

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

جامعة مولاي الطاهر، سعيدة

Université Dr MOULAY Tahar, Saida



كلية العلوم

Faculté des Sciences

**Mémoire De Fin D'étude En Vue De L'obtention D'un Diplôme Master / Startup Dans
Le Cadre De La Décision Ministérielle 12-75**

En Chimie

Spécialité : Chimie Organique

Thème

***Utilisation de l'argile Algérienne de la région de
magnia « magnite » dans la synthèse de polystyrène
et la résine phénolique "Novolaque et Resol"***

Présenté par :

- Melle. Benouis Rania
- Melle. Taguine Rania
- Encadrante Principale 1: Ayat Moulkheir MCA
- Encadrante Principale 2: Miloudi Safia MCB
- Co-Encadrante Aouad Hadjar Soumia MCA

Soutenu le :04 / 12/2024

Devant le jury composé de :

Présidente
Examinatrice
Examinatrice

Mostefai Asma
Chabani Malika
Berber Hafida

Pr
MCB
MCA



Remerciement

Au nom de ALLAH tout puissant

*Et à terme de notre mémoire on tient à exprimer nos S'insères
remerciements et gratitudes à : nos encadreurs M^{elle} M. Ayat ,*

M^{me} S .Miloudi et M^{me} H .Aouad

Pour leurs soutiens et conseil qui nous ont été

*Très utiles à l''élaboration de notre mémoire et qui a menu Ce
travail a bon terme.*

*Tous ceux qui nous avons apportés de l'aide de prés ou de Loin, tous les
enseignants de chimie de l''université de*

Dr. Moulay Taher-Saida-

Un très grand remerciement à :

*M^{me} Asma MOUSTEFAI pour avoir accepté de présider le jury de notre
travail. Sa compétence, ses conseils et ses connaissances.*

*M^{me} Malika CHABANI qui a bien voulu examiner mon travail et a jugé la
qualité du travail*

*Nous n'avons pas le droit d'oublier de remercier Ahmed Ben Amhamed,
Boudou Farouk , Allam Mohamed Pour leur aimable
collaboration, Djellouli Zohra.*

*Nous adressons également nos remerciements à tous les enseignants et
administrateurs de la faculté de SIENCE à Saida.*



Dédicace



*Nous avons l'immense plaisir de dédier ce travail
à celle qui n'a jamais cessé de m'orienter, de m'encourager et de me
guider vers le bon chemin et cela par ces précieux conseils, à celle à
qui je porte tout mon amour et mon respect,*

A ma très chère mère.

*A mon très cher père pour l'intérêt qu'il n'a jamais cessé de porter
à mes études et pour ces sacrifices qu'il a fait pour me voir un jour
réussir.*

A mes très chères sœurs.

A mes très chers frères.

Benouis Rania & Taguine Rania



Sommaire

Liste des abréviations	j
Liste des Tableaux.....	1
Liste des Figures.....	n
Liste des schémas réactionnels.....	p
Introduction Générale :.....	1
A. Science et industrie des polymères.....	3
I. Introduction	3
II. Historique :.....	3
III. Généralité sur les macromolécules.....	4
IV. Définition du Polymère	4
V. Définition du Monomère	5
VI. Classification des polymères :.....	5
➤ Selon la nature chimique [10] :	5
Polymères minéraux	5
Polymères organiques:	5
Polymères mixtes:	5
➤ Selon la structure de chaînes [11] :	5
Polymères linéaires et monodimensionnels:	5
Polymères bidimensionnels.....	6
Polymères tridimensionnels :	6
➤ Selon leur origine [11] :	6
Polymères naturels:	6
Polymères artificiels (ou régénérés):.....	6
Polymères synthétiques:.....	6
➤ Selon le comportement thermique [12] :.....	6
Thermoplastique:.....	6
Thermodurcissable:	6
Thermoélastiques:	6
➤ Selon les usages technologiques [13] :.....	6
Fibres synthétiques:.....	6
Plastomères:	6
Elastomères:	6
Exemple:.....	7
➤ Selon l'importance économique:	7
Les polymères de grande diffusion:	7
Les polymères à haute performance :.....	7

Les polymères techniques :	7
➤ Selon l'utilisation:	7
VII. Selon leur structure :	7
VIII. Polymères linéaires :	7
IX. Polymères ramifiés :	8
X. Polymères réticulés :	9
XI. Polymères amorphes et cristallins :	9
XII. Selon leur mode de Synthèse:	10
➤ Réaction de polymérisation par étapes :	10
➤ Réaction de polymérisation en chaîne:	11
XIII. Étapes de polymérisation en chaîne :	11
➤ L'étape d'amorçage :	11
➤ Étape de propagation :	11
➤ Étape de terminaison :	12
XIV. Types de polymères :	12
➤ Homopolymères :	12
➤ Copolymères	12
XV. Propriétés des polymères :	13
➤ Thermoplastiques :	13
➤ Thermodurcissables :	13
➤ Élastomères :	13
3. Propriétés mécaniques :	14
4. Propriétés électriques et électro-optiques :	14
5. Propriétés de protection physique et chimique :	15
XVI. Utilisation des polymères	15
➤ Polymère dans le secteur de l'emballage et du conditionnement	15
➤ Polymère dans le secteur mécanique	16
➤ Polymère dans le bâtiment et l'équipement	17
➤ Polymère dans le secteur médical	18
a) Généralités sur les polymères Biodégradable	18
b) Polymère dans le domaine biomédical	18
c) Les polymères dans le domaine pharmaceutique	18
d) Polymère dans l'industrie électronique	19
a) Étude bibliographique sur le polystyrène	20
I. Introduction :	20
II. Généralités sur le styrène :	20
III. Caractéristiques du styrène :	20
IV. Propriétés physico-chimiques du styrène :	21

V.	Généralités sur le polystyrène :	21
VI.	Historique de polystyrène.....	21
VII.	Origine du polystyrène	22
VIII.	Forme de polystyrène :	22
	▪ Polystyrène standard :	22
	▪ Polystyrène choc :	23
	▪ Polystyrène expansé :	23
IX.	Propriétés du polystyrène :	24
	▪ Comportement au feu :	24
	▪ Propriétés électriques et thermiques :	24
	▪ Vieillessement :	24
	▪ Résistance aux produits chimiques :	25
	• Propriétés électrostatiques :	25
X.	Composition chimique du polystyrène:.....	25
XI.	Domaine d'application de polystyrène :	26
	➤ Résistance aux chocs :	26
	➤ Isolant thermique :	27
	➤ Résistance à la compression :	27
	➤ Imperméabilité / Nettoyable :	27
	➤ Densité - Très faible absorption d'eau :	27
b)	Etude bibliographique sur le les résines phénoliques.....	28
	Introduction :	28
I.	Historique du résine phénolique:.....	28
II.	Généralité sur les résines :	29
III.	Phénoplastes :	30
IV.	Chimie de la Réaction phénol-formol :	30
V.	Résine résol :	31
VI.	Catalyseurs basiques :	32
VII.	Résines Novolaque :	32
VIII.	Catalyseurs acides :	33
IX.	Mousse phénolique :	34
X.	Dérivés phénoliques :	35
XI.	Dérivées des résines phénoliques :	35
XII.	Procédé industriel de la fabrication de la résine phénolique :	36
	➤ Fabrication de la résine :	36
XIII.	Application et mise en œuvre de la résine phénolique :[62]	36
	➤ Résine de type résol (résine à catalyse alcalin):	36
a)	Vernis	36

b)	Laques et peintures :	36
c)	Résols liquides :	37
XIV.	Propriétés de résine :	37
▪	Résistance à l'usure :	37
▪	Rigidité :	37
▪	Adhérence :	37
▪	Transparence :	37
▪	Résistance chimique :	38
▪	Flexibilité :	38
▪	Résistance à la chaleur :	38
▪	Facilité d'utilisation :	38
XV.	Utilisation des résines :	38
➤	Polymères phénoliques antibactériens	39
B.	Généralités sur les argiles	39
I.	Introduction	39
II.	Structure des argiles	40
III.	Classification et familles des minéraux argileux	41
III.	Propriétés physico-chimiques des argiles	46
IV.	Notion sur les catalyseurs hétérogènes	46
V.	Argile catalyseur hétérogène	46
	Références bibliographiques :	47
	INTRODUCTION	54
I.	Techniques expérimentales	54
I.1.	Spectroscopie infrarouge	54
I.1.1.	Principe de fonctionnement du FTIR	54
I.2.	Spectroscopie RMN	55
I.2.1.	Principe de fonctionnement du RMN	55
I.2.3.	Spectroscopie RMN des polymères	57
I.3.	Viscosimétrie	57
II.	Réactifs et produits utilisés :	58
III.	Préparation des catalyseurs hétérogène (Maghnite échangée)	58
Introduction	58
III.1.	Propriétés de la Maghnite	59
III.2.	Domaines d'Application de la Maghnite	59
III.3.	Activation de la Maghnite	62
IV.	Réactions de polymérisation catalysées par la Maghnite-H ⁺	63
V.	Echange de la maghnite H ⁺ par ZnCl ₂	64

VI. Synthèse et caractérisation du polystyrène en présence des catalyseurs hétérogènes (Magh-Zn ²⁺ et Magh-Cu ²⁺).....	65
VI.1. Synthèse de polystyrène catalysée par la Maghnite Zn ²⁺	65
VI.1.1. Mode opératoire de la synthèse de polystyrène	65
VI.1.1.2. Schéma de la synthèse.....	66
VI.1.3. Etude cinétique de la polymérisation de styrène catalysée par Maghnite-Zn ²⁺	66
VI.1.4. Variation du rendement en fonction de la quantité de catalyseur utilisé	67
VI.1.5. Test de solubilité du polystyrène	68
VI.1.6. Mécanisme probable de la polymérisation de styrène la Maghnite Zn ²⁺	69
VI.1.7. Caractérisation du polystyrène catalysée par magh-Zn ²⁺	70
> 2. Synthèse de polystyrène catalysée par la Maghnite-Cu ²⁺	71
VI.2.2. Schéma de réaction :	71
VI.2.3. Etude cinétique de la polymérisation du Styrène catalysé par Magh-Cu ²⁺	72
VI.2.4. Variation du rendement en fonction de la quantité de catalyseur	72
VI.2.5. Variation du rendement en fonction de temps	73
VI.2.6. Mécanisme probable de la polymérisation de styrène catalysée par la magh- Cu ²⁺	74
VI.2.7. Caractérisation du polystyrène catalysée par magh-Cu ²⁺	76
Analyse spectroscopie IR :	76
VII. Synthèse du Polystyrène en présence de H ₂ O ₂	76
VII.1. Mode opératoire de la synthèse de Polystyrène en présence de H ₂ O ₂	76
VII.1.1. Schéma de la synthèse	77
VII.1.2. Caractérisation du polystyrène catalysée par H ₂ O ₂	77
VII.1.2.1. Analyse par spectroscopie IR	77
VIII. Synthèse du Poly (St -b-nBVE) en présence de la Magh-Zn ²⁺	78
VIII.1. Mode opératoire de la synthèse	78
VIII.1.2. Schéma de la réaction.....	78
VIII.1.3. Etude cinétique de la copolymérisation Poly (St -b-nBVE).....	79
VIII.1.3.1. Influence de rapport molaire sur le rendement.....	79
VIII.1.3.2. Variation du rendement en fonction de la quantité de catalyseur	80
VIII.1.3.3. Variation du rendement en fonction de temps.....	81
VIII.1.4. Caractérisation du (St -b-nBVE) catalysée par Magh-Zn ²⁺	82
VIII.1.4.1. Analyse par spectroscopie IR	82
IX. Synthèse et caractérisation du poly(phénol/formol) en présence des catalyseurs homogènes et hétérogènes.....	83
X.1. Synthèse de résol en milieu basique (NaOH).....	83
X.1.1. Mode opératoire de la synthèse	83
X.1.2. Schéma de la réaction du résol	84
X.1.3. Etude cinétique de la polymérisation du résol.....	84

X.1.3.1. Variation de la quantité d'eau libéré en fonction du temps.....	84
X.3.2. Variation de la quantité d'eau libéré en fonction de la température.....	85
X.1.4. Caractérisation du résol catalysée par NaOH.....	86
X.1.4.1. Analyse par spectroscopie IR	86
X.2. Synthèse résol en présence de Ca (OH) ₂	86
X.2.2. Schéma de la réaction.....	87
X.2.3. Etude cinétique de la synthèse.....	87
X.2.3.1. Influence de rapport molaire (F/ P) sur le rendement	87
X.2.3. 2. Variation du rendement en fonction de la quantité de catalyseur	88
X.2.3. 3. Variation du rendement en fonction de temps.....	89
X.2.3. 4. Variation du rendement en fonction de température	89
X.2.4. Caractérisation résol en présence de Ca (OH) ₂	90
X.2.4.1. Analyse par spectroscopie IR	90
X.3. Synthèse de résol en présence de CH ₃ COONH ₄	91
X.3.2. Schéma de la réaction.....	91
X.3.3. Etude cinétique de la synthèse.....	91
X.3.3.1. Influence du rapport molaire F \ P sur le rendement	91
X.3.3.2. Variation du rendement en fonction de la quantité de catalyseur CH ₃ COONH ₄ ..	92
X.3.3.3. Variation du rendement en fonction de temps.....	93
X.3.4. Caractérisation résol en présence de CH ₃ COONH ₄	95
X.3.4.1. Analyse par spectroscopie IR	95
X.4. Synthèse et caractérisation du poly(phénol/formol) catalysée par la Maghnite- Cu ²⁺	96
X.4.2. Schéma de synthèse.....	96
X.4.3. Caractérisation du poly(phénol/formol) catalysée par la Magh-Cu ²⁺	97
X.4.3.1. Analyse par spectroscopie IR	97
XI. Synthèse du poly(phénol/formol) en présence de catalyseur homogène (Acide oxalique).....	97
XI.2. Schéma de réaction	98
XI.3. Caractérisation du poly(phénol/formol) en présence d'Acide oxalique	98
XII. Synthèse du poly(phénol/formol) en présence d'un catalyseur hétérogène (Maghnite-H ⁺)	99
XII.2. Schéma de la synthèse	99
XII.3. Caractérisation du poly(phénol/formol) en présence de la maghnite- H ⁺	99
XX.Mécanisme globale :.....	100
Références bibliographiques	101

Liste des abréviations

A* : centre actif amorceur A
AL : aluminium
Al₂O₃ : d'alumine
Al₂O₃: oxide d'aluminium
APS : acide phénol sulfonique
APTS : acide para-toluène sulfonique
C₂H₂O₄ : acide oxalique
C₆H₅OH : phénol
C₈ H₈ : Styrène (St)
Ca(OH)₂ : hydroxyde de calcium
CH₂Cl₂ : Dichlorométhane
CH₂O : formaldéhyde
CH₂O : Formaldéhyde
CH₃COONH₄ : acétate d'ammonium
CH₃OH : méthanol
CHCl₃ : chloroforme
CO : monoxyde de carbone
CO₂ : dioxyde de carbone
CT : celtium
f: faible
F: fort
Fe : fer
Fe₂O₃: oxide de fer
FTIR : spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
H : hydrogène
H₂O : eau
H₂S : sulfure d'hydrogène
H₂SO₄ : acide sulfurique
H₃PO₄ : acide phosphorique
HCl : acide chlorhydrique
K : potassium
M* : est le monomère activé
m: moyenne
MG : magnésium
Mm : masse molaire moyenne en masse
Mn : masse molaire moyenne en nombre
Na₂CO₃ : carbonate de sodium
NaOH : hydroxyde de sodium
NaOH : hydroxyde de sodium
n-BVE : n- butyle vinyle éther
O : l'oxygène
OH : hydroxyle
P/f : rapport molaire (phénol/formaldéhyde)
PCF : pharmacie centrale de France
pH : potentiel hydrogène
PS : Polystyrène

PSE : polystyrène expansé
PSEM : polystyrène expansé moulé
PSR : polystyrène rigide
PSX : le polystyrène expansé extrudé
PTFE : polytétrafluoroéthylène
PVC : Polychlorure de vinyle
RMN : Résonance magnétique nucléaire
Si : silicium
SiO₂ : dioxyde de Silicium
SO₂ : dioxyde de soufre
TO : une couche tétraédrique surplombant une couche octaédrique
TOT : 2 couches tétraédriques pour 1 couche octaédrique.
XPS : La spectroscopie électronique des rayons X

Liste des Tableaux

Tableau 1: Principaux Grandeurs Physiques De Styrene	21
Tableau 2: Variation Du Rapport Molaire Du Formol/ Phenol (Resine Phenolique	30
Tableau 3: Classification des principaux mineraux argileux et leurs especes	45
Tableau 4: Proprietes physico-chimiques des principaux produits utilises	58
Tableau 5: Principaux materiels utilises	58
Tableau 6: Composition chimique de la bentonite Vienne (France), Wyoming (USA) et de Maghnite (Algerie) (% en poids).	61
Tableau 7: Conditions experimentales de la polymérisation du Styrene catalysée par la Maghnite-Zn ²⁺ (1M), à T=0-5°C, en masse et t=5h	67
Tableau 8: Variation Du Rendement En Fonction Du Temps Des Experiences E5.	68
Tableau 9 : Test de solubilité du polystyrene en presence de la maghnite-Zn ²⁺	68
Tableau 10: Principales bandes caracteristiques	71
Tableau 11: Conditions experimentales de la polymérisation du styrene en presence de la Maghnite-Cu ²⁺ (1), à T=0-5°C, en masse et t=5h.	72
Tableau 12: Variation Du Rendement En Fonction Du Temps Des Experiences E5	73
Tableau 13: Test de solubilité du polystyrene en presence de la magh-Cu ²⁺	74
Tableau 14: Principales bandes caracteristiques	76
Tableau 15: Principales bandes caracteristiques	77
Tableau 16: Conditions operatoires de copolymérisation de St et n-BVE	78
Tableau 17: Influence de rapport molaire sur le rendement du Poly (St -b-nBVE)	79
Tableau 18: Evolution du rendement en fonction de la quantité de catalyseur	80
Tableau 19: variation du rendement en fonction du temps des experiences E5.	81
Tableau 20: Principales bandes caracteristiques	82
Tableau 21: Variation de la quantité d'eau libéré en fonction du temps du résol	84
Tableau 22: Variation de la quantité d'eau libéré en fonction de la température du résol	85
Tableau 23: Principales bandes caracteristiques	86
Tableau 24: Influence de rapport molaire (F \ P) sur le rendement du résol en presence de (Ca(OH) ₂)	87
Tableau 25: Evolution du rendement en fonction de la quantité de catalyseur (Ca(OH) ₂)	88
Tableau 26: Evolution du rendement en fonction du temps en presence de (Ca(OH) ₂)	89
Tableau 27: Evolution du rendement en fonction de température en presence de (Ca(OH) ₂)	89
Tableau 28: les principales bandes caracteristiques de résol catalysé par Ca(OH) ₂	91
Tableau 29: Evolution du rendement en fonction rapport molaire F \ P en presence de CH ₃ COONH ₄	91
Tableau 30: Evolution du rendement en fonction de la quantité de CH ₃ COONH ₄	92
Tableau 31: Evolution du rendement en fonction du temps en presence de CH ₃ COONH ₄	93
Tableau 32: Evolution du rendement en fonction de la température en presence de CH ₃ COONH ₄	94
Tableau 33: Principales bandes caracteristiques de résol catalysé par CH ₃ COONH ₄)	96
Tableau 34: Test de solubilité du polystyrene en presence de la magh-Cu ²⁺	96
Tableau 35: Principales bandes caracteristiques de résol catalysé par Cu ²⁺	97
Tableau 36: Principales bandes caracteristique Novolaque	98
Tableau 37: Test de solubilité du poly(phénol/formol)	99
Tableau 38: Principales bandes caracteristiques de novolaque en presence de H ⁺	100

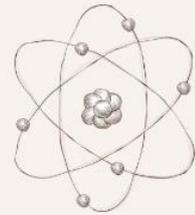
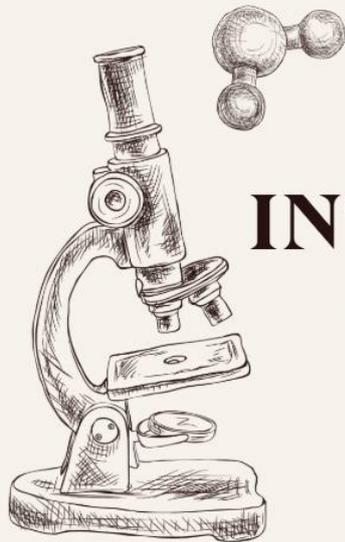
Liste des Figures

Figure 1 : Polymérisation du Styène	5
Figure 2 :Différentes structures de polymère	7
Figure 3 :Différents exemples de polymères linéaires	8
Figure 4 :Polymères ramifiés.	8
Figure 5 :Représentation des polymères réticulés avec ponts disulfure reliant deux chaînes....	9
Figure 6 :Représentation schématique d'un polymère amorphe et cristallin.	9
Figure 7 :Différents Types de polymères.	12
Figure 8 :Polymérisation de styrène	22
Figure 9 :Polystyrène cristal.....	22
Figure 10 : Photos polystyrène choc.	23
Figure 11 :Polystyrène expansé moulé.....	23
Figure 12 :Polystyrène expansé extrudé	24
Figure 13 :Structure alvéolaire du polystyrène	26
Figure 14 :Unité constitutive de répétition d'une résine phénolique	28
Figure 15 :Réaction du phénol avec le formaldéhyde sous des conditions basique.....	31
Figure 16 :Formation des Prépolymères de résol	32
Figure 17 :Structure chimique du Résol.....	32
Figure 18 :Formation des prépolymères de novolaques	33
Figure 19 :Structure chimique du Novolaque	34
Figure 20 :Mousse Résolique.....	34
Figure 21 :Structure de la résine (PCF).....	35
Figure 22 :Structure de la résine p-aminophenol/formol.	35
Figure 23 :Structure de résine p-hydroxybenzoïque acide/formol.....	36
Figure 24 :Image des argiles naturels.....	40
Figure 25 :Structure de phyllosilicates	41
Figure 26 :Représentation des tétraèdres et des octaèdres	43
Figure 27 :Représentation schématique des deux types de couches octaédriques : (a) = trioctaédrique ; (b) = dioctaédrique	43
Figure 28 :Modèle structurale de kaolinite.....	43
Figure 29 :Structure d'une montmorillonite.....	44
Figure 30 :Spectromètre Agilent technologies Cary 630 FTIR	55
Figure 31 :Montage de la synthèse du polystyrène	66
Figure 32 :Evolution du rendement en fonction de la quantité de catalyseur (Magh- Zn^{2+})....	67
Figure 33 :Evolution Du Rendement En Fonction De Temps	68
Figure 34 :Analyse spectroscopique IR de polystyrène en présence de maghnite- Zn^{++}	70
Figure 35 :Evolution du rendement en fonction de la quantité de catalyseur	72
Figure 36 :Evolution du rendement en fonction du temps	73
Figure 37 :Analyse spectroscopique IR de polystyrène en présence de maghnite- Cu^{++}	76
Figure 38 :Analyse spectroscopique IR de polystyrène en présence de H_2O_2	77
Figure 39 :Variation Du Rendement En Fonction De Rapport Molaire	79
Figure 40 :Evolution du rendement en fonction du quantité de Magh- Zn^{2+}	80
Figure 41 :Variation Du Rendement En Fonction De Temps	81
Figure 42 :Analyse spectroscopique IR de poly(St-b-n-BVE) en présence	82
Figure 43 :Montage de la synthèse des résines phénoliques	83
Figure 44 :Evolution de la quantité d'eau libéré en fonction du temps	84
Figure 45 :Evolution de la quantité d'eau libéré en fonction de température	85
Figure 46 :Analyse spectroscopique IR du Resol (en présence de NaOH).....	86

