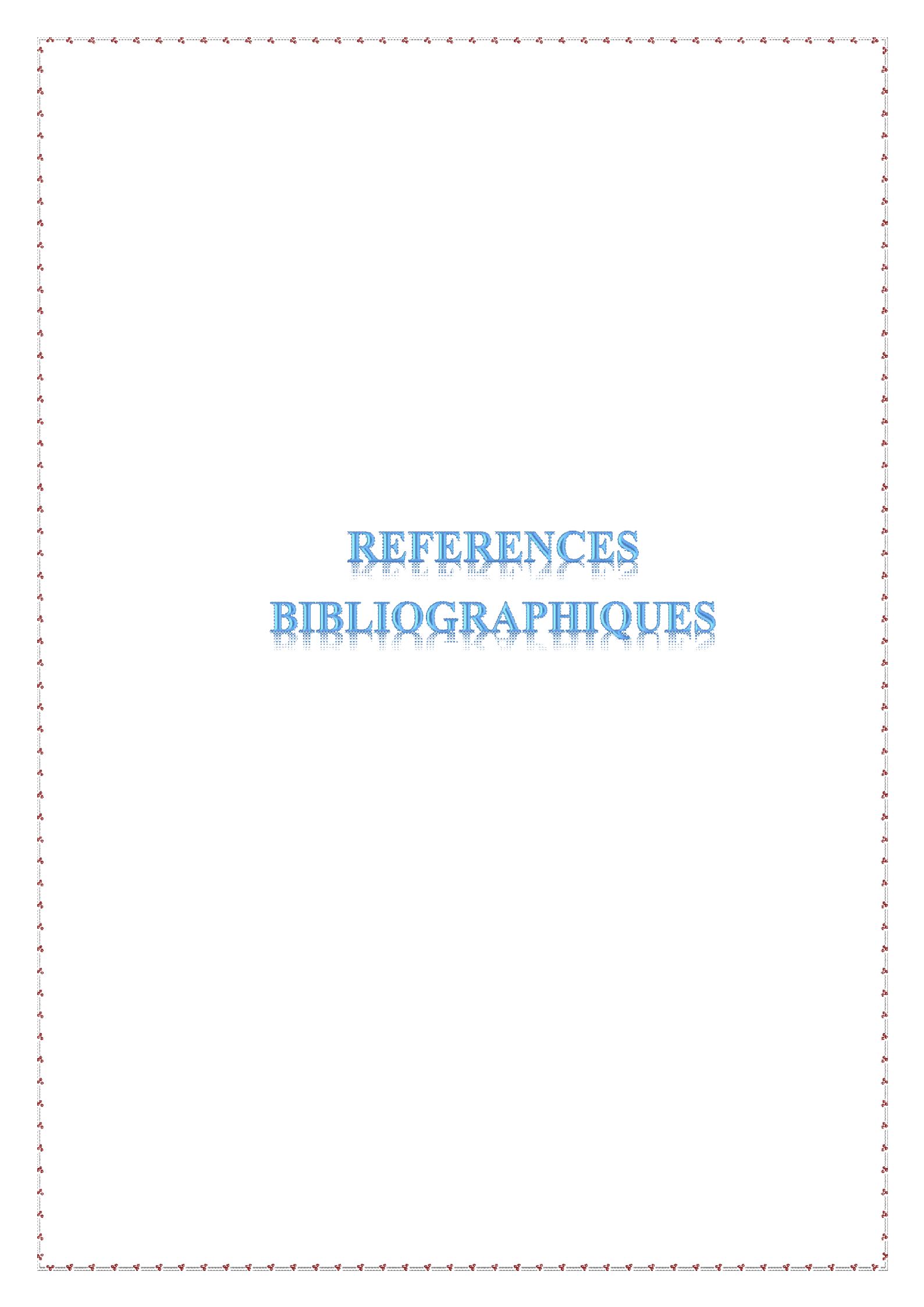
Les résines sont des polymères, utilisés comme matériaux de base pour fabriquer par exemple des matières plastiques, des textiles, des peintures liquides ou en poudre, des adhésifs....

Dans ce travail on a synthétisé les résines phénol- formol, . Ces résines ont été préparé par des réactions entre le phénol et le formaldéhyde, les deux résines on été obtenue en:

- Milieu acide : en utilisant le formol et l'excès de phénol pour l'obtention des novolaques.
- Milieu basique : en utilisant le phénol et l'excès de formol pour l'obtention des résols et on a change le base : forte et faible.

Il a été procédé à la caractérisation des résines par infrarouge, les spectres infrarouge indique les résines synthétique tell que la band absorption (O-H, C=C,C-H,C=C).La superposition des quartes spectres indique la différence d'intensité et de forme des bandes caractéristiques observées dans les spectres IR des résines phénol-formol en milieu acide, est due à la différence de temps de durcissement. Les spectres IR des résines phénol-formol en milieu basique sont presque identiques avec quelques légères différences dues à la force de la base utilisée.

Enfin, nous recommandons de procéder à la synthèse des résines F-P naturelles pour des raisons économiques et écologiques



REFERENCES

BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] _ cours de Pr. BENRABAA Rafik (IAP : institut algérien du pétrole), 2015.
- [2] _ Glossaire des matériaux composites-carma-actualisation octobre 2006.
- [3] _ BOULECHFAR Cherifa, Synthèse et caractérisation des nano composites polyéthylène haute densité / Montmorillonite, Université Mentouri Constantine, magister en chimie analytique, physique et environnement, 2007, 46-51.
- [4] _ MICHEL FONTANILLE, YVES GNANOU, Chimie et Physico-chimie Des Polymères (cours), 2e et 3e cycles. Dunod, Paris, 4-8, 2005.
- [5] _ Chunhui Zhao-Kamoun. Formulation de résines phénol-formol et phénol-urée-formol à prise rapide pour panneaux de particules. Autre. Université Henri Poincaré - Nancy 1, 2001. Français.
- [6] _ ATSDR(Agency for toxic substances and disease Registry), (1999),toxicological profile for formaldéhyde. U. S.Département of health and Human Services. Public Health service.Atlanta Georgia, USA.
- [7] _ Ferracane JL, Hilton TJ, Stansbury JW, Watts DC. Academy of dental materials guidance Resin composites: Part II- technique sensitivity (handling, polymerization, dimensional changes). Dental Materials september 2017. MILIEU ACID .
- [8] _ H.mansouri «thsee pour l'université henri poincare, nancy1, Spécialité : Sciences et technologies industrielles Sur : amélioration des résines urée-formaldéhyde et Phénol-formaldéhyde pour le collage des panneaux à base de bois » 2007.
- [9] _ Michel. DALIBART, Laurent. SERVANT; Techniques de l'ingénieur traite analyse et caractérisation,Doc (2845) 1-25, Bordeaux.
- [10] _ Colthup, N. B.; Daly, L. H.; Wiberley, S. E. Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy, 3rd ed.; Academic Press: San Diego, CA, USA, 1990. 85.
- [11] _ T. Takeichi; N. Furukawa In Polymer Science: A Comprehensive Reference; Elsevier, 2012, 723.