Figure 47: Evolution du rendement en fonction du rapport molaire	87
Figure 48: Evolution du rendement en fonction du quantité de Ca(OH) ₂	88
Figure 49: Evolution du rendement en fonction du temps	89
Figure 50: Evolution du rendement en fonction du température.....	90
Figure 51: Analyse spectroscopique IR du Resol (en présence de Ca(OH) ₂)	90
Figure 52: Evolution du rendement en fonction du rapport molaire	92
Figure 53: Evolution du rendement en fonction de la quantité de CH ₃ COONH ₄	93
Figure 54: Evolution du rendement en fonction du temps	94
Figure 55: Evolution du rendement en fonction du température.....	95
Figure 56: Analyse spectroscopique IR du Resol (en présence de CH ₃ COONH ₄).....	95
Figure 57: Analyse spectroscopique IR du Resol (en présence de Magh-Cu ²⁺)	97
Figure 58: Analyse spectroscopique IR du Resol (en présence d'Acide oxalique)	98
Figure 59: Analyse spectroscopique IR du Novolaque (en présence de maghnite- H ⁺)	99

Liste des schémas réactionnels

Schéma réactionnel 1: Polymerisation De Styrène Catalysée Par La Magh-H ⁺	63
Schéma réactionnel 2: Polymerisation De Styrene Catalyseé Par La Magh-Na ⁺	64
Schéma réactionnel 3: Polymérisation de l' α -méthylStyrène catalysée par la Magh-H ⁺	64



INTRODUCTION GÉNÉRALE



Introduction Générale :

Les polymères industriels sont des molécules de grande taille, généralement constituées de milliers à millions d'atomes, qui jouent un rôle fondamental dans divers secteurs industriels. Ces polymères se forment par la répétition d'unités plus petites appelées monomères, liées entre elles par des liaisons covalentes. Leur masse moléculaire élevée et leur structure complexe confèrent des propriétés uniques qui les rendent essentielles dans de nombreuses applications.

Les polymères industriels sont omniprésents dans notre vie quotidienne et ont des applications variées :

- **Emballages :** Les plastiques dérivés de macromolécules sont essentiels pour la protection des produits alimentaires et d'autres biens tel que :
- **Matériaux de Construction :** Utilisés pour leur durabilité et leur résistance à l'humidité.
Exemple :
- **Textiles :** Les fibres synthétiques comme le nylon et le polyester sont largement utilisées pour leur résistance et leur facilité d'entretien.
- **Médecine :** Les polymères biocompatibles sont utilisés dans des dispositifs médicaux et systèmes de délivrance de médicaments

Parmi les polymères industriels les plus couramment utilisés citons les matières plastiques qui sont très polyvalentes et sont utilisés dans de nombreux domaines tels que l'électronique, la construction, l'automobile... etc. Il existe de nombreux types de polymères, chacun ayant ses propres propriétés et utilisations spécifiques où notre recherche est basée sur l'étude de la synthèse des polymères styréniques (polystyrènes) (PS) et les résines phénoliques (PF) à base de phénol et formol.

Les polymères styréniques sont légers et très solides, ils possèdent des propriétés désirables telles que : La rigidité, résistance à la température à l'humidité, à la traction, à la déchirure, aux chocs, sa grande imperméabilité aux gaz (Barrière contre les gaz), vapeur d'eau, odeurs, huiles, graisses associées à thermo soudabilité en font un matériau pour les emballages alimentaires et industriels. Leurs utilisations sont très nombreuses fournitures hospitalières et scolaires, bateaux, équipements sportifs et de loisir, électronique, pièces automobiles et emballages de toutes sortes

Les résines phénoliques désignent les phénoplastes produits généralement par réaction de polycondensation des phénols et des aldéhydes dont les plus courants sont des polymères obtenus à partir du formaldéhyde et du phénol ordinaire (résines formophénoliques) qui ont été

préparés industriellement ; Ce type de réaction résulte à une substitution électrophile (milieu acide, milieu alcalin) où l'attaque sur la position para du phénol est favorisée en présence des solvants polaires en milieu acide ; alors que l'attaque sur la position ortho du phénol est favorisée par le solvant apolaire dans le milieu basique, Deux types de résines phénoliques sont obtenues selon les conditions acido-basiques de la réaction par exemple le pH et le rapport du phénol au formaldéhyde. Nous obtiendrons le novolaque dans des conditions acides en présence d'un excès de phénol et nous obtiendrons le résol dans des conditions de milieux basiques en utilisant un excès de formaldéhyde ; ils sont des matériaux synthétiques polyvalents avec une large gamme d'applications commerciales.

A partir de ses données nous voulons synthétiser des résines phénoliques en milieu acide et basique ainsi que la synthèse des polystyrènes où nous remplaçons les catalyseurs homogènes par autre hétérogènes tel que la magnite H^+ , la magnite- Zn^{++} et la magnite- Cu^{++} pour cela notre travail est divisé en deux parties principales :

La première partie théorique comprend une généralité sur les polymères industriels et une étude bibliographique sur les argiles, les polymères, les réactions de polymérisation, les polymères styrénique et les résines phénoliques.

La Deuxième partie engendre la partie de la synthèse, caractérisation et discussion des résultats :

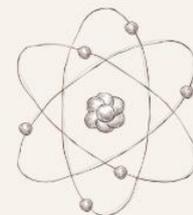
Synthèse et caractérisation du polystyrène et du copolymère à bloc (polystyrène-b-n-butylvinylether) en présence des différents types de catalyseurs : catalyseur homogène H_2O_2 et catalyseur hétérogène (Magh- H^+ , Magh- Zn^{2+} et Magh- Cu^{2+}) et afin d'obtenir nos polymères comparables aux polymères industriels ; les produits de la synthèse sont caractérisés par la méthode d'analyse spectroscopique IR.

- Synthèse et caractérisation des résines phénoliques tel que le Novolaque et le Résol en présence de différents catalyseurs : en milieu basique ($NaOH$, Magh- Zn^{2+} et Magh- Cu^{2+}), CH_3COONH_4 , $Ca(OH)_2$) et en milieu acide ($HOOC-COOH$, Magh- H^+) afin d'obtenir des résines phénoliques ; les produits de la synthèse sont caractérisés par la méthode d'analyse spectroscopique IR .Et enfin nous terminons notre travail par une conclusion et perspectives.

- ❖ Les synthèses des résines phénoliques ont été effectuées au niveau de l'industrie ABRAS de la wilaya de Saida pendant 6 mois.



PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE



A. Science et industrie des polymères

I. Introduction

La théorie macromoléculaire a triomphé et l'importance économique des matériaux polymères a suscité, à partir de la fin des années 1930, une explosion des recherches dans ce domaine, aussi bien théoriques qu'industrielles.

En effet, les composés macromoléculaires sont présents dans tous les secteurs de l'activité économique, essentiellement sous forme de matériaux de structure, mais aussi dans les domaines du génie biomédical, de l'opto-électronique, du traitement des eaux résiduaires. [1]. Ce type de matériaux, sont, indissociables de notre environnement et de notre vie pratique. Ils se sont imposés dans tous les domaines de nos activités : des objets les plus banals jusqu'à des applications techniques sophistiquées, en passant par leur utilisation dans les produits d'hygiène ou alimentaires. Le plus souvent synthétiques, quelque fois naturels, ils doivent cet essor à leur large gamme de caractéristiques, durs, mous ou élastiques, transparents ou opaques, isolants et quelquefois conducteurs, plus ou moins résistants aux conditions agressives de leur usage [2].

II. Historique :

Les débuts de la production industrielle de pièces en matière plastique remontent au milieu du XIXe siècle avec la fabrication d'articles de mode à base de cellulose et de caséine. Jusqu'au milieu des années 1920, d'importantes découvertes ont contribué au développement des matières plastiques. Avec l'invention de la première résine synthétique, la bakélite, Baekeland posa la première pierre dans le domaine de la production en grande série de pièces en matière thermodurcissable.

A cette époque, ces matières étaient essentiellement connues pour leur intérêt en électrotechnique. Un développement remarquable, surtout pour les thermoplastiques, a été observé à partir de 1926 avec les travaux du chimiste Allemand Staudinger. Celui-

ci mit en évidence, lors de ses investigations, que les matières plastiques sont effectivement formées de longues chaînes moléculaires, appelées macromolécules.

Ce concept constitue encore aujourd'hui la base scientifique de l'étude systématique des matières plastiques. Une nouvelle impulsion importante pour le développement des matières plastiques survient à partir du milieu des années 1950 avec la conversion d'une matière première, le charbon, en dérivés pétrochimiques. On obtient, à partir des sous-produits, des fractions légères, dont l'éthylène. Les principaux thermoplastiques dérivés sont le polypropylène (PP), le polyéthylène (PE), le polystyrène (PS) et le poly chlorure de vinyle (PVC). Ces matières ont pu être produites plus économiquement à partir de cette découverte [3]. Dans le tableau 1 sont sélectionnées quelques dates importantes qui ont jalonné la progression d'un domaine en pleine expansion beaucoup parmi elles correspondant à la découverte de nouveaux matériaux suivie de leur développement [4].

III. Généralité sur les macromolécules

Le monomère est le nom donné à la petite molécule à partir de laquelle est formée la macromolécule [5]. Le terme macromolécule est souvent utilisé à la place de polymère.

Les macromolécules sont des molécules géantes, formées de plusieurs milliers de motifs structuraux simples appelées mères, du grec « meros » qui signifie « partie » liés entre eux par des liaisons covalentes [6].

IV. Définition du Polymère

Les polymères sont parmi les produits chimiques ayant plus d'applications industrielles. Ce sont des macromolécules obtenues par la combinaison d'un grand nombre de molécules plus petites.

Les polymères ont une masse molaire très importante.

Un polymère est une macromolécule composée d'un grand nombre d'unités de répétition provenant d'un ou de plusieurs monomères connus également sous le nom de motifs et fabriquée à partir de molécules connues sous le nom des monomères [7].

V. Définition du Monomère

Un composé constitué de molécules simples pouvant réagir avec d'autres monomères pour donner un polymère. Contrairement au polymère, un monomère a une faible masse moléculaire constitué de molécules simples, et capable de se combiner à d'autres molécules semblables ou différentes pour former un polymère [8,9]. Figure 1 représente un exemple de Schémas réactionnel du polystyrène

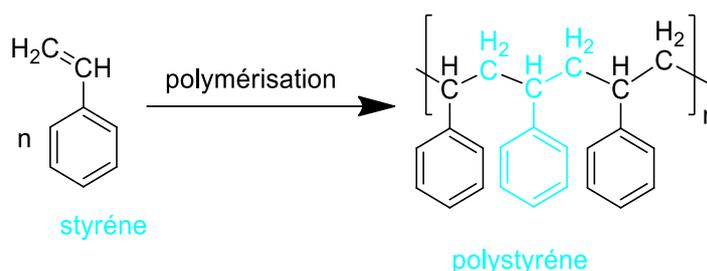


Figure 1 : Polymérisation du Styrène

VI. Classification des polymères :

Il existe plusieurs manières de classer les polymères selon les propriétés retenues pour les caractériser, nous indiquons ci-après les classifications les plus courantes.

➤ Selon la nature chimique [10] :

Polymères minéraux : sont constitués par des chaînes renfermant un seul corps simple comme le diamant, le graphite, le phosphore et le soufre ou par des chaînes renfermant plusieurs hétéronomes comme les silicates, les acides poly phosphoriques et les chlorures de poly phosphonitriles.

Polymères organiques: c'est la classe la plus riche, ils constituent presque la totalité des polymères d'utilisation courante. Les principaux polymères organiques de synthèses sont: polyoléfines, les polyvinylyles, les polydiènes, les polyamides, les polyesters et les polyacryliques.

Polymères mixtes: sont doués de propriétés intéressantes dont une bonne résistance thermique (300-350 C°). L'hétéroatome peut être soit dans la chaîne principale soit dans les motifs latéraux.

➤ Selon la structure de chaînes [11] :

Polymères linéaires et monodimensionnels: enchaînement dans une seule direction de l'espace.

Polymères bidimensionnels: enchaînement s'étendant dans deux directions de l'espace
Ex.: Le Graphite.

Polymères tridimensionnels : il est possible de transformer des molécules linéaires en molécules 3D par pontage. Se sont des réseaux à trois dimensions, ils représentent environ 30% des polymères industriels, il est possible de transformer des molécules linéaires en molécules 3D par pontage.

➤ **Selon leur origine [11] :**

Polymères naturels: existent en l'état dans la nature comme ils sont très nombreux, il est courant de les subdiviser suivant leur provenance végétale, animale ou minérale.

Polymères artificiels (ou régénérés): bien que le constituant de base soit d'origine naturelle, ils résultent d'une transformation chimique des fonctions portées par les unités monomères, par exemple: les dérivés cellulosiques dont la molécule de base est la cellulose.

Polymères synthétiques: les molécules monomères qui permettent de les obtenir n'existent pas dans la nature, cependant on peut remarquer que les structures réalisées par synthèse sont souvent proche de celles des polymères naturels.

➤ **Selon le comportement thermique [12] :**

Thermoplastique: soumis a une élévation de température modérée, les polymères deviennent mous mais sans modification des liaisons chimiques.

Thermodurcissable: les températures élevées provoquent des réactions de pontage et réticulation irréversibles qui conduisent à des réseaux rigides tridimensionnels.

Thermoélastiques: l'objectif recherché actuellement est la mise au point de polymères capable de conserver l'élasticité à des températures modérément élevées afin de palier à la limitation thermique qui est le point faible des élastiques actuels.

➤ **Selon les usages technologiques [13] :**

Fibres synthétiques: on peut citer le nylon, le tergal, le coton et la soie.

Plastomères: ce sont les plastiques au sens large regroupant les thermodurcissables et les thermoplastiques.

Elastomères: sont par définition des polymères ayant des propriétés élastiques réversibles (allongement réversible important).

Exemple: caoutchouc naturel, polybutadiène et polyisoprène.

➤ **Selon l'importance économique:**

Les polymères de grande diffusion: dont le volume des ventes et de productions est élevé et dont le prix est faible Exemple: le Polyéthylène (PE), Polypropylène (PP), Polystyrène (PS), Polychlorure de vinyle (PVC).

Les polymères à haute performance : dont le volume des ventes est le plus faible et les prix les plus élevés.

Les polymères techniques : dont le volume et le prix sont intermédiaires entre les deux catégories précédentes Exemple: polyamide.

➤ **Selon l'utilisation:**

Colles et adhésifs, peintures, vernis, mastics, matière plastique, caoutchoucs fibre textiles et mousses etc.

VII. Selon leur structure :

Les polymères peuvent avoir des structures très différentes. On peut les voir de manière linéaire, ramifiée ou réticulée. Ils sont généralement amorphes, mais il arrive parfois qu'ils soient, au moins partiellement, cristallisés [14].

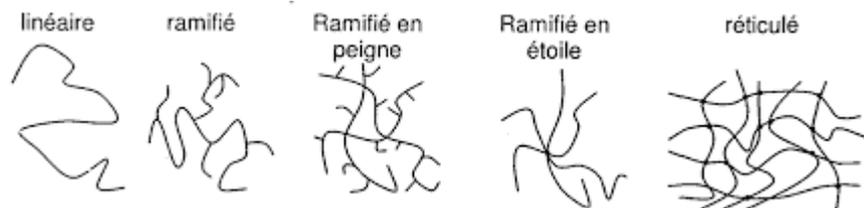


Figure 2: Différentes structures de polymère

VIII. Polymères linéaires :

Les polymères linéaires sont constitués de grandes chaînes de monomères reliés entre eux par des liaisons covalentes. Ces macromolécules sont liées entre elles par des liaisons secondaires qui assurent la stabilité du polymère. Ces liaisons secondaires sont des liaisons ou ponts hydrogène ou des liaisons de van der waals. Lorsque ces liaisons existent, le matériau devient rigide et présente un comportement de solide. Si la température s'élève, l'agitation moléculaire qui en résulte va rompre progressivement ces liaisons secondaires. Le matériau va pouvoir s'écouler sous son

propre poids : il présente alors le comportement d'un liquide visqueux. La température à laquelle se produit cette évolution s'appelle la température de transition vitreuse.

La transition vitreuse correspond à l'apparition de mouvements de longs segments de chaîne et marque le passage de l'état vitreux à l'état caoutchoutique. [15,16], figure (3)

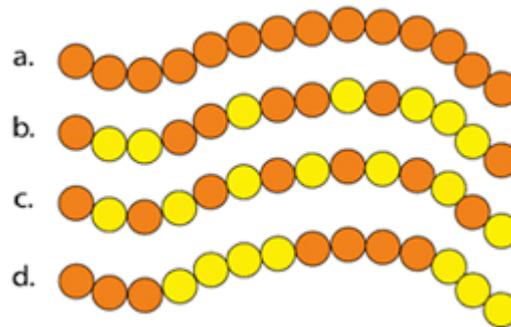


Figure 3: Différents exemples de polymères linéaires

IX. Polymères ramifiés :

Des chaînes homopolymériques ou copolymériques peuvent se greffer sur d'autres chaînes au cours de la polymérisation. Au-dessus de la température de transition vitreuse, ces matériaux présenteront un comportement visqueux plus marqué que les polymères linéaires [17], la figure 4 représente les polymères ramifiés

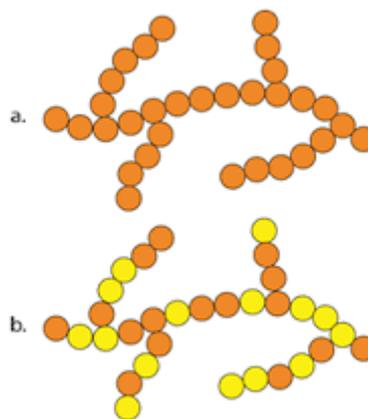


Figure 4: Polymères ramifiés.

X. Polymères réticulés :

La réticulation correspond à la formation de liaisons chimiques suivant les différentes directions de l'espace au cours d'une polymérisation, d'une Polycondensation ou d'une polyaddition, et qui conduit à la formation d'un réseau [17], la figure 5 représente les polymères réticulés.

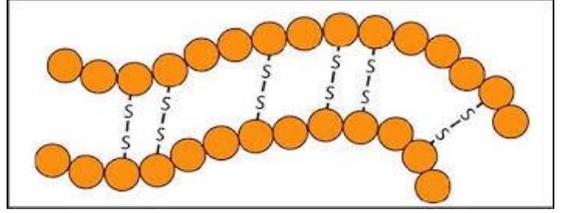


Figure 5: Représentation des polymères réticulés avec ponts disulfure reliant deux chaînes.

XI. Polymères amorphes et cristallins :

Il est possible d'organiser les chaînes macromoléculaires de manière aléatoire dans l'espace, créant ainsi une phase amorphe, ou bien de les organiser de manière ordonnée et créant une phase cristalline dans un polymère.

Les deux états ordonnés et désordonnés peuvent se rencontrer dans un même matériau, qui est alors semi- cristallin [18], la figure 6 représente les polymères amorphes et cristallins.

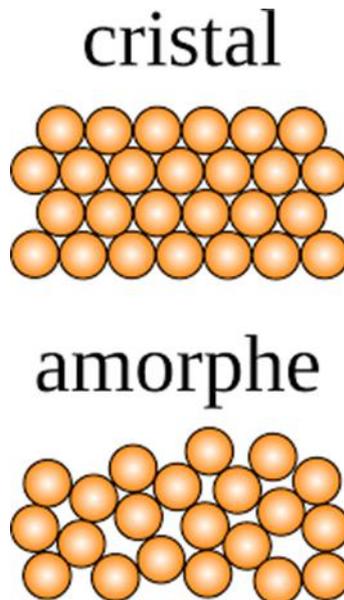


Figure 6: Représentation schématique d'un polymère amorphe et cristallin.

XII. Selon leur mode de Synthèse:

Selon le comportement cinétique et le mécanisme de la réaction qui conduit à la formation d'un composé macromoléculaire, on distingue deux types principaux de réactions de polymérisations.

-la polymérisation par étapes

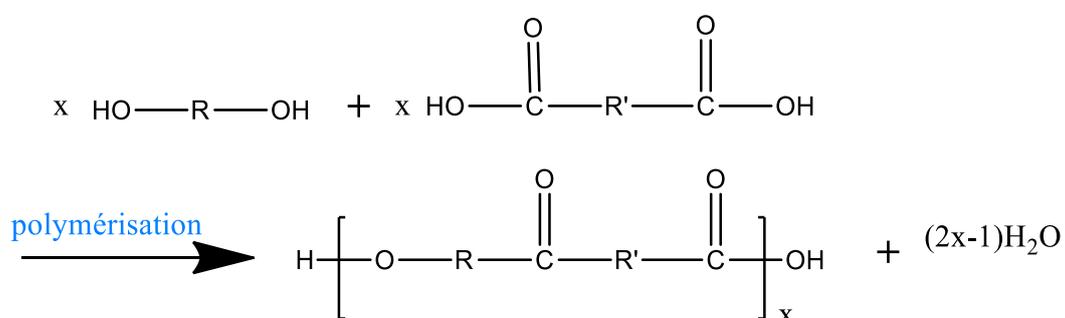
-la polymérisation en chaîne.

➤ 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 refroidi ou lorsque l'un des réactifs initiaux est entièrement consommé, exemple les polyesters, les polyamides (nylon), les polyuréthanes, les résines époxydes, les phénoplastes.

Exemple (1) : Schémas réactionnel de la formation du Polyester.

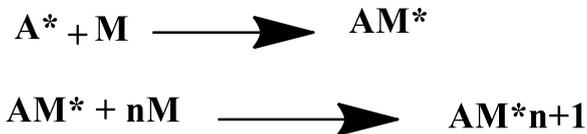


Exemple (2) : Schémas réactionnel de la formation d'une résine phénolique.



➤ **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.

XIII. Étapes de polymérisation en chaîne :

➤ **L'étape d'amorçage :**

Le monomère M est activé par un amorceur A , ce qui donne lieu à la forme suivante de l'équation de polymérisation en chaîne.



M^* est le monomère activé

➤ **Étape de propagation :**

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:



➤ **Étape de terminaison :**

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



XIV. Types de polymères :

Il existe deux types de polymères:

- Les homopolymères
- Les copolymères
- **Homopolymères :** Le nom d'un polymère est généralement constitué du préfixe poly suivi du nom chimique Soit du monomère dans le cas où le polymère résulte d'une simple polymérisation soit du motif structural unitaire du polymère lorsque ce dernier résulte de la polyaddition ou de la polycondensation de plusieurs monomères. [19].
- **Copolymères :** La présence de deux unités de répétition différentes dans un polymère est connue sous le nom de copolymère ou copolycondensat

Les unités de répétition sont réparties les unes par rapport aux autres, ce qui permet de distinguer divers types de copolymères [20].

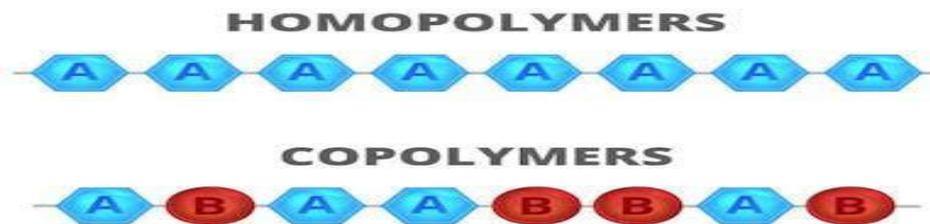


Figure 7: Différentes Types de polymères.

XV. Propriétés des polymères :

Lorsqu'on parle de propriété d'un matériau, on se réfère à la façon dont il réagit à une sollicitation. On pourrait aussi la nommer comme une sensibilité à cette stimulation, ou bien à l'inverse comme la stabilité et la résistance.

Ainsi les propriétés thermiques décrivent le comportement du matériau vis-à-vis de la chaleur.

1. Propriétés thermiques :

Les polymères sont souvent classés d'après leurs propriétés thermiques en trois types:

➤ Thermoplastiques :

Les thermoplastiques ramollissent sous l'effet de la chaleur, ils deviennent souples, malléables et durcissent à nouveau quand on les refroidit, ces matériaux conservent leurs propriétés et ils sont facilement recyclables. Leurs polymères de base sont constitués par des macromolécules linéaires reliées par des liaisons faibles qui peuvent être rompues sous l'effet de la chaleur ou de fortes contraintes, elles peuvent alors glisser les unes par rapport aux autres pour prendre une forme différente et quand la matière refroidit, les liaisons se reforment et les thermoplastiques gardent leurs nouvelles formes [21].

➤ Thermodurcissables :

Les matières thermodurcissables sont les produits dont la transformation conduit, par une réaction chimique, à des composés macromoléculaires tridimensionnels qui sont des matières thermodurcies ou thermorigides. Dans ce cas les chaînes de départ sont beaucoup plus courtes et plus réactives, ces chaînes vont se lier ensemble chimiquement, cette réaction conduit à des liens chimiques rigides et met en jeu toutes les molécules présentes pour former un réseau tridimensionnel [22].

➤ Élastomères :

Ces polymères présentent les mêmes qualités élastiques que le caoutchouc, un élastomère au repos est constitué de longues chaînes moléculaires repliées sur elles même, sous l'action d'une contrainte, les molécules peuvent glisser les unes par rapport aux autres et se déformer [23].

2. Propriétés électriques :

A part la nature même des liaisons atomiques qui existent dans les polymères (liaisons covalentes le long des chaînes, liaisons de Van der Waals ou ponts hydrogène entre les chaînes), ceux-ci ne comprennent aucun porteur de charges électriques (électron ou ions). Les matières plastiques ont donc une résistivité très élevée et constituent par conséquent d'excellents isolants électriques. Le comportement des polymères sous champs électriques de haute fréquence, dépend de la polarité de la molécule. Sur ce plan, les polyéthylènes et les polypropylènes, grâce à leur structure régulière constituée uniquement d'atomes de carbones et d'hydrogène, sont les plus intéressants [24]. On peut ainsi isoler des câbles électriques de haute fréquence avec ces polymères.

3. Propriétés mécaniques :

La grande majorité des polymères sont utilisés pour supporter des charges, c'est-à-dire qu'ils ont une fonction mécanique. Pour assurer cette fonction souvent critique, il convient de correctement dimensionner les pièces de structures, afin d'assurer leur résistance mécanique et leur durée de vie en service. Les propriétés mécaniques des polymères sont fortement influencées par la température et la vitesse de déformation. Pour un même matériau, une augmentation de la température conduit à un comportement évoluant de fragile à ductile, de même qu'une décroissance de la vitesse de déformation [25].

4. Propriétés électriques et électro-optiques :

Les polymères sont largement utilisés comme isolants électriques, en particulier dans les circuits électroniques et les gaines de câbles électriques. Il existe aussi des polymères conducteurs, soit à l'état intrinsèque, soit parce qu'ils sont chargés de particules de carbone conductrices. Certaines molécules de polymères, rigides et allongées, sont susceptibles de s'orienter sous l'effet d'un champ électrique ; cet effet est utilisé dans des dispositifs d'affichage comportant des polymères de structure cristalline : lorsque le champ n'est pas appliqué, les molécules sont en désordre local, le matériau est opaque et d'apparence laiteuse, lorsque le champ est appliqué, les molécules s'orientent dans la même direction et laissent passer la lumière.

5. Propriétés de protection physique et chimique :

Ces propriétés englobent des caractéristiques diverses telles que l'imperméabilité aux liquides et gaz, la résistance chimique aux solvants et la résistance aux rayons ultraviolets. Les polymères sont employés pour la fabrication d'imperméables, d'emballages, de boîtes de conservation, de flacons pour les laboratoires, de citernes, de gaines de câbles, pour l'enduction de tissus, etc [26].

XVI. Utilisation des polymères

Les polymères sont de nature très diverses et chacun d'eux est destiné à un usage particulier correspondant à des propriétés spécifiques. Certains polymères ont été vulgarisés dans leur utilisation : C'est le cas du polychlorure de vinyle (PVC), du polyéthylène (PE), du polypropylène (PP), du polyméthaméthyle acrylate (PMMA)... D'autres moins importants par la quantité sont des substances de spécialité dont l'industrie fait usage pour résoudre des problèmes particuliers (polychloroprène, poly(butadiène-acrylonitrile)). Ce sont des polymères techniques.

➤ Polymère dans le secteur de l'emballage et du conditionnement

S'il y a un domaine où les polymères sont le plus utilisé, c'est bien celui du conditionnement. Autant les matériaux polymères sont utilisés pour l'emballage alimentaire, autant ils sont utilisés dans l'emballage des produits pétroliers, des produits pharmaceutiques, des produits pour le revêtement.

Les polymères les plus utilisés dans ce domaine sont des thermoplastiques. En effet, ces derniers peuvent facilement être détruits par incinération, ou subir un recyclage. On utilise généralement 7 types de résines. Parmi ceux-ci nous avons les polyoléfines (PEHD, PP, PEBD), le PVC.

La propriété principale des polyoléfines est leur coût très bas, dû à la conjugaison de deux facteurs

- Les monomères sont des produits primaires de la pétrochimie.

- Les procédés de polymérisation ont été optimisés pour abaisser le coût de la transformation, tout en assurant aux produits une qualité de plus en plus élaborée [27].

On les utilise donc dans le conditionnement des produits de consommation directe (lait, beurre, chocolat, yaourt,) et des produits non corrosifs.

Le polyéthylène haute densité (PEHD) est utilisé pour la fabrication de bidons d'huile ou d'essence, et pour le conditionnement de produits caustiques. En effet ce dernier est résistant aux produits chimiques. Le polyéthylène basse densité (PEBD) est utilisé dans le secteur des emballages (sachets plastiques) de même que le polypropylène (PP). Mais ce derniers du fait de sa dissémination, posent des problèmes environnementaux à tel point que son utilisation subit une réglementation stricte dans certains pays comme l'Afrique du Sud. Le PVC par contre est utilisé dans le conditionnement des dérivés pétroliers, mais aussi dans la confection des blisters pour médicament, de poches de sang et dans les bouteilles d'eau minérale à cause de ses excellentes propriétés d'aspect (transparence), d'innocuité et d'inertie (santé, goût). Parfois on le substitue pour les mêmes usages par le polyéthylène téréphtalate (PET) ou le PMMA.

Le copolymère poly (butadiène - acrylonitrile) est aussi apprécié à cause de sa résistance aux solvants organiques alors que le polystyrène expansé est utilisé comme emballage antichoc et casier de réfrigérateur [28].

➤ **Polymère dans le secteur mécanique**

C'est le secteur où les polymères remplacent les métaux et les céramiques, mais aussi les verres minéraux. Les polyesters sont utilisés dans les carrosseries d'automobile, les coques de bateaux, soit purs, soit en mélange avec des fibres (verre, amiante) qui en renforcent les propriétés mécaniques.

Les copolymères acrylonitrile-butadiène-styrène (ABS) sont utilisés pour la fabrication de pièces moulées chromables, des pièces thermoformables pour carrosseries, des pare-chocs.

Les PMMA sont utilisés pour la fabrication des vitrages d'avions et de véhicules, de boîtiers de clignotants à cause de leur transparence. De même grâce au PVC, on fabrique des bateaux gonflables, des garnitures intérieures, des tableaux de bord. Les caoutchoucs de synthèse (PB, SBR) sont largement utilisés avec le caoutchouc naturel dans la fabrication des pneumatiques et des chambres à air.

➤ **Polymère dans le bâtiment et l'équipement**

C'est un domaine utilisateur des polymères thermoplastiques et thermodurcissables. Le PS permet de confectionner des pièces pour l'électroménager (cuve de réfrigérateur), des plaques isolantes du froid, du chaud et du son pour le bâtiment.

Les résines fluorées thermoplastiques ne portant pas de groupes fonctionnels sont utilisés pour la protection des câbleries, le fretage de tubes métalliques et le revêtement. Ceux-ci présentent une bonne résistance aux UV [27]. Le PP est utilisé pour la fabrication des tuyaux de protection de câbles électriques, de gaines pour câbles et de coque de valises.

Les polymères phénoliques, thermodurcissables, (bakélite, mélamine), présents dans l'électroménager où ils servent à la fabrication des coques de fer à repasser et de réfrigérateur à cause de leur résistance à la chaleur, sont aussi utilisés pour la fabrication des prises de courant et de plusieurs autres matériaux électriques. Ceux-ci présentent en effet d'importantes propriétés isolantes.

Le PVC est sans doute l'élément le plus utilisé dans la tuyauterie, dans les gaines électriques, dans la fabrication des volets roulants, des revêtements muraux et du sol et la mise en oeuvre des profilés pour fenêtres et portes. Par contre le PVC surchloré résistant à la chaleur (90°C- 100°C) trouve des applications spécifiques surtout dans

les systèmes d'évacuation de liquides corrosifs, mais aussi dans les systèmes d'arrosage de lutte contre incendie, tandis que les polyuréthanes (PU) interviennent dans la fabrication des mousses et matelas, dans la fabrication des peintures et des revêtements. On peut aussi utiliser les polymères inorganiques (silicate, aluminosilicate) dans les verres et les ciments.

➤ **Polymère dans le secteur médical**

a) Généralités sur les polymères Biodégradable

On désigne par dégradation biologique ou biodégradation, l'ensemble des processus qui résultent de l'attaque d'un matériau par les organismes vivants et doit donc faire intervenir les enzymes. La biodégradation repose sur l'addition à un polymère classique réputé biostable, d'un polymère naturellement biodégradable. Ainsi, le PE est rendu biodégradable par addition d'amidon sous forme de granules gélifiées [29]. Ces polymères sont d'autant plus importants qu'ils permettent de se passer de l'incinération ou du recyclage. Et surtout ceux éliminables par voie biologique ont trouvé leur utilisation en vue d'applications thérapeutiques dans la réalisation des sutures chirurgicales, dans les systèmes de libération progressive et contrôlée des principes pharmacologiquement actifs et pour des systèmes nanoparticulaires.

b) Polymère dans le domaine biomédical

Les polymères interviennent en chirurgie, comme adhésif pour la réparation des fractures osseuses ou pour la fixation d'endoprothèses et enfin comme colles chirurgicales. Ces dernières sont toutes des produits qui permettent de réaliser un collage suffisamment fort entre deux tissus vivants. Parmi ces polymères, on peut citer le polycyanoacrylate d'alkyle.

c) Les polymères dans le domaine pharmaceutique

Les médicaments usuels se répartissent dans l'organisme sans faire suffisamment de distinction entre les cibles biologiques qu'ils doivent atteindre et les sites tissulaires qu'ils rencontrent au passage ; ils se distribuent donc dans tout l'organisme.

Pour remédier à ce problème, la galénique a encouragé le développement des nanoparticules biodégradables. Celles-ci permettent de transporter des médicaments sur des sites précis, par le concept de vectorisation des principes actifs. Au lieu d'être libre, le médicament est encapsulé dans un polymère pour former une nanoparticule.

A cette fin, on a utilisé des matériaux tels que les polycyanoacrylates stables vis-à-vis de la molécule active, mais biodégradables dans les tissus vivants, permettant la libération de cette dernière au niveau du site d'action pharmacologique. On améliore ainsi l'efficacité du médicament tout en réduisant sa toxicité [30].

En effet, en libérant progressivement le médicament par dégradation du polymère au niveau de son site thérapeutique, ces nanoparticules protègent le principe actif avant d'atteindre la cible et le rendent alors plus efficace.

Les polymères interviennent aussi dans d'autres domaines pharmaceutiques. Le glucose est utilisé comme sérum physiologique sous forme de perfusion tandis que l'agar-agar, le glucose, le fructose sont utilisés comme diluants dans la fabrication des comprimés et des sirops .

Parfois aussi on utilise de l'amidon gélifié pour enrober les comprimés. Cette opération permet de protéger le comprimé contre les agents atmosphérique et mécanique, de protéger le principe actif contre l'attaque des voies gastriques et de masquer les odeurs et les saveurs désagréables.

Les polymères naturels sont aussi utilisés comme excipients dans les produits pharmaceutiques. L'amidon, le PVAC, les gommes végétales, la cellulose, la silicone en émulsion comme agent anti-moussant. Leur rôle principal est de supprimer les caractères organoleptiques défavorables [31].

d) Polymère dans l'industrie électronique

Outre la fabrication des circuits intégrés, la protection des parties actives des composants ou pour les boîtiers, les polymères dans l'électronique interviennent aujourd'hui dans l'électro-optique et la conception des composants pyroélectriques. C'est ainsi qu'ils

sont utilisés dans les écrans plats, dans les fibres optiques et dans les systèmes d'imagerie infrarouge [10].

a) Étude bibliographique sur le polystyrène

I. Introduction :

Dans cette étude nous allons donner un rappel bibliographique sur la polymérisation de styrène, leurs propriétés et applications.

Le polystyrène (PS) est un plastique rigide typique, c'est un très bon isolant électrique. Au point de vue chimique, Il résiste aux bases et aux acides forts. Il est insoluble dans les hydrocarbures aliphatiques et les alcools inférieurs, soluble dans les esters, les alcools supérieures les hydrocarbures aromatiques et les hydrocarbures chlorés.

II. Généralités sur le styrène :

Le styrène est un composé aromatique organique incolore, huileux toxique et inflammable de formule C_8H_8 , liquide à température ambiante, utilisé dans la fabrication de plastiques, présent naturellement en petites quantités dans certaines plantes et fabriqué à partir du pétrole.

III. Caractéristiques du styrène :

Le styrène est le monomère le plus étudié et le plus employé, sa réaction constitue un modèle pour la polymérisation en chaîne en général.

Les copolymères d'acrylonitrile-butadiène-styrène sont principalement fabriqués à partir du styrène, ce monomère très réactif se polymérise par trois voies cationique, radicalaire et anionique. Ils sont légers (de faible poids) et ont de bonnes propriétés de déformation à haute température [32].

IV. Propriétés physico-chimiques du styrène :

Les valeurs principales des grandeurs physiques de styrène sont présentées dans le tableau suivant [33].

Grandeurs physique	Valeur
Masse moléculaire (g/mol)	104,15
Densité (20°C)	0,909
Point d'ébullition (°C)	145,15
Point de fusion (°C)	30,6 -
Chaleur de polymérisation (kJ/mol)	69,8-
Pression de vapeur (25°C)	0,67
Solubilité en eau (20°C)(mg/l)	300
Henri coefficient (l'air à l'eau)	0,21

Tableau 1: Principaux Grandeurs Physiques De Styrène

V. Généralités sur le polystyrène :

Le polystyrène (PS) est un polymère vinylique provenant de la pétrochimie qui se produit par polymérisation du monomère styrène, connu sous le nom de poly (1-phényléthylène). La production industrielle du styrène est principalement basée sur la polymérisation du styrène en masse et en solution [34,35].

En termes de structure, il s'agit d'une longue chaîne hydrocarbonée, avec un groupe phényle attaché à certains atomes de carbone.

VI. Historique de polystyrène

Le polystyrène a été découvert dès 1839, mais n'a été exploité à grande échelle en Allemagne et aux États-Unis qu'à partir des années 1933. Sa fabrication industrielle commença en 1933 et le procédé utilisé fut perfectionné au cours des décennies suivantes. Le polystyrène expansé a été inventé par hasard en 1944 par Ray Mc Intire (1919-1996) un chimiste travaillant pour Dow chemical. Il fut commercialisé sous le nom de Styrofaam et utilisé à l'origine comme isolant thermique pour les bâtiments [36].

VII. Origine du polystyrène

La production du PS est réalisée en polymérisant du styrène, un matériau provenant de la pétrochimie. La déshydrogénation de l'éthylbenzène et de l'éthylène est responsable de plus de 90 % de la production de styrène. Il a une formule chimique de $(C_8H_8)_n$ et ne renferme que du carbone et de l'hydrogène [36].

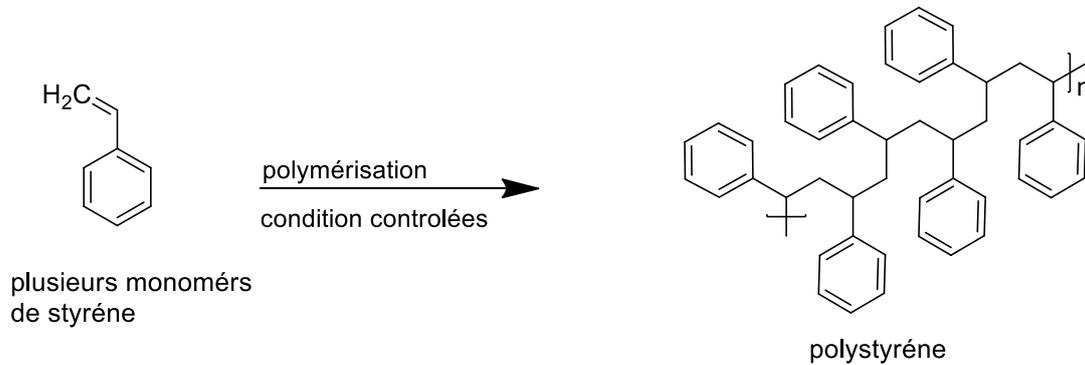


Figure 8: Polymérisation de styrène

VIII. Forme de polystyrène :

Selon l'usage final, on peut distinguer les formes suivantes:

- **Polystyrène standard :**

Ce PS est également appelé le polystyrène d'utilisation général ou bien le polystyrène rigide (PSR). C'est un polymère amorphe, transparent, brillant, rigide, cassant et pouvant être coloré. Il est souvent appelé PS cristal à cause de son aspect transparent. C'est le premier PS obtenu suite à la polymérisation. Toutes les autres formes du PS sont obtenues par modification de celui-ci [37]



Figure 9: Polystyrène cristal.

▪ **Polystyrène choc :**

C'est le matériau qui résulte de la polymérisation du styrène en présence d'un élastomère renforçant. Le PS choc est également un polymère amorphe constitué de deux phases distinctes l'une continue, composée de PS, appelée matrice et l'autre discontinue comprenant des nodules de polybutadiène dans la matrice. la couleur du PS choc va de translucide à opaque, car les deux phases n'ont pas le même indice de réfraction. sa résistance au choc est aussi une conséquence de cette structure à deux phases. Les PS chocs supportent des impacts plus importants que le PS normal [36].



Figure 10: Photos polystyrène choc.

▪ **Polystyrène expansé :**

a. **polystyrène expansé moulé (PSEM) :** est obtenu à partir d'un PS expansible composé de perles de PS (billes sphérique) de types standard (cristal) contenant un agent d'expansion (un solvant à forte tension de vapeur) ajouté lors de la polymérisation du PS. Ces perles subissent l'expansion par effet thermique (mélange avec la vapeur d'eau) leur volume peut atteindre 60 fois le volume des perles pré-expansion, elles sont ensuite stabilisées puis soudées entre elles dans des moules, par un nouveau chauffage à la vapeur [36].



Figure 11: Polystyrène expansé moulé

- b. **Le polystyrène expansé extrudé (PSX)** : est obtenu à partir d'un procédé d'extrusion. Le plus répandu est connu sous le nom direct *lazingue expansion physique*. Il consiste à faire fondre sous pression dans une extrudeuse des granulés de PS cristal, puis à mélanger au polymère fondu un ou plusieurs agents de nucléation et un agent d'expansion liquide ou gazeux. Le mélange est maintenu sous pression et poussé à travers la filière. La plaque ou la feuille expansée obtenue est ensuite refroidie [36] Figure 12.

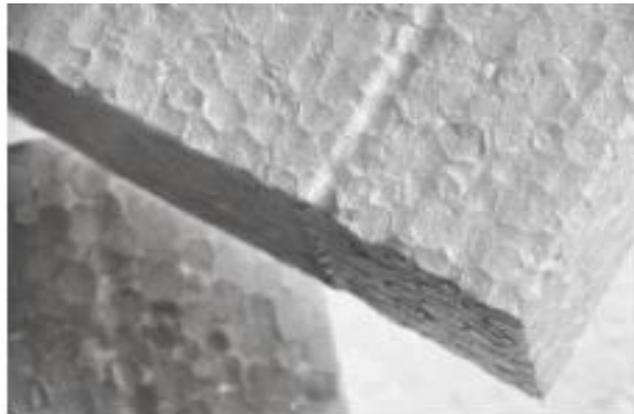


Figure 12: *Polystyrène expansé extrudé*

IX. Propriétés du polystyrène :

▪ Comportement au feu :

Les polymères styréniques se comburent facilement et leur odeur est sucrée.

Lorsqu'il y a une combustion, ils se transforment en fumées noires et denses de gaz monoxyde de carbone (CO), de dioxyde de carbone (CO₂) et de vapeur d'eau.

Dans certaines applications, des additifs ignifugeants peuvent être ajoutés pour améliorer sa résistance au feu [38,39].

▪ Propriétés électriques et thermiques :

Les caractéristiques d'isolation électrique des polymères styréniques sont satisfaisantes. Il est possible d'incorporer des additifs pour les rendre antistatiques ou conducteurs. Ils ne diffusent pas beaucoup de chaleur [38].

▪ Vieillessement :

Une exposition prolongée à l'extérieur entraîne l'oxydation des polymères styréniques, ce qui entraîne une couleur jaunâtre et une effrité de la couche superficielle

des objets. L'ajout d'agents de protection ou de coloration peut renforcer la résistance au vieillissement [36,37].

▪ **Résistance aux produits chimiques :**

Les PS sont facilement attaqués par de nombreux solvants organiques. Leur résistance aux produits inorganiques (comme des solutions aqueuses) et aux produits alimentaires est bonne. Ils ont une bonne résistance aux acides, bases, aux agents oxydants et réducteurs. Le PS est insoluble dans les hydrocarbures aliphatiques et les alcools inférieures, soluble dans les hydrocarbures aromatiques et les hydrocarbures chlorés [36-39].

• **Propriétés électrostatiques :**

Dans le domaine médical, le polystyrène sulfonate de sodium (kayexalate®) est employé pour traiter les hyperkaliémies.

Le polystyrène est un matériau très répandu. Les États-Unis en produisent environ 3,5 millions de tonnes chaque année, dont environ un million de tonnes sont utilisées comme plastiques et près d'un million de tonnes sont utilisées comme élastomères. Chacun des produits élastomères fabriqués à partir de styrène est composé de copolymères ou de mélanges de polymères. Le polystyrène plastique ne contient qu'un tiers de l'homopolystyrène.

L'injection du polystyrène (PS) permet de fabriquer de nombreux produits tels que des gobelets, des ustensiles de cuisine, des poignées de peigne, des jouets, etc. Grâce à ses propriétés électriques remarquables, telles qu'un facteur de puissance très bas et une grande rigidité diélectrique, ce produit est largement utilisé dans le domaine industriel.

X. Composition chimique du polystyrène:

Le polystyrène est un polymère thermoplastique linéaire à squelette aliphatique obtenu par polymérisation du motif homopolymère de styrène. Structurellement, c'est un produit de base servant à la fabrication du polystyrène expansé est obtenu sous forme de petites perles blanches, chimiquement très stable, et doué de propriétés thermoplastiques [40].

Suivant les applications, on distingue trois types différents par leur granulométrie et leurs propriétés :

- Ceux destinés aux fabrications courantes, les perles sphériques reformant un « porogène » (ou agent gonflant): le pentane.
- Ceux destinés à la fabrication de produit « difficilement inflammable » ou auto extinguibles, cette propriété n'étant acquise qu'après un certain temps de stockage en raison de la teneur en pentane.
- Ceux destinés à la fabrication de produits expansés résistant aux essences et huiles Minérales exemptes d'hydrocarbures aromatiques. La structure du polystyrène expansé (PES)VC comporte des soudures interpelles, la taille des cellules se situe habituellement entre 60 et 200 μm figure 13[40]

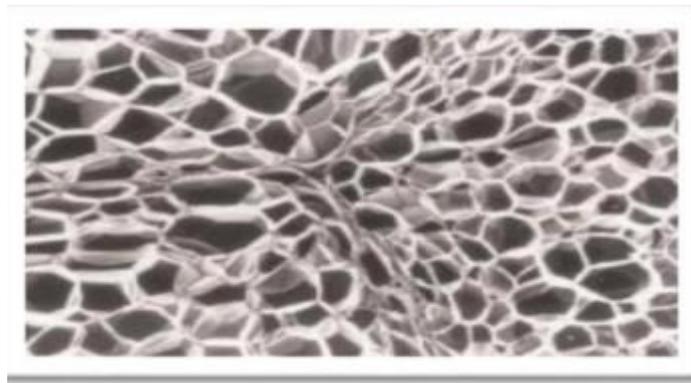


Figure 13. *Structure alvéolaire du polystyrène [41]*

XI. Domaine d'application de polystyrène :

Le polystyrène comme matériau de conditionnement. Le polystyrène expansé, également connu sous le nom de « frigolite », est une mousse blanche compacte utilisée pour emballer les appareils sensibles aux chocs tels que les électroménagers, les chaînes Hi-Fi, etc. Les caractéristiques de ces plastiques industriels sont exploitées dans divers secteurs :

➤ Résistance aux chocs :

- Objets de décoration ou équipements de bureau en cristal injecté en PS.
- Transport de produits fragiles (électroménager, lave-linge, ordinateur, réfrigérateur, four, etc.) en PSE : logistique.

- La maquette consiste en des pièces moulées en PSE à peindre, ainsi qu'une carte plastique en PS choc. Le caractère cassant de ce genre de polystyrène est généralement très réduit afin de faciliter la manipulation.

- Discothèque - PS cristal : boîtiers de disques.

➤ **Isolant thermique :**

- Constructions - Panneaux et blocs en PSE : parois isolantes - plancher (isolation sous dalle, isolation sous chape, entrées) - toitures - coffrages (ils offrent la possibilité de construire des murs isolés en béton armé en une seule étape)

- Parois en PSE : camions frigorifiques, chambres frigorifiques, chambres frigorifiques.

➤ **Résistance à la compression :**

- Emballage en PSE : barquettes alimentaires de produits frais, caisses marées

- Travaux publics et génie civil - Blocs en PSE : remblayage de routes et autoroutes - Talus - Murs anti-bruit - Culées de ponts .

➤ **Imperméabilité / Nettoyable :**

- Alimentaire - Emballage (pots de yaourt, crème fraîche, ...) et vaisselle à usage unique (gobelets, couverts) en PS choc blanc thermoformé - Vaisselle à usage unique en PS cristal injecté (gobelets, verrines,).

- Hématologie - Matériel en PS cristal (plaque de laboratoire, flacon) .

➤ **Densité - Très faible absorption d'eau :**

- Constructions en PSE flottantes : pontons - jardins - maisons (Pays-Bas) .

- Sport nautique - Flotteurs en PSE (balises, chemins d'eau).

- Transport - Éliminer le poids des emballages (utilisation de feuilles allégées en XPS) .

- L'écart entre 16 et 1 060 kg·m⁻³ est causé par l'ajout de différents matériaux

Tels que le béton armé.[42]

Le PS malgré ses avantages a un effet sur la couche d'ozone et risque sur la santé.

b) Etude bibliographique sur le les résines phénoliques

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.

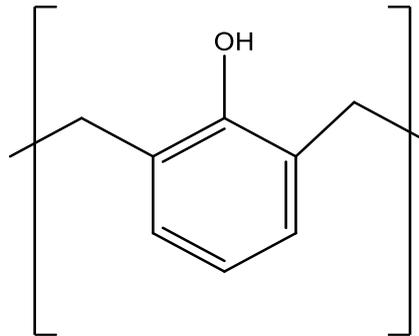


Figure 14: *Unité constitutive de répétition d'une résine phénolique*

Les résines phénoliques sont des polymères de condensation les plus populaires. Elles sont extensivement utilisées dans l'industrie en raison de leur résistance d'armature et de produit chimique, isolation électrique et capacités dimensionnelles.[43] Quoique beaucoup d'autres matériaux soient supérieurs à la résine phénolique, ils sont toujours prêts à être renforcés avec des fibres ou des remplisseurs tel que la farine en bois qui améliore les propriétés et réduit le coût[44,45]

Les oligomères phénoliques sont préparées 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 alcalin en utilisant un excès de formaldéhyde pour former le résol.

I. Historique du résine phénolique:

Le caractère général du phénol formaldéhyde était probablement en premier identifié par Baeyer en 1872[46]. Baeyer a apparemment produit sa première résine de type de phénol-formaldéhyde en réagissant le phénol avec de l'acétate de méthylène en présence de l'acide chlorhydrique. Cet acide a hydrolysé l'ester de méthylène, avec

la libération du formaldéhyde, et catalyse la condensation suivante de ce produit avec du phénol. Suivant la production commerciale du formaldéhyde en 1889, Klee berg [47], à la suggestion d'Emil Fischer, a étudié sa réaction à des divers phénols et a édité le résultat dans 1891, en 1892 Hosaeus[48] se rapporte au travail non publié traitant l'action du formaldéhyde sur le phénol, résorcinol, pyrogallol, phloglacinolin en présence des catalyseurs acides. Les applications commerciales des résines phénol-formaldéhyde étaient développées dans la première décennie du vingtième siècle Elles n'ont pas été connues comme produit commercial, cependant, jusqu'à ce qu'on ait accordé le brevet à Baekeland en 1909.[44] Baekeland découvre une technique pour mouler ces résines ce travail, ainsi que celle de Redman et d'autres investigateurs, mené au développement de l'industrie phénolique actuelle de résine. . Aujourd'hui, ces résines sont principalement employées dans la fabrication de bois fibreux et granulé, matériaux d'isolation, et mélanges abrasifs enduits[45] .

II. Généralité sur les résines :

Les résines occupent une position exclusive parmi les matières plastiques courantes en raison de leur polyvalence dans les domaines industriels. Elles sont utilisées comme matériau de surface ou de structure, et de nombreuses applications font appel aux caractéristiques spécifiques de ces résines, telles que leur résistance à la corrosion ou leur adhésion.

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. Quoique beaucoup d'autre matériaux soient supérieurs à la résine phénolique sont prés toujours à être renforcés avec des fibres ou des remplisseurs tel que la farine en bois , qui améliore les propriétés est réduisent le coût .[45-49]

III. Phénoplastes :

Les phénoplastes sont généralement appelés les produits de polycondensation des phénols et des aldéhydes, dont les polymères les plus fréquents sont des polymères obtenus, dès 1909, par Baekeland sous le nom de Bakélites, à partir du formaldéhyde et du phénol ordinaire (résines formophénoliques).

IV. Chimie de la Réaction phénol-formol :

La réaction phénol-formol correspond à une substitution électrophile en milieu acide comme en milieu alcalin où l'attaque sur la position para est favorisée par les solvants polaire et les conditions acide alors que l'attaque sur la position ortho est favorisée par le solvant apolaire dans le milieu alcalin.[50]

Dans la réaction entre le phénol et le formaldéhyde, il est possible de produire deux types de prépolymères en fonction des conditions de réaction (comme le pH et le rapport molaire P/f). Les novolaques proviennent d'un excès de phénol dans des conditions acides, tandis que dans des conditions basiques, ils sont préparés à partir d'un excès de formaldéhyde (résols) [51]. De plus, la proportion de phénol/formaldéhyde joue un rôle crucial dans la fabrication des résines phénoliques. Comme la montre (tableau 3).

Code	Résol			Novolaque		
	1	2	3	1	2	3
F/P	2.5	1.9	1.3	0.9	0.7	0.5
Mn	400	380	240	390	390	380
Mm	670	630	460	580	560	540
Mn/ Mm	1.67	1.66	1.92	1.40	1.42	1.44
Viscosité(m pa.s)	157	445	1390	22.6	25.7	29.8

Tableau 2: Variation Du Rapport Molaire Du Formol/ Phenol (Resine Phenolique[52])

- Résol (condition alcalin) : $F > P$.
- Novolaque (condition acide) : $F < P$.

Selon le tableau ci-dessus les résines phénoliques présentent une variation du rapport molaire du formol/phénol.

La préparation du résol nécessite un rapport molaire P/F inférieur à un pour fournir une source de groupes de méthylol. Cependant, le novolaque ne contient pas de groupes de méthylol dans sa molécule, ce qui signifie que l'excès de formaldéhyde n'est pas nécessaire. Par conséquent, on utilise un rapport molaire de phénol /formaldéhyde supérieur à un dans ce cas.

V. Résine résol :

Les résols sont des hydroxyméthylphénols multifonctionnels fortement branchés figure(25)) obtenus à partir d'une substitution électrophile aromatique du phénol et du formaldéhyde sous des conditions bassiques

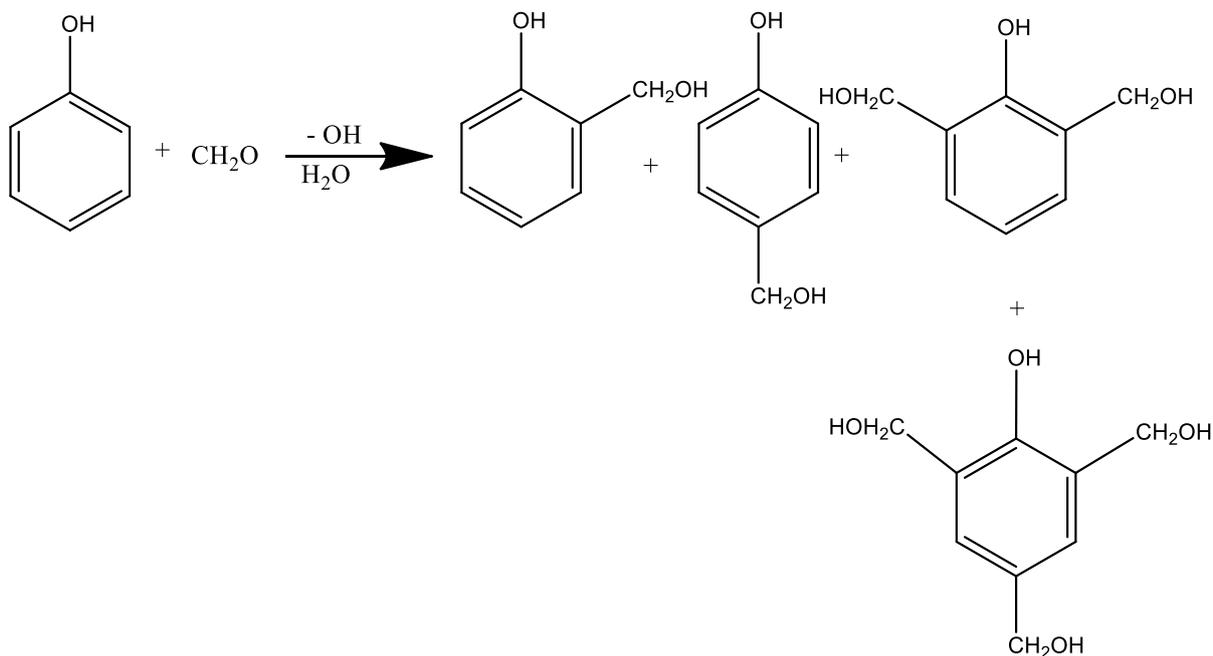


Figure 15: Réaction du phénol avec le formaldéhyde sous des conditions basique [53].

À température entre (60°C à 100°C) dans un milieu alcalin et à pH élevée, deux réactions de condensation sont possibles [54]Figure 16.

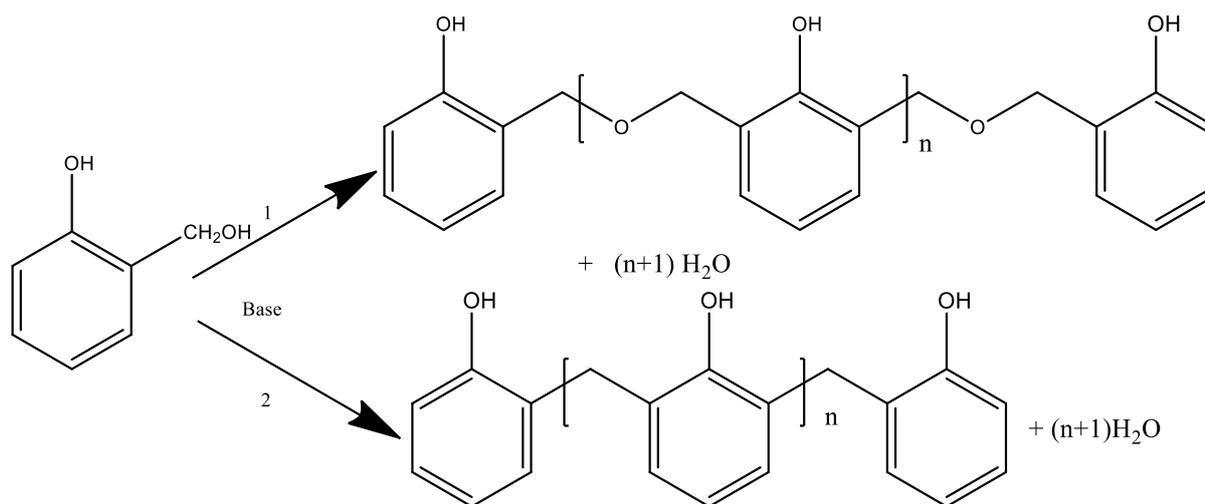


Figure 16: Formation des Prépolymères de résol .

VI. Catalyseurs basiques :

Le catalyseur alcalin le plus utilisé est l'ammoniaque, mais beaucoup d'autres ont été indiqués (NaOH, Na₂CO₃, hydrazine, hydroxylamine, acétanilide, amines diverses, triéthanol amine, chaux baryte, phénate de magnésium, etc.) L'hexaméthylènetétramine est souvent employée comme générateur à la fois d'ammoniac et de formaldéhyde. [55] .

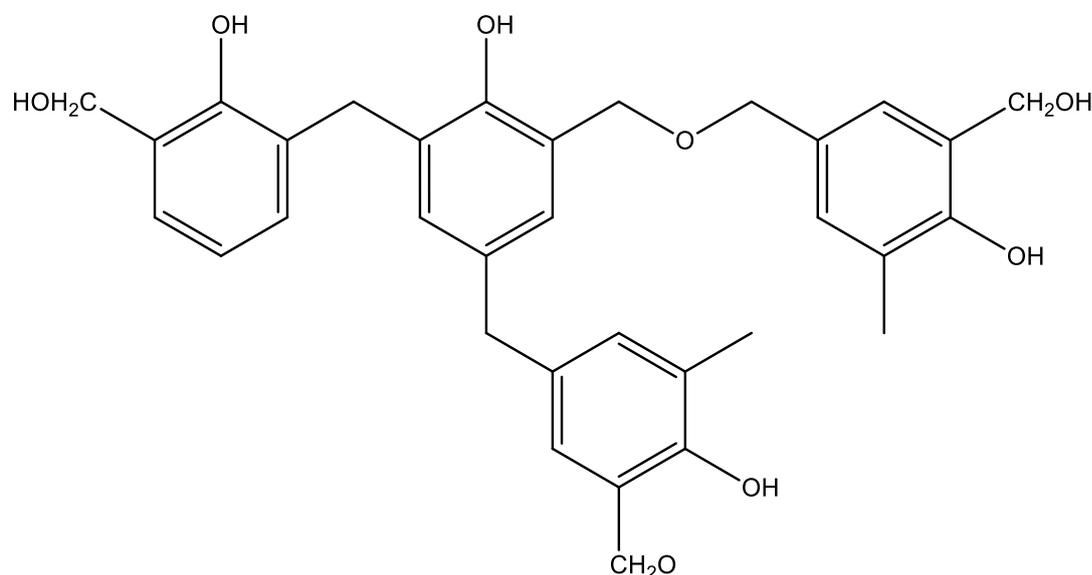


Figure 17: Structure chimique du Résol

VII. Résines Novolaque :

Les résines novolaques sont constituées de chaînes linéaires ou légèrement branchées d'unités phénoliques liées par des groupements méthylène, avec des poids moléculaires variant de 500 à 1000 g.mol⁻¹ . En utilisant des catalyseurs acides,

des novolaques sont obtenus par substitution électrophile aromatique du phénol par du formaldéhyde dans des conditions très acides. Il existe trois sites réactifs pour substituer électrophilement le phénol, qui produisent trois liaisons aromatiques distinctes : ortho-ortho, ortho-para et para-para. En utilisant dix unités phénoliques de monomère dans une résine de novolaque, on peut obtenir 13.203 isomères [56].

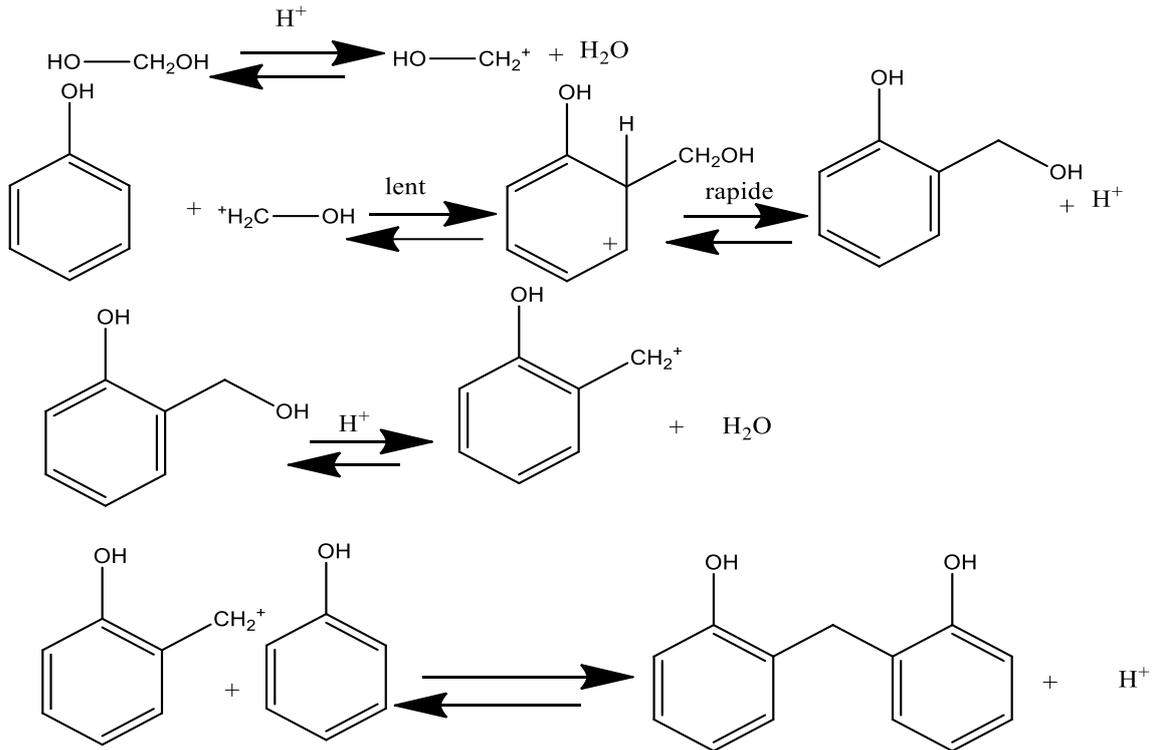


Figure 18: Formation des prépolymères de novolaques .

VIII. Catalyseurs acides :

H_2SO_4 , H_3PO_4 , HCl , SO_2 , H_2S , acide borique, acide oxalique, acides organiques, acides sulfoniques, etc. Certains sels peuvent aussi servir de catalyseurs : chlorures métalliques, carbonates, phosphates, silicates, etc. [57]

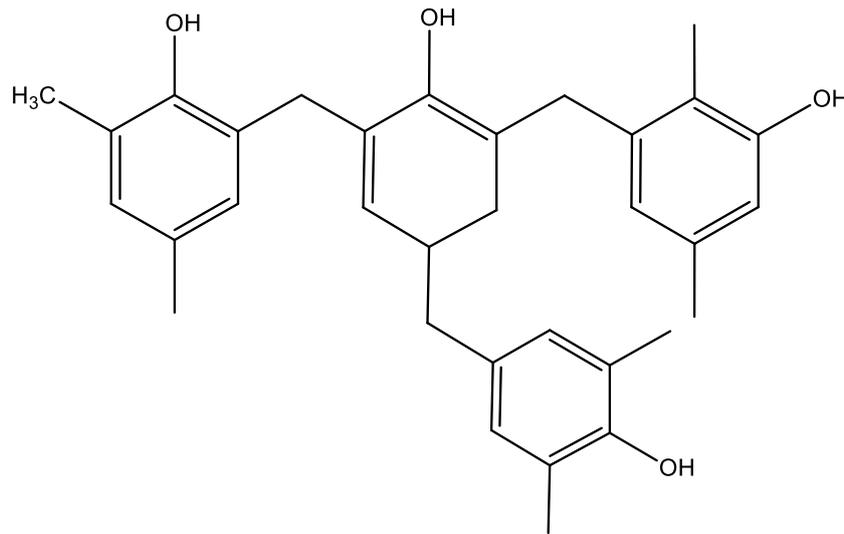


Figure 19: Structure chimique du Novolaque

IX. Mousse phénolique :

Les mousses fabriquées à partir de résine phénol-formol sont employées dans diverses applications telles que l'isolation thermique des toitures plates, les âmes de panneaux, les emballages et les produits d'art et d'artisanat [58]. En fonction du type de mousse à produire, les résines utilisées sont des résols à chaînes au moins larges.

La polycondensation se produit en milieu acide en réagissant avec un acide minéral (sulfurique ou chlorhydrique) ou organique, comme l'acide para-toluène sulfonique (APTS) ou l'acide phénol sulfonique (APS). Cette réaction est extrêmement exothermique.



Figure 20: Mousse Résolique [40].

X. Dérivés phénoliques :

Ces antimicrobiens sont actifs sur les bactéries à Gram positif et à Gram négatif mais n'ont pas d'activité létale sur les spores. Ils agissent sur la membrane cellulaire et inactivent les enzymes cytoplasmiques par formation de complexes instables. Aux faibles concentrations, les constituants cellulaires sont libérés dans le milieu extérieur ; aux fortes concentrations, il y a dénaturation des protéines et lyse de la membrane cellulaire [59]. Leur efficacité est dépendante du pH et de la présence de matières organiques [60]. Ainsi, selon la molécule considérée, l'activité bactéricide peut affecter différents constituants cellulaires. De plus, et comme mentionné précédemment, l'efficacité des différentes molécules désinfectantes peut varier en fonction des micro-organismes i.e. En fonction de la structure et de la composition cellulaire ainsi qu'en fonction de la physiologie des cellules microbiennes.

XI. Dérivées des résines phénoliques :

Certaines résines phénoliques peuvent être fabriquées à partir de composés phénoliques monosubstitués. Le crésol, le p-aminophénol et le hydroxybenzoïque acide sont des phénols monosubstitués qui peuvent être utilisés, comme le montrent les figures (21, 22, 23). [61].

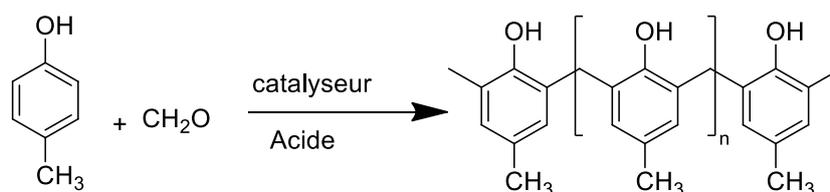


Figure 21. Structure de la résine (PCF).

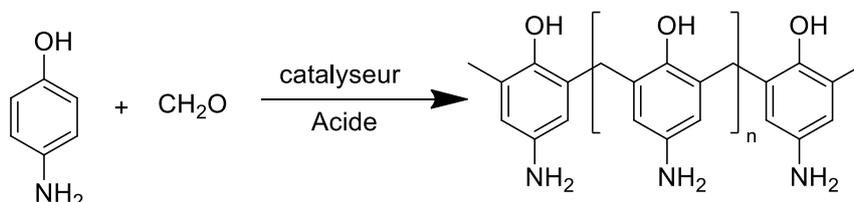


Figure 22. Structure de la résine p-aminophenol/formol.

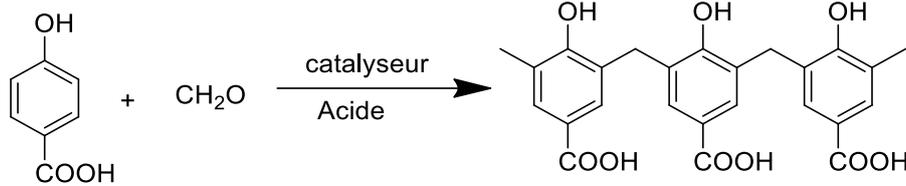
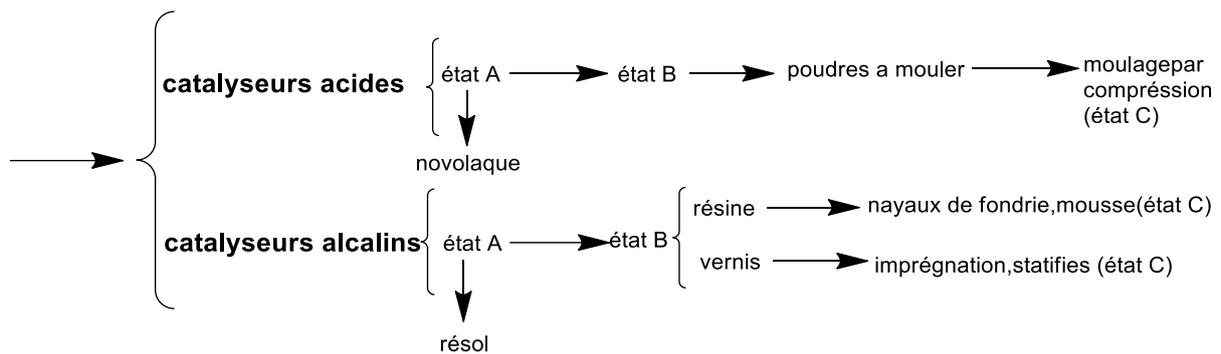


Figure 23: Structure de résine p-hydroxybenzoïque acide/formol.

XII. Procédé industriel de la fabrication de la résine phénolique :

- **Fabrication de la résine :** à partir du phénol et du formaldéhyde



XIII. Application et mise en œuvre de la résine phénolique :[62]

- **Résine de type résol (résine à catalyse alcalin):**

a) **Vernis :** Les résines en solution alcoolique sont utilisées pour fabriquer de stratifiées (utilisés dans les fusilles spatiales) qui possèdent des propriétés essentielles suivantes :

- Stabilité dimensionnelle entre 60°C et 200°C.
- Résistance élevée à la contrainte mécanique et aux efforts alternés.
- Absence de fluage sous charge.
- Bonne tenue à l'eau, à la vapeur de l'eau, aux solvants, aux agents chimiques, aux moisissures et aux termites.
- Bonne isolation électrique.
- Usinage facile.
- Colonnation foncée, limitant l'emploi aux usages industriels

b) **Laques et peintures :**

Les résols novolaques servent à l'élaboration de laques pour l'isolation électrique et à la fabrication de peinture. Dans ce cas, elles sont généralement combinées avec la

colophane ou les huiles de bois de chine et de lin pour donner un liant possédant des caractéristiques de séchage et de résistance aux intempéries remarquables (vernis pour bateau, ébénisterie, revêtements anticorrosion)

c) Résols liquides :

Servent à l'imprégnation à cœur de supports divers, dans certains cas, lorsque la pénétration est mal aisée de faite de la texture des supports d'imprégnation peut être effectuées au moins de vernis alcoolique ; on imprègne ainsi : des matelas de fibres de verre ou de laine minérale pour l'isolation thermique ou phoniques- des lames de bois pour la fabrication des contres plaqués particulièrement résistants sous climats tropicaux ; du bois pour la fabrication charpente en bois lamellé ; des fenêtres textiles ; des cartons (application en automobile ; des bobinages des matériaux poreux ; des tissus d'amiantes). Un débouché important et l'agglomération sous pression de copeaux de bois ; déchets, sciure de bois, aussi l'agglomération de sable de fonderies, qu'il s'agit de noyau durcis au gaz de dioxyde de carbone ou par le procédé de la boîte chaude. On peut également agglomérer des charges abrasives (fabrication de meule, de bandes et de papier abrasif [63]).

XIV. Propriétés de résine :

Les propriétés de la résine varient selon le type de résine, mais en général, la résine peut avoir les propriétés suivantes :

- **Résistance à l'usure :** Les résines peuvent être très résistantes à l'usure, ce qui les rend utiles pour les applications nécessitant une grande durabilité.
- **Rigidité :** Certaines résines sont très rigides, ce qui les rend utile pour la production de pièces nécessitant une grande stabilité.
- **Adhérence :** Les résines peuvent adhérer à une grande variété de, ce qui les rend utiles pour les applications d'assemblage et de collage.
- **Transparence :** Certaines résines peuvent être très transparentes, ce qui les rend utiles pour les applications nécessitant de la clarté optique.

- **Résistance chimique** : Les résines peuvent être résistantes aux produits chimiques, ce qui les rend utiles pour les applications où elles sont exposées à des produits chimiques.
- **Flexibilité** : Certaines résines peuvent être très flexibles, ce qui les rend utiles pour les applications nécessitant une grande flexibilité ou une résistance à la rupture.
- **Résistance à la chaleur** : Les résines peuvent être très résistantes à la chaleur, ce qui les rend utiles pour les applications où elles sont exposées à des températures élevées.
- **Facilité d'utilisation** : Certaines résines peuvent être faciles à manipuler et à appliquer, ce qui les rend utiles pour les applications d'artisanat et de bricolage.

Les résines peuvent avoir une grande variété de propriétés physiques et chimiques, telles que la résistance à la chaleur, la résistance à l'usure, la dureté, la transparence, la résistance chimique et la flexibilité. En raison de leur polyvalence, les résines sont utilisées dans de nombreuses industries, notamment l'automobile, la construction, la marine, l'aérospatiale, l'emballage, l'électronique et la fabrication de bijoux.¹⁴ Ces propriétés peuvent varier selon le type de résine et les additifs utilisés pour la formuler [64].

XV. Utilisation des résines :

Ces polymères ont de nombreuses applications[65], 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 [66], produits de mousse,...etc. Les résines de Novolaque sont employées comme vernis photosensible dans le microlithography dans la fabrication des puces.

➤ **Polymères phénoliques antibactériens :**

Certains composés phénoliques sont des bactéricides,[67,68] résines avec des dérivés de phénol contenant un, deux, ou trois groupes hydroxyles ont été également rapportées aux activités antibactériennes dues aux groupes d'hydroxyle dans les résines phénoliques[69]. Les polymères sont censés être adsorbés sur les surfaces négativement chargées de cellules par l'interaction électrostatique, suivie de la diffusion de la longue chaîne alkylique par le mur des cellules. Ceci a comme conséquence un affaiblissement de la membrane cytoplasmique, menant à une fuite de contenu cytoplasmique et à la mort certaine de la cellule[70]. Dans ce travail, nous voulons synthétiser des résines insolubles dans l'eau à partir des polymères phénoliques (PF) et étudier l'activité antimicrobienne de tels résines phénoliques et leurs dérivés. Vu que les produits chimiques basés sur le phénol, sont parmi les désinfectants plus communs pour les surfaces environnementales.

B. Généralités sur les argiles

1. Introduction

La notion d'argile ne se limite pas à une formation rocheuse et à la matière première qui en découle, dont les caractéristiques sont exposées ci-dessous, mais elle définit également un espace granulométrique composé de particules minérales dont le diamètre des grains est inférieur à deux micromètres ($< 2\mu\text{m}$). [71,72]

Les roches argileuses se composent de la néoformation des minéraux argileux est due à l'altération et à la transformation hydrothermale de cendres de tufs volcaniques riches en verre, principalement du groupe des smectites [73]; Ces roches sont appelées bentonite, en référence au gisement situé à proximité de Fort Benton (Wyoming, États-Unis) [74], Plus de 75 % de sa composition est constituée de montmorillonite, qui a été découverte pour la première fois en 1847 près de Montmorillon (Vienne, France) [75]

Les argiles sont produites en permanence par la Terre. Notre Terre, et particulièrement son écorce a connu de véritables évolutions formant au fil du temps divers minéraux. Parmi eux, les plus connus et retrouvés en abondance sont le feldspath (60 %), le groupe magnésium-fer (17 %), le quartz (12 %), ou encore les micas (4 %)

pour ne citer que les plus connus. Via des procédés mécaniques mais aussi chimiques, ces roches qui composent la croûte terrestre produisent des argiles [76]

Les gisements les plus importants économiquement de bentonite en Algérie se situent dans le Nord-Ouest du pays, à Maghnia (Hammam Boughrara), d'où le nom de Maghnite [77]

Les bentonites se distinguent par leur capacité élevée à adsorber, à échange des ions et à se gonfler, ainsi que par leurs propriétés rhéologiques spécifiques dans divers secteurs tels que le forage, la fonderie, la céramique, la peinture, la pharmacie, les terres utilisées comme liant pour le sable de moulage, dans l'industrie de la fonderie et pour développer des fluides de forage. [78,79] ; la figure 1 représente l'argile naturel.



Figure 24: *Image des argiles naturelles*

II. Structure des argiles

Les argiles sont constituées d'alternances de feuillets contenant de l'aluminium et de feuillets contenant du silicium. Lorsqu'elles s'agencent dans l'espace, se crée une alternance de couches octaédriques et tétraédriques ainsi que des espaces interfoliaires. Le schéma ci-dessous représente l'agencement de 2 feuillets d'argiles "TOT" ou "2-1" (2 couches tétraédriques pour 1 couche octaédrique) avec un espace interfoliaire entre les feuillets [80]

La montmorillonite est une argile appartenant à la famille des Smectites (phyllosilicates).

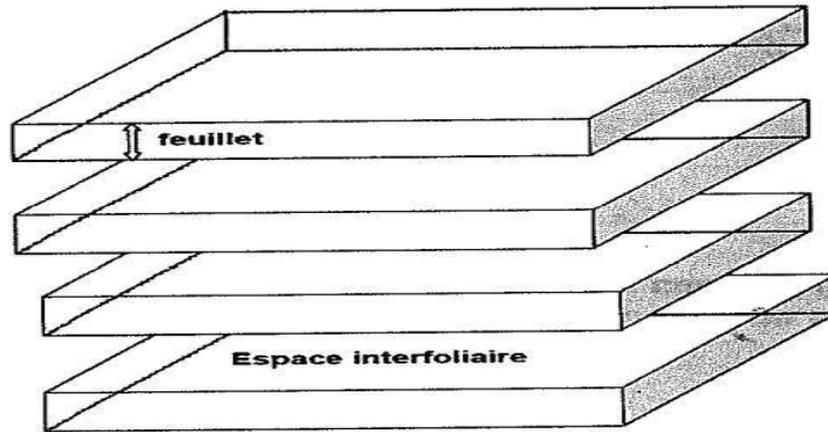


Figure 25. Structure de phyllosilicates

III. Classification et familles des minéraux argileux

La classification des phyllosilicates repose sur un ensemble de critères regroupant le nombre de couches mises en commun dans le feuillet élémentaire, le mode d'empilement, les argiles présentent tout de même de sacrées différences pour arriver à leur couleur respective; en fonction des minéraux qu'elle possède mais également de sa structure en feuillets, l'argile se range dans une famille argileuse bien particulière.

La conformation des minéraux se fait sous forme de feuillets de l'ordre du nanomètre au microscope nous pouvons distinguer différentes couches de lamelles superposées) ; Il est possible de regrouper la quasi-totalité des minéraux argileux en trois grandes familles structurales ; composées majoritairement de silicates d'alumine La composition de ces feuillets, leur épaisseur, leur structure définissent la famille argileuse et plus précisément le type d'argile auquel nous avons à faire.

Ainsi, les feuillets sont formés de deux types de couches, soit elles sont constituées de silice (SiO_2), soit elles sont composées d'alumine (Al_2O_3). Dans le premier cas, la silice et l'oxygène (O) forment un tétraèdre. Dans le second cas, les octaèdres sont composés d'alumine en leur centre, d'hydroxyle (OH) et d'oxygène (O) dans les angles. Outre ces couches formant des feuillets, la structure argileuse s'entrecoupe d'espaces interfoliaires qui comme leur nom l'indique, sont les espaces entre séparant les feuillets. Les terres argileuses se répartissent alors en trois familles structurales [81]

- **Famille TO :** correspondant à une couche tétraédrique surplombant une couche octaédrique ; Cette disposition se répète ainsi. On parle ici plus clairement des kaolinites.
- **Famille TOT :** une couche octaédrique est littéralement prise en sandwich entre deux couches tétraédriques comme c'est le cas pour l'illite, la glauconite ou la montmorillonite par exemple des cas particuliers existent dans cette famille, si l'aluminium est remplacé par un autre atome comme c'est le cas pour le talc ou selon la composition de l'espace interfoliaire.
- **Famille 2.1.1 :** ces argiles sont constituées de deux feuillets tétraédriques encadrant une couche octaédrique mais dans ce cas l'espace interfoliaire, c'est-à-dire l'espace entrecoupant les feuillets, est rempli par un feuillet octaédrique ; la chlorite a cette conformation par exemple.

Ces différences de structures et d'épaisseur vont notamment avoir un rôle sur la cohésion entre les feuillets, la stabilité de l'argile et sa capacité à se gonfler d'eau.

Par exemple la kaolinite gonfle moins que la montmorillonite car cette dernière connaît une désorganisation dans l'empilement de ses feuillets facilitant leur écartement ; l'eau peut plus facilement se loger dans les espaces "vides". [81]

Ces couches tétraédriques ou octaédriques sont donc formées par la superposition de plans d'oxygènes délimitant des cavités de forme tétraédrique ou octaédrique. La stabilité du feuillet est assurée par la présence de cations à l'intérieur de ces cavités. Dans la couche tétraédrique, le cation dominant est Si^{4+} mais de fréquentes substitutions ont lieu avec Al^{3+} et plus rarement avec Fe^{3+} . Les sites octaédriques, quant à eux sont généralement occupés par les cations Al^{3+} , éventuellement substitué par Fe^{2+} et surtout Mg^{2+} [82].

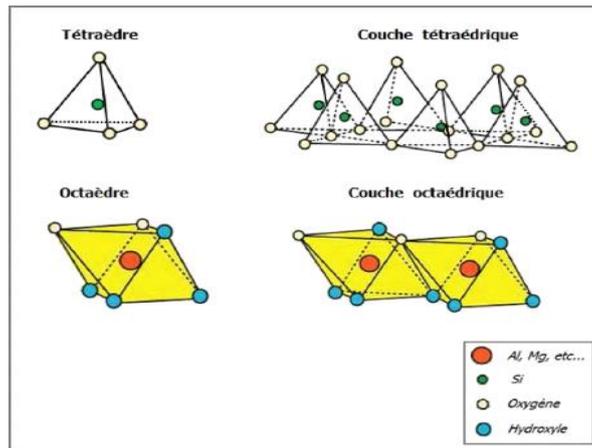


Figure 26: Représentation des tétraèdres et des octaèdres

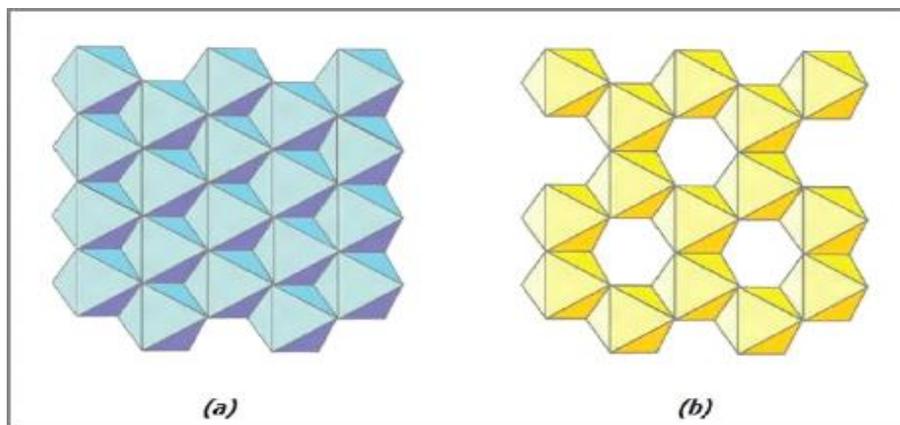


Figure 27: Représentation schématique des deux types de couches octaédriques : (a) = trioctaédrique ; (b) = dioctaédrique

a) **la Kaolinite (1/1, d=7Å°).**

La kaolinite se forme dans les sols bien drainés, par pH acide, surtout en climat subtropical et tropical. Dans cette famille, il n'y a pas de substitution dans les couches, Le feuillet de la kaolinite est neutre et Ses cristaux sont souvent grand (jusqu'à 15 µm).

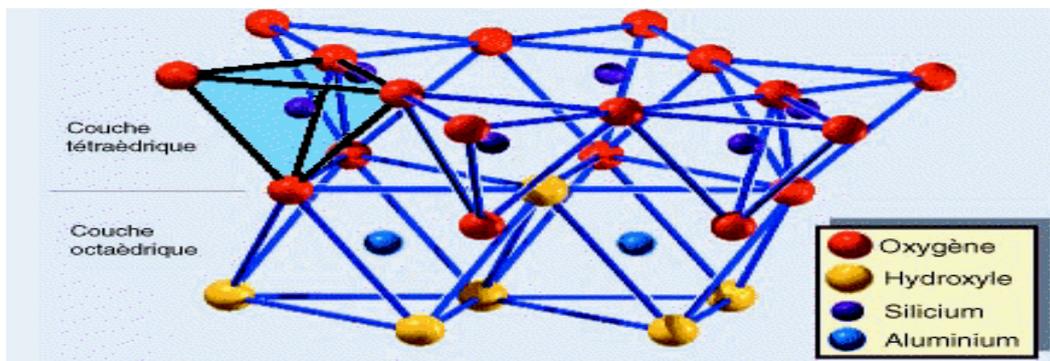


Figure 28: Modèle structurale de kaolinite

b) les Illites (2/1, d=10Å°):

Association d'une CO (alumineuse) et deux CT (siliceuses). Mais il peut-y -avoir des substitutions (remplacement de Si par Al). Des cations (K^+) sont adsorbés dans l'espace interfoliaire afin de compenser le déséquilibre des charges.

C'est le minéral ubiquiste par excellence. Sa structure est proche de la muscovite (plus d'eau, moins de K^+).

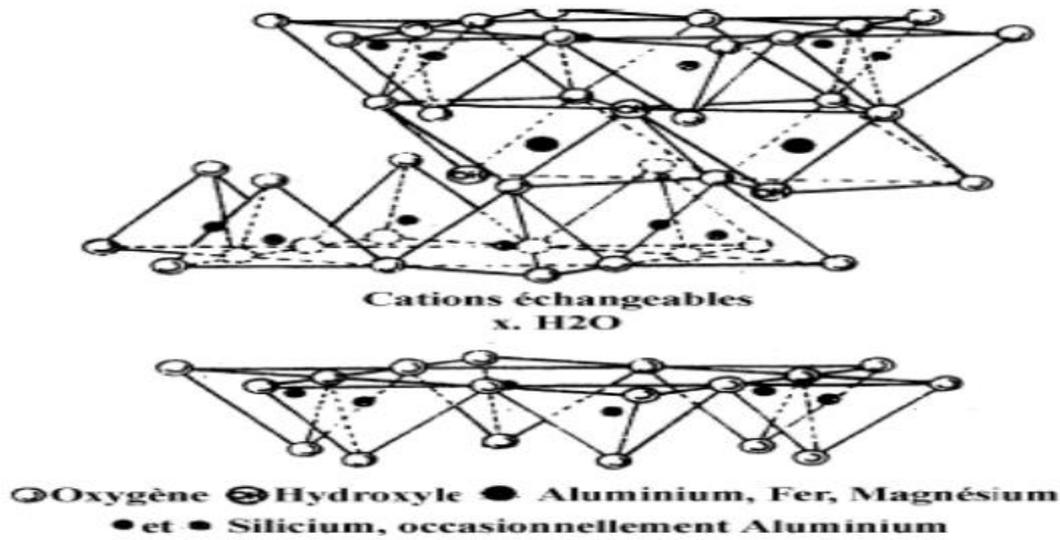


Figure 29. Structure d'une montmorillonite

c) Les Smectites (2/1, d= 14 Å°).

L'empilement des feuillets est désordonné ; chaque feuillet est tourné dans son plan par rapport au précédent. Les substitutions d'atomes sont importantes.

Ce désordre et la faible charge des feuillets facilitent leur écartement et l'adsorption des molécules variées (eau, cations, molécules organiques) au niveau de l'espace interfoliaire.

Les smectites, ou montmorillonites, sont généralement calciques, plus rarement sodiques. Elles sont formées dans les sols mal drainés plutôt alcalins.

Les feuillets de smectites peuvent s'intercalés régulièrement ou irrégulièrement avec d'autres feuillets argileux, souvent illitiques ; L'ensemble forme des interstratifiés.

d) Glauconie

Minéral vert ferrifère proche de l'illite exclusivement formé en milieu marin peu profond.

e) **Chlorites (2/1, d= 14 Å°)**

L'espace interfoliaire est garni par une couche composée de Mg et OH. L'Al est remplacé localement par le Fe. Les chlorites existent en plus grands cristaux dans les roches magmatiques ; elles sont également formées pendant la diagénèse des roches sédimentaires. On les retrouve en éléments détritiques dans les sols sous climat peu agressif.

f) **Vermiculite (2/1, d= 12 Å°)**

Fréquente dans les sols de la zone tempérée. La couche octaédrique contient du Fe et du Mg. La vermiculite est proche des illites et chlorite mais montre des propriétés gonflantes.

g) **Argiles fibreuses**

Les feuillets sont discontinus et forment des rubans. Les principaux types sont la sépiolite et l'attapulгите ou paligorskite. On les trouve dans les milieux confinés [83,84]. Les principaux minéraux argileux, leurs structures et leurs espèces sont regroupés dans le tableau ci-dessous (Jasmund et Laghaly 1992)

Groupes de Minéraux Argileux	Espèce Minérale	Structure T=Couche de tétraèdres O= Couche d'octaèdres
Kaolinites	Kaolinite Halloysite Dickite	Minéraux à 2 couches T-O T-O
Smectites	Montmorillonite Saponite Beidellite Nontronite	Minéraux à 3 couches T-O-T T-O-T
Illites Vermiculites Micas	Illite Vermiculite Muscovite Biotite	H ₂ O, Cations ↑
Chlorites	Chlorite	Minéraux à 4 couches T-O-T-O T-O-T-O
Sépiolites Palygorskites	Sépiolite (écume de mer) Attapulгите	Minéraux en lattes <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;">T-O-T</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;">T-O-T</div> </div> <div style="display: flex; justify-content: center; align-items: center; margin-top: 5px;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;">T-O-T</div> </div>

Tableau 3: Classification des principaux minéraux argileux et leurs espèces

III. Propriétés physico-chimiques des argiles

Les propriétés physiques des roches argileuses sont les suivantes :

- Elles sont fragiles, elles se brisent et se raient facilement.
- Elles sont teintées, leur teinte diffère en fonction des minéraux dont elles se composent.
- Elles peuvent être modifiées, il est possible de les cuire afin d'obtenir des céramiques.
- Elles se mélangent facilement à l'eau, ne se dissout pas mais se gonfle pour créer une pâte.

L'argile peut être utilisé comme catalyseur soit à l'état brut ou traité

IV. Notion sur les catalyseurs hétérogènes

De nombreux catalyseurs ont été développés par les chimistes, avec des espaces internes qui peuvent retenir certaines molécules et ne pas d'autres.

Un catalyseur est une substance qui peut accélérer la transformation chimique d'une quantité considérable de matière sans qu'elle soit utilisée pendant la réaction.

L'un des bénéfices de l'utilisation de catalyseurs solides réside dans le fait qu'ils peuvent présenter des cavités qui permettent de donner une forme sélective aux réactions catalysées.

Les réactifs et les produits de réaction sont choisis par ces catalyseurs afin de pouvoir rester dans leurs cavités. Cette sélectivité de forme est utilisée dans l'industrie chimique afin de diriger les réactions selon des chemins bien définis [85]

V. Argile catalyseur hétérogène

Les argiles, lorsqu'elles sont naturelles, possèdent des caractéristiques spécifiques (surfaces spécifiques, capacité d'absorption, d'échange, de gonflement, etc.) ; Les applications de ces matériaux sont variées, car des études se sont concentrées sur l'utilisation de ces argiles activées par l'acide ou modifiées par pontage, ce qui en fait un catalyseur très employé dans les réactions chimiques. [77,86-89]

Références bibliographiques :

- [1]. G. CHAMPETIER, R. BUVET, J. NEEL & P. SAGWALT, Chimie macromoléculaire, t. I et II, Hermann, Paris, (1970).
- [2]. M. Carrega et Coll., Matériaux industriels. Matériaux polymères, Ed Dunod, Paris, (2000).
- [3]. GOTTFRIED, W. EHRENSTEIN, F. MONTAGNE, "Structures, propriétés et applications: matériaux polymères", Hermes Science Publication, Paris, (2000).
- [4]. J. M. Lehm, « Chimie et physico-chimie des polymères », SNEL S.A France, , p:1-7 ,(2001).
- [5]. D. Tomalia, A. Baker, H. Dewald, J. Hall, M. Kallos, G. Martin, S. Roeck, J.
- [6]. K. Boudraa. physique des polymères, Thèse de magister, Option : UABB Tlemcen, (2006).
- [7]. I. Teraoka, Polymer Solutions, An introduction to physical properties, Ed. Polytechnic University Brooklyn, New York, (2002).
- [8]. C.A. Naudin, C.C. Clozza. « Les Charges ». Techniques de l'ingénieur, Vol. A 3 220, (1996) .
- [9]. J. Ramier., « Comportement mécaniques d'élastomères, influence de l'adhésion charge polymère, influence de la morphologie ».Thèse de Doctorat, Institut National Des Sciences Appliquées, INSA de Lyon (France), (2004)
- [10]. M.Madkour, « Polymères, synthèse macromoléculaire », Tome1, Office des publications universitaires O.P.U., Alger, p: 2, 61, (1982)
- [11]. C.Oudet, « Polymères, structures et propriétés, Introduction », Masson, Paris, , p :1-3, (1994)
- [12]. S.T...H. Bayn. J.B.Hnder .aksen, J.D.Kram, J.S.Hamoted "La chimie organique", Dar Majerouhil pour l'édition, Riyad 1983 1170-1181,(1983).
- [13]. A.H.Hadda, Industries chimiques organiques, Deuxième partie, Direction Livres et publications universitaires, université Alep ,22-24(1991).
- [14]. P. WEISS , La chimie des polymères Société Francophone de Biomatériaux Dentaires, (2010).
- [15]. A.Roy, K. Kroschwitz, J.Howe- Grant,M, Ed, John Wily & Sons, "KrikOthemr Encyclopedia of Chemical Technolog" ; 14,504-23. (1995).

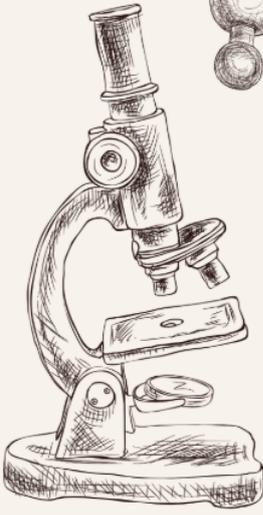
- [16]. A. Schopp, A. P. DeSousa Delgado, R.Cherif-Cheikh, B. Martin-Vaca, D. Bourissou.J.Polymer Science Part A :Polymer Chemistry, 48, Issue 4,959-965, (2010).
- [17]. E.M.Maafi, F.Malek, L.Tighzert, F.Laoutid, P.Dubois. e-Polymers, no. 027, (2012).
- [18]. P. WEISS La chimie des polymères. Société Francophone de Biomatériaux Dentaires- 9-. (2009).
- [19]. W. RING, I. MITA, A. D. JENKING, and N. M. BIKALES, Pure Appl. Chem, 57, 1427, (1985).
- [20]. R. Solaro and F. Chiellini, Nanoparticles for the targeted delivery of proteins and peptides. In: Kumar Ravi, Editor, Handbook of particulate drug delivery, American Scientific Publisher, Chap 10 New York (2007).
- [21]. Anonyme : "Différents types de matières plastiques" [http// : cap-sciences.net /upload/differents_plastiques](http://cap-sciences.net/upload/differents_plastiques) .
- [22].Anonyme:"[http//www.civil.usherbrooke.Ca/cours/gci116/notescours/5.2polymères.s.pp6](http://www.civil.usherbrooke.Ca/cours/gci116/notescours/5.2polymères.spp6).
- [23]. C.HACHEM.L. LAZIZI; Polymérisation ; Techniques de l'ingénieur, Traité plastiques et composites; (A3 040),(2017) .
- [24]. JP Bilon, JM Dorlot , Des matériaux, troisième édition. Ecole Polytechnique de Montréal, P ,393 ,(2000).
- [25]. S. Degallaix et B. Ilschner. Caractérisation expérimentale des matériaux I, propriétés physiques, thermiques et mécaniques, (2007).
- [26]. A. Boudet, « Voyage au cœur de la matière plastique-Les microstructures des polymères », CNRS Edition, 4 décembre (2003) .
- [27]. Encyclopaedia universalis. *Physique, régionalisme*, Sous la direction de J. Bersani. Encyclopaedia universalis, Paris France,887, (1980).
- [28]. P. Arnaud, *Cours de chimie organique*, 15^e édition, Dunod, ,466, (1993).
- [29]. M. Vert dans Observatoire français des techniques avancées. **Matériaux polymères. Enjeux et perspectives**, Masson, 279,(1995).
- [30]. V.Sailhan, L.Girol, C. Monginoul, F. Schué, L'actualité chimique, Octobre Novembre 22 1995, les á-cyanoacrylates : propriétés et utilisations, Dunod,17 (1995) .
- [31]. Inédit

- [32]. W.M Saltman in "Encycloppedia of polymère Science and Technology, Wiley New York, Vol. 2, p.701.(1965).
- [33]. J-M.Sfeir, et J-L.Vinges , Société Chimique de France.
- [34].]. B.Baghin. le cahier technique du PSE. Extrait de la collection des techniques de l'ingénieur- Traité plastique et composites. Fiche n°1 : fabrication du polystyrène exposable en perle 2p. Mais (1998) .
- [35].« Anonyme »<http://www.vedura.fr/environnement/dechets/dechets-organiques">;
- [36]. M.ZANE SHELIA Nabila « élaboration et caractérisation d'un mortier Leger par introduction de billes de polystyrène », Mémoire Master, Université Aklli Mohamed oulhadj de BOUIRA (2019).
- [37]. S. Mahiout , Mettre en valeur ou bannir le polystyrène - approches dans un cadre de développement durable, Maîtrise en environnement, Université de Sherbrooke, (2014) .
- [38]. P. Heim ,O. Linarè et L. Hym, Polystyrène et copolymère de styrène. Technique de l'Ingénieur.
- [39]. P. Heim, B.Vuilleman, J-P. Machon,,B. Seguela, R. Wirth et V.Verney, Polymères styréniques. In Carrega, M. et Verney, V. et coll. Matière plastique. Propriété, mise en forme et applications industrielles des matériaux polymères (Chap. 8, p. 191- 209). 3ème Édition, (2012).
- [40]. C-E. Carraher ,Jr. Carraher's Polymer Chemistry. Eighth Edition. CRC Press. Taylor Francis Group. 788 p, (2011).
- [41]. Anonyme:"www.energieplanete.fr/isolants-differents-types-mousse-resolique.html
- [42]. N. Sotehi: «Caractéristiques Thermiques des Parois des Bâtiments et Amélioration de L'isolation». Thèse de doctorat en Génie civil. MENTOURI - CONSTANTINE. (2010).
- [43]. M Zeghidi , Etude des caractéristiques et durabilité des bétons légers à base de polystyrène, 2018
- [44]. K. Sandler, " volume II de synthèse de polymère ", édition académique, New York,PP.49-80, (1994).

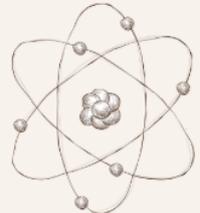
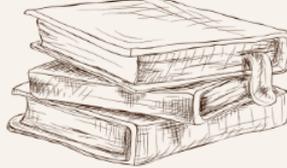
- [45]. A .Knop, L,A.Pilato, phenolic resins, chemistry application and and exécution,future direction springer, Verlag, Berlin ,(1968)
- [46]. Hosaeus, H. Ber.,25,3213-4(1892)
- [47]. Abel, J., Ber., 25,3477 (1892). L. H. Baekeland, Ind Eng. Chem., 1 149 De J. (1843).
- [48]. Plastique moderne 21(1), janv.P .58,(1991).
- [49]. W,A .Kengen,,resines phenolique 2éme ED, John Willy et fils ; New york, (1968)
- [50]. J.M.G. Cowte polymers chemistry p 45 (1994).
- [51]. L.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.:P.365 (2003).
- [52]. Y.Kyu Lee Activation Energy and Curing Behavior of Resol- and Novolac-Type Phenolic Resins by Differential Scanning Calorimetry and Thermogravimetric Analysis (2002).
- [53]. A.Knop, L,A. Pilato, Phenolic Resins: Chemistry, Applications and Performance. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, (1985).
- [54]. M.Bakales; Overberger; Menges. Phenolic Resins. In Encylclopedia of Polymer Science and Engineering. John Wiley & Sons: New York,Vol.11,(1988).
- [55]. G. Champetier et L. Monnerie, “Introduction à la chimie macromoléculaire”., Masson, Paris, P .568 ,(1969) .
- [56]. N.Megson, Chem-Ztg, 96, 15-19,(1972).
- [57]. C . RAHMANI Plan national d’actions pour l’environnement et le développement durable. P.41, (2002).
- [58]. Mc.-Hill . Graw Guide to plastics, by the editor of modern plastics Encyclopidia, New york, (1976).
- [59]. P.Maris Modes of action of disinfectants. In : Désinfectants : actions and applications, McDaniel H.A., ed., Revue Scientifique et Technique de l’Office International d’Epizootics, PP47-55,14(1995) .
- [60]. J.Fleurette , J.Freney et ME.Reverdy , Antiseptie et désinfection. Edition Eska, Paris, P.639(1995) .
- [61]. S.Miloudi, synthèse et activité antibacterienne, des résines phénoliques,(2004).

- [62]. J.Bost, Matière plastique, chimie d'application p22-25,(1980).
- [63]. C. Barrere, F. Dal Maso - Revue de l'institut français du , (1997) -
ogst.ifpenergiesnouvelles.fr
- [64]. R .ATROUS, R. NACER , Développement d'un logiciel de simulation des performances thermiques des capteurs solaires plans(2013).
- [65]. « anonyme »webmaster@psu.edu;(2004)
- [66]. H. Anthony ,L. Conner 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)
- [67]. S-P.Denyer, G-S-A .Stewart, Intl. Biodet. Biodeg; P.41-261 (1998) .
- [68]. Denyer, S. P. Intl. Biodet. Biodeg,P227,(1995).
- [69]. T. Nonaka, Y.Uemura, K. Ohse, K. Jyono, S-J.Kurihara, Appl.Polym. Sci.P.66-1621,(1997).
- [70]. B.Korean c.Young-Sik Lee,Poly (styrene-co-4-vinylbenzyl chloride) Conjugated with 3- (Dimethylamino) phenol: Synthesis and Antibacterial Activity,Vol.23,No.12 (2002).
- [71]. A.Chauvel,G.Monnier, Sur la signification générale de l'analyse granulométrique. 1967, 264, pp.(1969-1972).
- [72].R.E.Grim ;Clay Mc Gram-Hill series in geology,(1953).
- [73]. A.Wooley, R.Symes, A.Clark « Encyclopédie des minéraux » (1985).
- [74]. Bentonite, U. Wyoming (USA), Analytical Data Reference,Clay Min, Report N° 7. Am Petro 49, (1950).
- [75]. A. Damour, D . Salvetat, Ann Chim Phys, 21, 376. (1847).
- [76]. E. G. Pradas, E. V. Sanchez, M. V. Sanchez, F. R. Bueno, A. V. Garcia et A. G. Rodriguez-« Evolution of surface propriétes in a bentonite as a fonction of acid and heat traitement », J. Chem. Tech. Biotechnol., 52, pp. 211-218, (1991)
- [77]. M. Belbachir, A. Bensaoula; U.S. Patent N° 0069446 A1 (2006)
- [78]. A. Bendjama, " Diplôme de Magister", ENP Alger (1981).
- [79]. A. Bessix. Environmental Technology.204pp39-41(2001).
- [80]. N. Ouis, N. Benharrat, M. Belbachir- C. R. Chimie, no. 7, pp. 955-962, (2004).
- [81]. F. Hernot, L'argile, son utilisation à l'officine (2006)

- [82]. M. Gautier. Interactions entre argile ammonie et molécules organiques dans le contexte du stockage des déchets. Thèse de doctorat. Université d'Orléans, 276, (2008)
- [83]. a : R. MOREL. Les sols cultivés. Lavoisier, Paris. (1996) .
b: M. E. TUCKER M.E. Sedimentary petrology. An introduction. Blackwell.(1981).
- [84]. Jasmund (K.) et Lagaly (G.) *Strukturen, Eigenschaften, Anwendung und Einsatz in Industrie und Umwelt* », (éd.), «Ton-minerale und Tone. Steinkopff Verlag, Darmstadt, (1992).
- [85]. Ronald Breslow, Frédéric Denonne-« la chimie aujourd'hui et demain », De Boeck Education, (2001).
- [86]. A. Driouch- « Polymérisation du THF par la Maghnite-H⁺ », Mémoire de Magister, Université Es-Senia, Oran, (1999).
- [87]. C. Breen, J. Madejova- *App. Cay. Science*, no. 10, p. 219, (1995).
- [88]. F. Mokhtari- « Synthèse et caractérisation d'argile pontées à l'Aluminium et au Titane », Mémoire de Magister, Université Es-Senia, Oran, (1991).
- [89]. A. Yahiaoui et al. –*Materials Letters*, 59, pp. 759-767, (2005).



**PARTIE DE
LA SYNTHÈSE
EXPÉRIMENTALE**



INTRODUCTION

Ce chapitre est consacré à la description de l'ensemble des réactifs, les appareils utilisés et aussi les protocoles expérimentaux, avec des résultats obtenus et leurs discussions.

I. Techniques expérimentales

1.1. Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est une méthodologie d'analyse largement utilisée dans les laboratoires de recherche publique et industrielle, dont le but est de comprendre la structure de molécules individuelles et la composition des mélanges moléculaires. La spectroscopie FTIR utilise l'énergie des infrarouges moyens modulés pour analyser les échantillons. La lumière infrarouge est absorbée à des fréquences spécifiques directement liées aux énergies vibratoires de liaison d'atome à atome au sein de la molécule. Lorsque l'énergie vibratoire de liaison et l'énergie de la lumière infrarouge moyenne sont équivalentes, la liaison peut absorber cette énergie. Différentes liaisons vibrent à différentes énergies dans une molécule et elles absorbent donc différentes longueurs d'onde du rayonnement IR. La position (fréquence) et l'intensité de ces bandes d'absorption individuelles contribuent au spectre global, en créant une empreinte caractéristique de la molécule.

L'ATR est l'une des technologies d'échantillonnage les plus couramment utilisées en spectroscopie FTIR. L'avantage majeur de la méthode ATR par rapport aux mesures par transmission est qu'elle ne nécessite pas de préparation approfondie de l'échantillon. Un spectre IR de haute qualité peut être obtenu pour presque tous les types d'échantillons : liquides, pâtes, poudres, granulés ou même des pièces de plus grande taille et des produits finis [1].

1.1.1. Principe de fonctionnement du FTIR

L'instrument FTIR (Figure 1), mesure les longueurs d'onde d'absorption, le FTIR fonctionne essentiellement sur le principe de l'absorption d'une source de lumière infrarouge sur l'échantillon. Le principe d'une spectroscopie IR est d'envoyer des radiations IR sur un échantillon à tester. Certaines longueurs d'onde sont alors

absorbées par les liaisons chimiques des molécules se trouvant dans l'échantillon. On génère alors un spectre IR, qui permet de déterminer ces liaisons chimiques.



Figure 30. Spectromètre Agilent technologies cary 630 FTIR

I.2. Spectroscopie RMN

La spectrophotométrie de R.M.N. (Résonance Magnétique Nucléaire) est basée sur les propriétés magnétiques de certains noyaux atomiques.

I.2.1. Principe de fonctionnement du RMN

Tous les noyaux atomiques possèdent une charge en rotation, identifiée sous le nom de spin nucléaire, ils sont assimilables à des petits aimants et de ce fait peuvent présenter un moment magnétique nucléaire sous l'action d'un champ magnétique externe uniforme, le noyau atomique son moment magnétique nucléaire peut prendre différentes orientations.

A ces différentes orientations, correspondent différents niveaux d'énergie :

- l'un de basse énergie, si le moment magnétique est parallèle et de même sens que le champ extérieur, l'autre d'énergie plus élevée, si le sens est contraire.

La différence d'énergie ΔE entre ces deux états est proportionnelle au champ extérieur.

La transition du niveau bas au niveau haut peut avoir lieu par absorption d'une radiation de fréquence ν telle que $\Delta E = h\nu$.

Lorsque la transition a lieu, on dit qu'il y a résonance du noyau.

- La surface des pics est proportionnelle au nombre de noyaux qu'ils représentent.
- Les spectromètres sont équipés d'un intégrateur qui traduit cette surface en une courbe, dite courbe d'intégration, dont le tracé correspond aux pics d'absorption.

1.2. 2. Méthode d'interprétation d'un spectre

- Le nombre de signaux et la valeur du déplacement chimique correspondant, ce qui permet d'identifier le nombre et la nature des groupes de protons équivalents
- La courbe d'intégration qui donne le nombre de protons de chaque type ; (l'aire de chaque pic est proportionnelle au nombre de protons responsables du pic. Sur la courbe d'intégration la distance entre deux paliers est proportionnelle à la surface du pic correspondant et donc au nombre de protons.)

- La forme de chaque signal qui renseigne sur le nombre de protons voisins du proton étudié. (Un signal peut être constitué de plusieurs pics. Ce phénomène est lié à la présence des protons voisins et est appelé couplage spin-spin. En pratique un proton ou un groupe de protons équivalents ayant n protons voisins donnera un signal constitué de $(n+1)$ pics, appelé multiplet.)

- Si le produit analysé est un acide carboxylique la résonance est obtenue pour un déplacement chimique $10 < \delta < 13$. Les spectres n'étant gradués que jusqu'à 10 ppm, on effectue un changement d'échelle ("offset"). Ce changement d'échelle est, en général, donné en Hz et il faut le recalculer en ppm d'après la formule $(10^6 \cdot \Delta\nu / \nu_0)$; est le décalage offset affiché. A cette valeur de δ on doit ajouter la valeur du déplacement chimique où apparaît ce pic pour obtenir le déplacement chimique réel [2].

I.2.3. Spectroscopie RMN des polymères

La spectroscopie RMN est un outil très puissant d'élucidation des structures chimiques des polymères (en solution, isolable gonflables et même les polymères infusibles non gonflables)

Cette technique permet de donner :

- Une bonne connaissance de la microstructure (tacticité du squelette, extrémités de chaîne, anomalie structural, stéréorégularités...).
- Une bonne compréhension des mécanismes réactionnels (polycondensation, polymérisation, dégradation...) qui peuvent gouverner la polymérisation d'une part et d'autre part permette l'établissement de relations fiables microstructures /propriétés physiques et propriétés mécaniques, compte tenu de la grande sensibilité de détection et de la grande résolution spectrale des spectromètres à haut champ.

L'étude des polymères nécessite l'utilisation de spectromètre supérieur à 200 MHz pour avoir une bonne résolution du spectre.

I.3. Viscosimétrie

La viscosité est une méthode de caractérisation liée directement aux propriétés hydrodynamiques des macromolécules en solution. En effet, pour une solution très diluée, à des concentrations inférieures à la concentration critique d'enchevêtrement C^* , la viscosité de la solution augmente avec la concentration en polymère C [3].

Une solution de viscosité, de concentration C dans un solvant de viscosité η_0 est caractérisée par sa viscosité intrinsèque $[\eta_{intr}]$ déduite de la viscosité réduite η_{red} , par extrapolation à concentration nulle, selon la relation suivante.

$$\eta_{red} = \frac{(\eta - \eta_0)}{\eta_0 C} = ([\eta_{intr}] + K[\eta_{intr}]^2 C + \dots)$$

II. Réactifs et produits utilisés :

Les réactifs, produits et matériels utilisés dans notre étude sont récapitulés dans le tableau 4 et 5

Produits	T _f (°C)	T _{éb} (°C)	Solubilité	ρ (g.cm ⁻³)	Etats physique
CH ₂ O	-92	-19,5	L'eau	0,8	Liquide
C ₆ H ₅ OH	40,9	181,8	L'eau	1,07	Solide
NaOH	318	1390	L'eau	2,1	Solide
Ca(OH) ₂	580		L'eau	2,24	Solide
CH ₃ COONH ₄	114	66	L'eau	1,07	Solide
C ₆ H ₅ CH=CH ₂	-30,6	146	Solvants organiques	0,906	Liquide
CHCl ₃	-63,5	61,2	L'eau	1,489	Liquide
CH ₂ Cl ₂	-95	40	Eau, éthanol et chloroforme	1,33	Liquide
CH ₃ OH	-97,8	64,5	L'eau et dans l'acétone	0,791	Liquide

Tableau 4: Propriétés physico-chimiques des principaux produits utilisés

Matériels utilisés
Agitation (magnétique et chauffage), Ampoule à brome, Becher Ballons (tricol 250ml), Bain d'huile, Barreaux magnétiques Balance ; Cristalliseur, Entonnoir, Erlen Meyer Pince, Papier filtre, Pipette, Réfrigérant à reflux, Spatule Support, Thermomètre, Verre de monte, Dean Starck

Tableau 5: Principaux matériels utilisés

III. Préparation des catalyseurs hétérogène (Maghnite échangée)

Introduction

L'argile est un matériau extrêmement polyvalent qui trouve des applications dans une large gamme de secteurs, allant de la construction à la cosmétique, en passant par l'agriculture, la pharmacie et l'environnement. Ses propriétés physiques et chimiques

uniques lui permettent d'être un matériau de choix dans des applications diverses, et son importance dans l'industrie reste primordiale [4]

La Maghnite est le nom d'une argile spécifique, souvent associée à des propriétés uniques et particulièrement recherchée dans certaines applications industrielles. Elle est principalement extraite de la région de Maghnia à l'ouest d'Alger, une localité dans le nord-ouest de la wilaya de Tlemcen

III.1. Propriétés de la Maghnite

La Maghnite est un type d'argile bentonitique, riche en montmorillonite, un minéral qui lui confère des propriétés d'adsorption et d'échange ionique exceptionnelles. Ces caractéristiques sont très recherchées dans divers domaines industriels, car elles permettent à la Maghnite de remplir plusieurs fonctions

1. **Capacité d'absorption** : Elle est capable d'adsorber de grandes quantités d'impuretés, de produits chimiques, et de métaux lourds.
2. **Propriétés épaississantes** : La Maghnite est utilisée comme agent épaississant dans diverses formulations, notamment dans l'industrie cosmétique et pharmaceutique.
3. **Propriétés catalytiques** : En raison de sa structure, elle peut être utilisée comme catalyseur dans certaines réactions chimiques, en particulier dans l'industrie pétrolière.

III.2. Domaines d'Application de la Maghnite

La Maghnite est utilisée dans plusieurs secteurs industriels en raison de ses qualités spécifiques. Voici quelques-uns de ses principaux usages :

1. Traitement des eaux et des sols

- **Purification de l'eau** : Grâce à ses capacités d'adsorption, la Maghnite est utilisée dans le traitement de l'eau pour éliminer les métaux lourds, les hydrocarbures et d'autres polluants.

- **Stabilisation des sols** : Elle est parfois utilisée pour stabiliser certains sols ou améliorer leur capacité à retenir l'eau, notamment dans l'agriculture et la gestion environnementale.

2. Industrie pétrolière et gazière

- **Forage pétrolier** : La Maghnite est employée comme additif dans les fluides de forage pour améliorer la viscosité et aider à la lubrification des forages lors de l'extraction du pétrole.
- **Décantation des boues** : Elle est également utilisée pour la clarification des boues et des résidus dans les raffineries de pétrole.

3. Cosmétique et soins personnels

- **Masques et soins de la peau** : Dans l'industrie cosmétique, la Maghnite est utilisée pour ses propriétés purifiantes et absorbantes dans les masques faciaux et autres produits de soin de la peau. Elle aide à éliminer l'excès de sébum et à purifier la peau en profondeur.
- **Crèmes et onguents** : Elle peut aussi être utilisée dans des formulations pour les crèmes et les pommades, en raison de sa capacité à épaissir les produits.

4. Pharmaceutique

- **Purification de substances** : La Maghnite est utilisée dans certains procédés de purification des substances chimiques, notamment dans les comprimés et autres **produits pharmaceutiques** où elle peut être utilisée pour ses propriétés d'adsorption et de filtration.

5. Industrie alimentaire

- **Clarification des liquides** : Elle est parfois utilisée comme clarifiant dans l'industrie alimentaire, notamment pour la filtration des vins, des jus de fruits ou des huiles.

6. Industrie des peintures et des revêtements

- **Épaississant** : La Maghnite est parfois utilisée comme agent épaississant dans les peintures, les revêtements et les encres en raison de ses propriétés gélifiantes et de sa capacité à augmenter la viscosité des mélanges.

7. Catalyseurs

- En raison de sa structure en couches et de sa capacité à échanger des ions, la Maghnite est parfois utilisée comme catalyseur ou support catalytique dans certaines réactions chimiques, notamment dans le raffinage du pétrole ou dans des procédés chimiques industriels.

Les résultats obtenus pour la composition chimique de la bentonite naturelle et traité sont indiquées dans le tableau 3

(% en poids)	Vienne [5]	Wyoming [6]	Maghnia [7]	Maghnia [8]
SiO ₂	50.04	57.49	69.39	71.70
Al ₂ O ₃	20.16	20.27	14.67	14.03
Fe ₂ O ₃	0.68	2.92	1.16	0.71
FeO		0.19		
CaO	1.46	0.23	0.30	0.28
MgO	0.23	3.13	1.07	0.80
K ₂ O	1.27	0.28	0.79	0.77
Na ₂ O	tr.	1.32	0.50	0.21
TiO ₂		0.12	0.16	0.15
SO ₃			0.91	0.34
As			0.05	0.01
PAF	26.00	6.85	11	11

Tableau 6: Composition chimique de la bentonite Vienne (France), Wyoming (USA) et de Maghnia (Algérie) (% en poids).

PAF : perte au feu à 900 °C.

Montmorillonite, montmorillon (Vienne France) [5].

Bentonite, Upon, Wyoming (USA) [6].

Argile brute de Maghnia (Algérie) : **Maghnite** [7].

Argile activée de Maghnia (Algérie) : **Maghnite -H⁺** [8].

Conclusion

La Maghnite, grâce à ses propriétés uniques d'adsorption, de catalyse et de réactivité chimique, est un matériau polyvalent qui trouve des applications dans une large gamme de secteurs industriels, environnementaux et agricoles. Son utilisation dans des domaines tels que la dépollution, la catalyse chimique, l'agriculture, ainsi que la purification des produits chimiques ou des eaux, montre son potentiel pour des applications à la fois économiques et écologiques.

III.3. Activation de la Maghnite

L'activation est un procédé qui consiste à améliorer les propriétés d'adsorption de l'argile en lui faisant subir un traitement thermique ou chimique.

Processus d'activation :

L'activation de la Maghnite peut être réalisée de deux manières principales :

1. **Activation chimique** : Cette méthode consiste à traiter la Maghnite avec des réactifs chimiques comme le chlorure de sodium (NaCl), sulfate d'aluminium, ou des acides (comme l'acide sulfurique). Ces traitements modifient la structure de l'argile, augmentant la surface spécifique et la capacité d'adsorption des impuretés. L'activation chimique permet de libérer les sites d'adsorption de l'argile et de maximiser sa capacité à capter des contaminants comme les métaux lourds, les produits chimiques ou les huiles.
2. **Activation thermique** : Dans cette méthode, la Maghnite est chauffée à haute température dans un four souvent entre 400°C et 700°C. Ce traitement thermique modifie la structure cristalline de l'argile, augmentant ainsi sa porosité et sa surface spécifique.

Cela permet d'améliorer l'adsorption des composés organiques et de métaux lourds, en renforçant la capacité de l'argile à agir comme un adsorbant dans diverses applications industrielles.

La maghanite activé par les acides forts, tel que l'acide sulfurique H_2SO_4 [7, 8], l'acide chlorhydrique (HCl), ou l'acide nitrique (HNO_3) subit un certain changement :

- Élimination de certaines impuretés telles que le calcaire.
- Élimination de l'eau et de certains métaux.
- Augmentation de la porosité.
- Changement de la structure cristalline.
- Possibilité d'élimination des ions hydroxyles les OH^- du réseau cristallin.
- Remplacement de certains cations (Ca^{2+} , Na^+ , $ZnCl_2$, Cu_2^+) par H^+ .
- Apparition d'une certaine défectuosité dans la structure cristalline.
- Augmentation de l'activité catalytique de l'argile due à la présence de SiO_2 libre.

Le traitement de la bentonite de maghnia par la solution d'acide sulfurique H_2SO_4 (0,25M) pour donner la maghnite- H^+ entraîne une diminution des impuretés telles que (l'oxyde de fer, la calcite etc...) [7, 8]

IV. Réactions de polymérisation catalysées par la Maghnite- H^+

L'utilisation de la Magh- H^+ comme catalyseur dans des réactions de polymérisation des monomères vinyliques et cycliques, a été réalisée aux Laboratoires de Chimie des Polymères (LCP) de l'université d'Oran par M. Belbachir et al [7, 8]

C. Baghdadli [9] a polymérisé le styrène par la Magh- H^+ , en masse à température ambiante selon la réaction suivante :

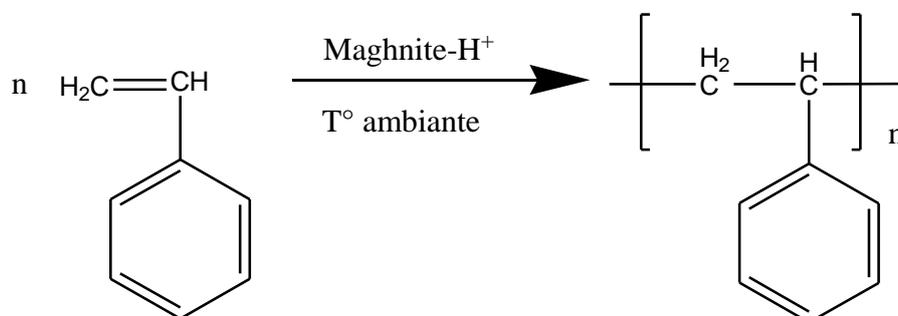


Schéma réactionnel 1: Polymerisation De Styrène Catalysée Par La Magh- H^+

N. Bensaada [10], a réalisé la polymérisation de Styène en présence de la Magh-Na⁺ comme catalyseur selon la réaction suivante.

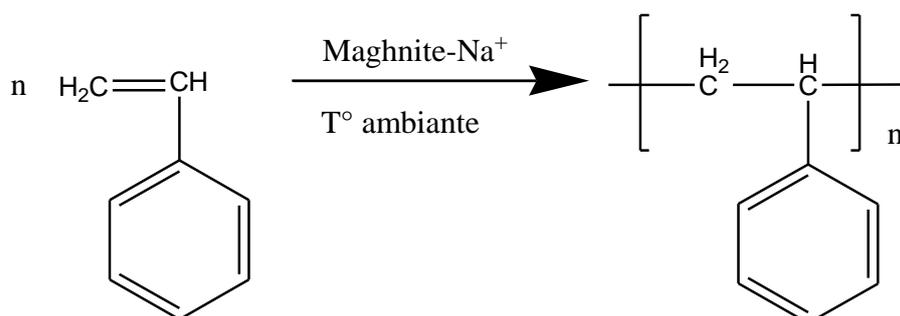


Schéma réactionnel 2: Polymérisation De Styrene Catalyse Par La Magh-Na⁺

M. Ayat [11] a effectué la polymérisation de l'α-méthylStyrène par la Magh-H⁺ à 0°C selon la réaction suivante :

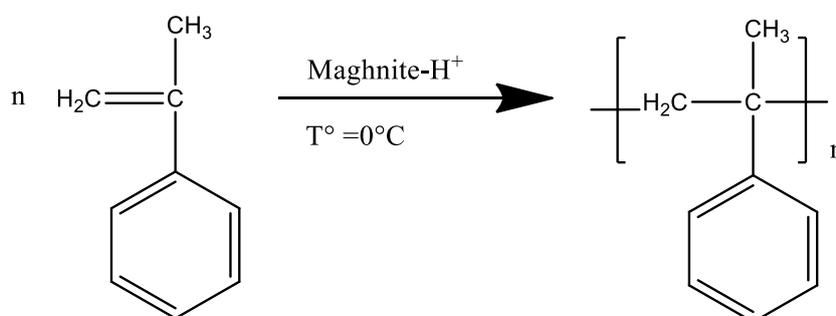


Schéma réactionnel 3: Polymérisation de l'α-méthylStyrène catalysée par la Magh-H⁺

V. Echange de la maghnite H⁺ par ZnCl₂

Le catalyseur utilisé est la Maghnite H⁺ et l'échange par ZnCl₂ se fait en deux étapes :

L'étape 1 : l'Activation par l'acide sulfurique (0,25 M) selon le protocole de Monsieur Belbachir et al [7, 8] :

- Une masse de 30 g de Maghnite brute est combinée avec 120 ml d'eau distillée à température ambiante. La suspension obtenue est laissée sous agitation.
- 100 ml d'une solution de H₂SO₄ (0,25 M) sera ajoutée après trente minutes. L'agitation est maintenue durant quarante-huit heures.

Après filtration et lavage successive, la Maghnite activée est séchée dans l'étuve durant vingt-quatre heures à une température de 105°C.

- Enfin, broyer, tamiser et stocker à l'abri de l'air et de l'humidité

L'étape 2 : l'Activation par le chlorure de zinc (1M)

- On ajoute en suite 200ml d'une solution de ZnCl_2 (1M)
- On laisse le mélange obtenu sous agitation pendant 24 h à température ambiante.

Après centrifugation, La Maghnite est lavée à l'eau distillé jusqu'au pH neutre afin d'éliminer tous trace d'ions de Cl^- , séchée dans l'étuve à 105°C pendant une nuit, puis broyée et tamisée et mise dans un flacon à l'abri de l'humidité.

Il faut noter qu'avant chaque usage de la Maghnite- Zn^{2+} , cette dernière doit être séchée à une température de 105°C durant une nuit pour éliminer le maximum d'eau.

VI. Synthèse et caractérisation du polystyrène en présence des catalyseurs hétérogènes (Magh- Zn^{2+} et Magh- Cu^{2+})

VI.1. Synthèse de polystyrène catalysée par la Maghnite Zn^{2+}

VI.1.1. Mode opératoire de la synthèse de polystyrène

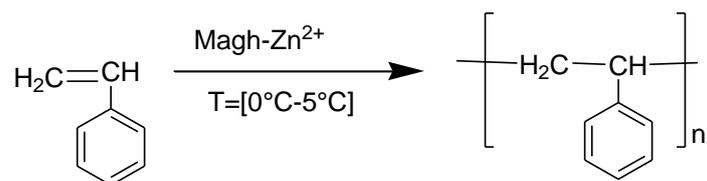
Le monomère utilisé est le styrène ; les catalyseurs hétérogènes utilisés sont la maghnite Zn^{2+} et Cu^{2+} ; La quantité de la Maghnite- Zn^{2+} utilisée est chauffée dans l'étuve pendant trente minutes. La polymérisation est effectuée en masse.

On ajoute 2 g du monomère dans un ballon qui contient 20% de la Maghnite- Zn^{2+} bien séché, le ballon est plongé dans un bain de glace maintenu dans un intervalle de température de 0°C à 5°C , la réaction est mise sous agitation moyenne, quand le mélange devient visqueux le ballon est retiré du bain de glace. Afin de séparer la Maghnite du polymère, on ajoute 10 ml de dichlorométhane, le filtrat est précipité dans le méthanol à froid.

La Maghnite se régénère par simple filtration. Après filtration et séchage, le produit final est un solide de couleur blanche avec un rendement de 52%.

Cette manipulation est réalisée après une série d'expériences dans les quelles, nous avons fait une étude cinétique.

VI .1. 2. Schéma de la synthèse



La figure 31 représente la synthèse de polystyrène effectuée par le montage ci-dessous

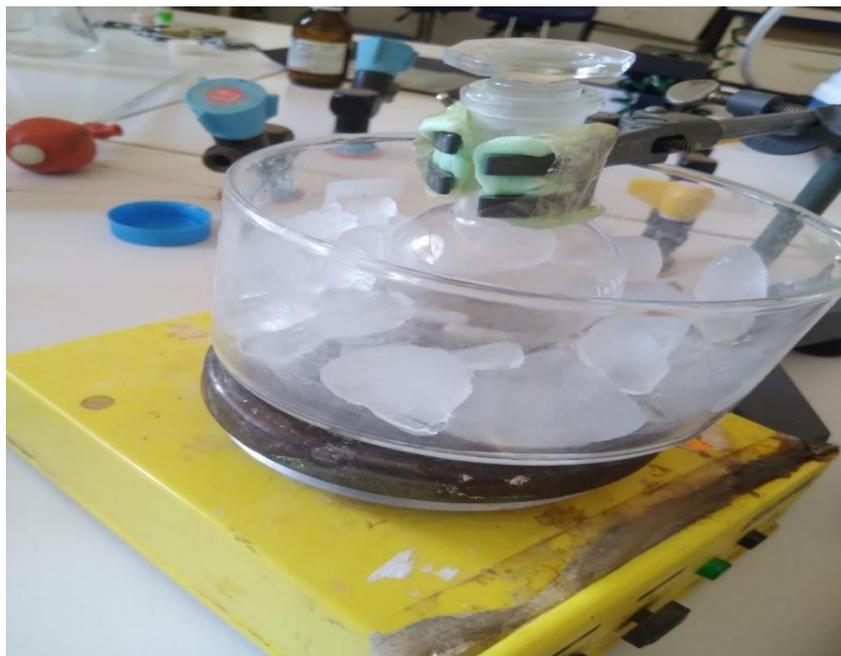


Figure 31: Montage de la synthèse du polystyrène

VI.1.3. Etude cinétique de la polymérisation de styrène catalysée par Maghnite-Zn²⁺

Nous avons effectué une série d'expériences de polymérisation de styrène en présence de la Maghnite-Zn²⁺ (1M) comme catalyseur hétérogène pour voir l'effet des différents paramètres tel que : l'effet du temps, de la quantité de catalyseur sur le rendement.

VI.1.4. Variation du rendement en fonction de la quantité de catalyseur utilisé

Expérience	Quantité de monomère(g)	Quantité de (Magh-Zn ²⁺) (%)	Rendement (%)
E1	2	7	2,61
E2	2	13	4,27
E3	2	17	13,20
E4	2	18	35,45
E5	2	20	52
E6	2	25	30

Tableau 7: Conditions expérimentales de la polymérisation du Styrène catalysée par la Maghnite-Zn²⁺ (1M), à T=0-5°C, en masse et t=5h

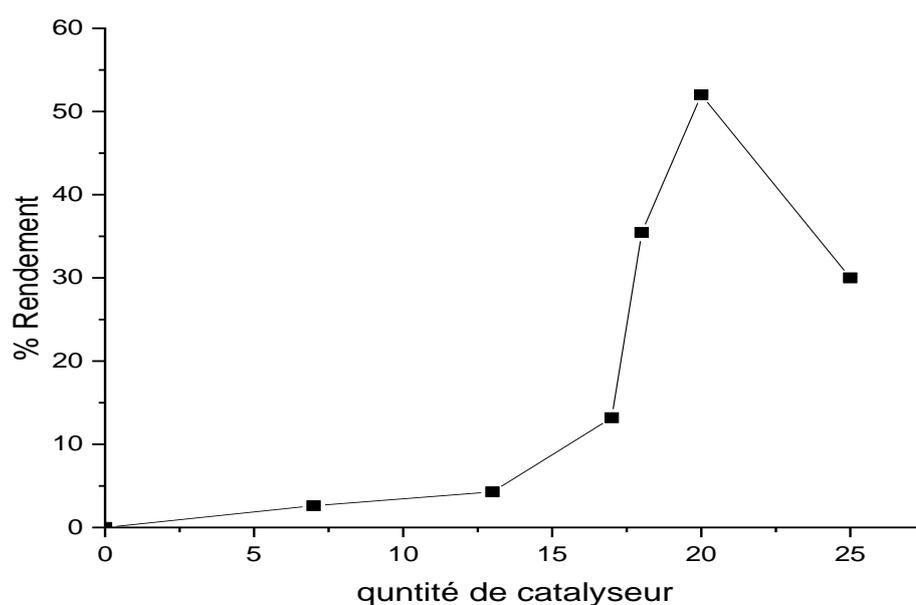


Figure 32. Evolution du rendement en fonction de la quantité de catalyseur (Magh- Zn²⁺)

D'après le tableau et la figure nous remarquons que le rendement augmente avec l'augmentation de la quantité de catalyseur jusqu'à atteindre une valeur maximale de 52 % pour 20% de catalyseur, au-delà de cette valeur il subit une diminution.

Expérience	E5					
Temps(h)	1	2	3	4	5	6
Rendement (%)	40,5	44,3	47,46	50,65	52	51

Tableau 8: Variation Du Rendement En Fonction Du Temps Des Expériences E5.

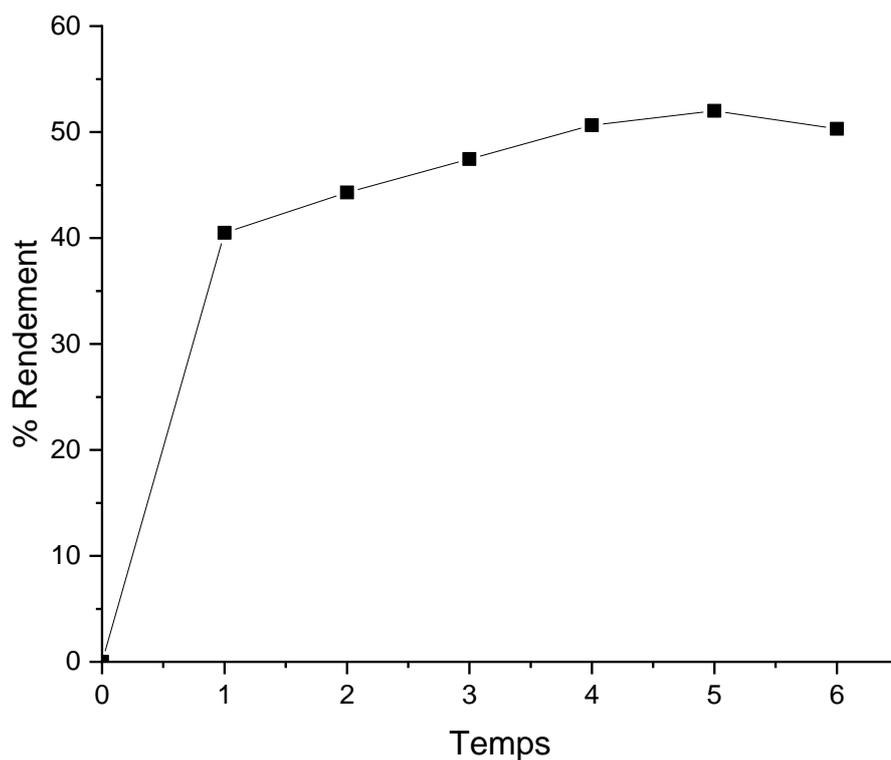


Figure 33: Evolution Du Rendement En Fonction De Temps

D'après le tableau et le graphe on remarque que le rendement augmente avec l'augmentation du temps jusqu'à atteindre une valeur de 52% pendant 5h, au-delà de cette valeur il subit une diminution.

VI. 1.5. Test de solubilité du polystyrène

Solvant	DMF	C ₂ H ₅ OH	CH ₃ OH	Chloroforme	CCl ₄	Benzène	CH ₂ Cl ₂
Solubilité	+	-	-	+	+	+	+

Tableau 9 : Test de solubilité du polystyrène en présence de la magnétite-Zn²⁺

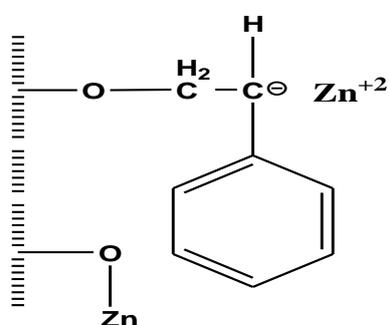
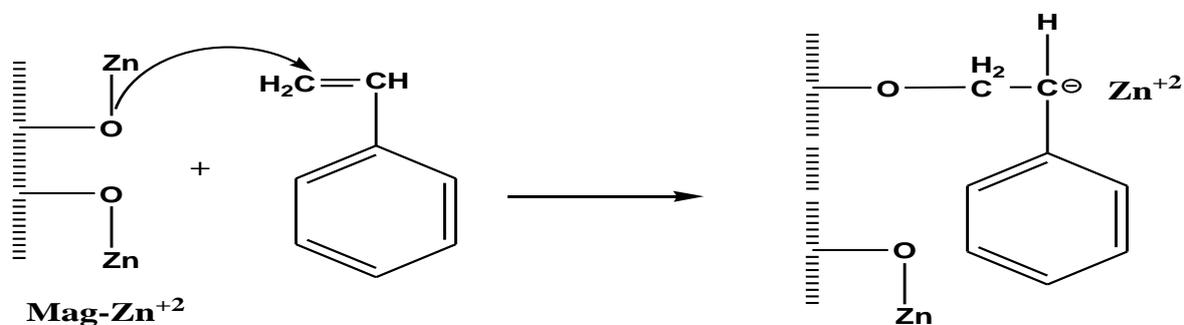
+ : Soluble

- : Non soluble

VI.1.6. Mécanisme probable de la polymérisation de styrène la Maghnite Zn^{2+}

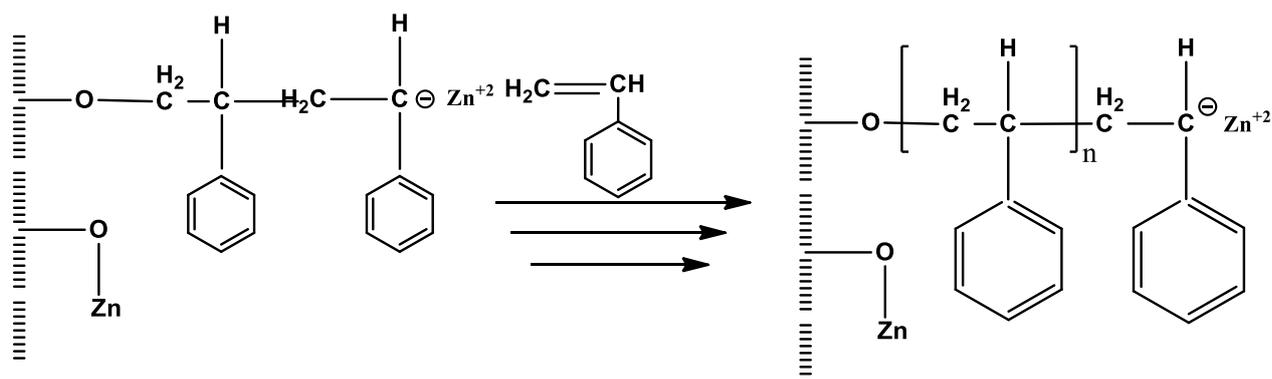
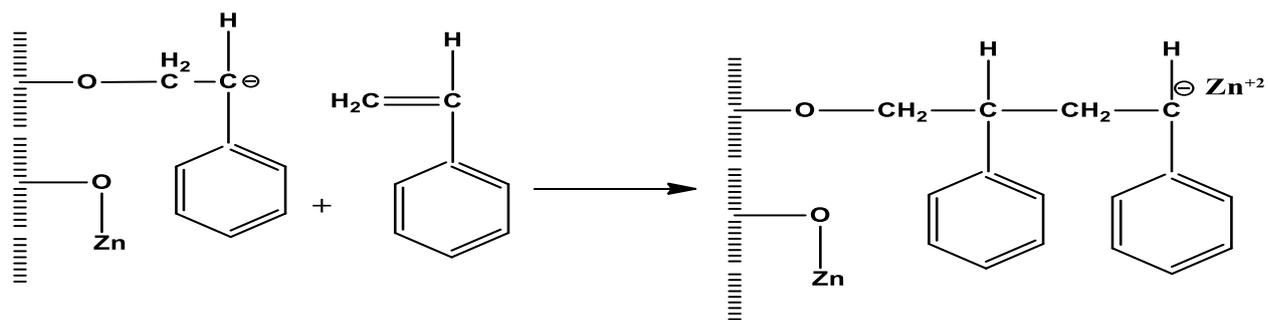
Amorçage

La structure du polymère obtenu, ainsi que la nature de la Maghnite Zn^{2+} qui est en fait une montmorillonite échangée cationiquement par des ions Zn^{2+} , nous a permis de proposer un mécanisme de la polymérisation de styrène.



Propagation

On admet que la propagation se fait par l'insertion successive des molécules de styrène entre le centre actif et son contre- ion (feuillelet)



Terminaison

Nous supposons qu'il y avait formation d'une double liaison à la fin de la chaîne de styrène par transfert spontané ou par ajout de méthanol comme agent de terme aux chaînes de croissance polymère styrène et régénération du catalyseur.

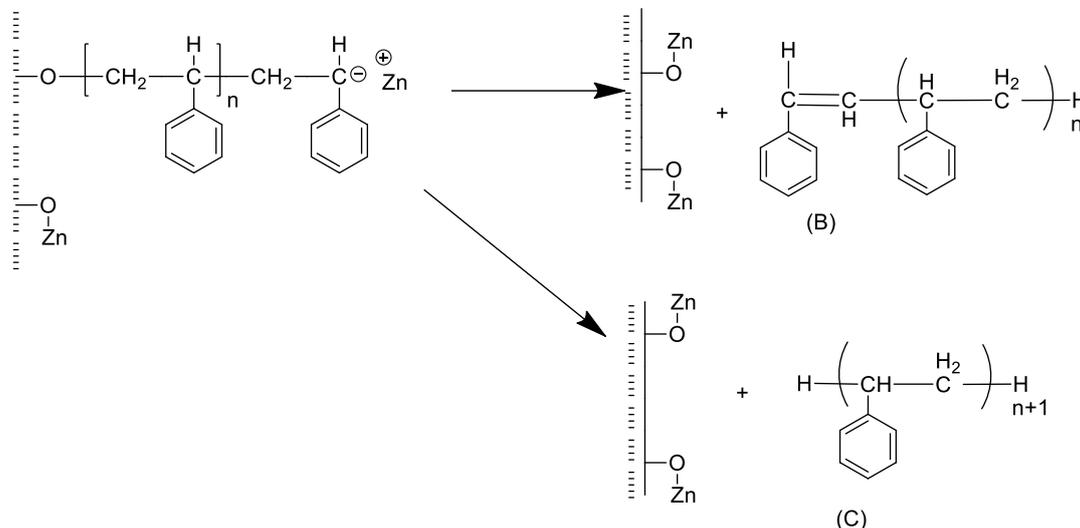
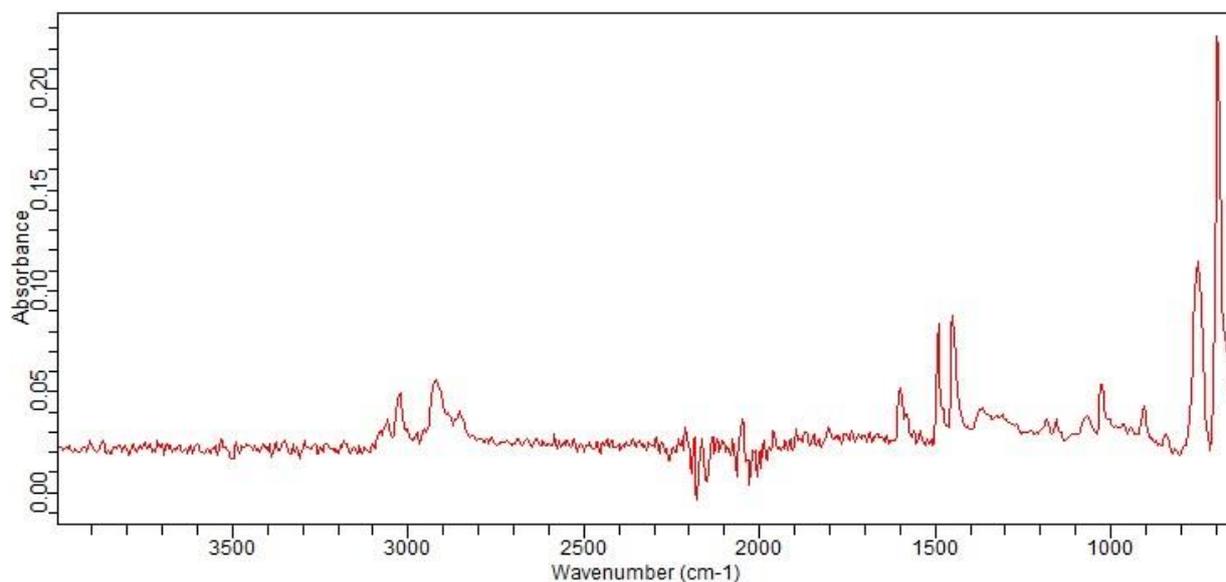
**VI.1.7. Caractérisation du polystyrène catalysée par magh-Zn²⁺****Analyse spectroscopie IR :**

Figure 34. Analyse spectroscopie IR de polystyrène en présence de maghite-Zn⁺⁺

Fréquence expérimentale en cm^{-1}	Groupe ment	Mode de vibration
2900-3050	C-H	Elongation aromatique)
1600-1650	C=C	Elongation aliphatique m .F) et aromatique
1080	C-C	Elongation aromatique)
700-750	C-H	Déformation

Tableau 10:Principales bandes caractéristiques

- La disparition de la (C=C) entre $1600\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$ du groupement vinyle indique la polymérisation, (la diminution de l'intensité à 1600 cm^{-1} confirme la présence de la C=C aliphatique celle des bouts de chaîne)

➤ 2. Synthèse de polystyrène catalysée par la Maghnite- Cu^{2+}

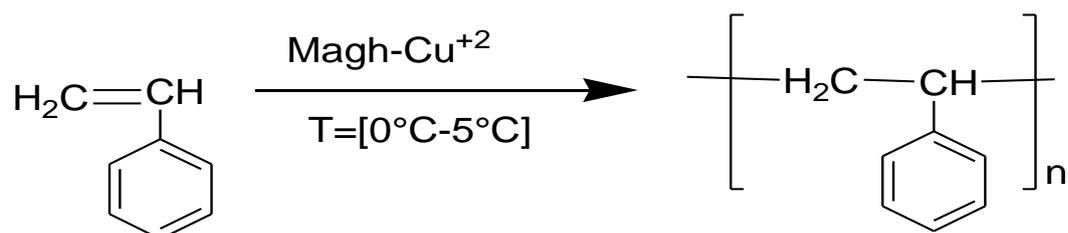
VI.2. 1. Mode opératoire de la synthèse du polystyrène

La quantité de la Maghnite- Cu^{2+} utilisée est chauffée dans l'étuve. La polymérisation est effectuée en masse. On ajoute 2 g de St de à un ballon qui contient 35% de Maghnite- Cu^{2+} bien séché, le ballon est plongé dans un bain de glace à température entre 0° et 5°C .

Le système est mis sous agitation. On obtient comme résultat un polymère visqueux, le ballon est ensuite retiré du bain de glace. Afin de séparer la Maghnite du polymère, on ajoute 10 ml de dichlorométhane, après filtration, on le précipite dans le méthanol à froid. La Maghnite se régénère par simple filtration. Après filtration et séchage le produit final est solide de couleur blanche.

Nous avons effectué une série d'expériences dans les quelles, nous avons fait varier la proportion du catalyseur part apport au monomère. Le Rendement obtenu est de 28 ,5%.

VI.2.2. Schéma de réaction :



VI.2.3. Etude cinétique de la polymérisation du Styrène catalysé par Magh-Cu²⁺

On a effectué une série d'expériences de polymérisation pour voir l'effet des différents paramètres tel que : l'effet de temps, de la quantité de catalyseur sur le rendement .

VI.2.4. Variation du rendement en fonction de la quantité de catalyseur

Expérience	Quantité de Monomère(g)	Quantité de catalyseur %	Rendement (%)
01	2	15	2,5
02	2	20	6,5
03	2	25	7
04	2	30	17,5
05	2	35	28,5
06	2	37	23

Tableau 11: Conditions expérimentales de la polymérisation du styrène en présence de la Maghnite-Cu²⁺ (1), à T=0-5°C, en masse et t=5h.

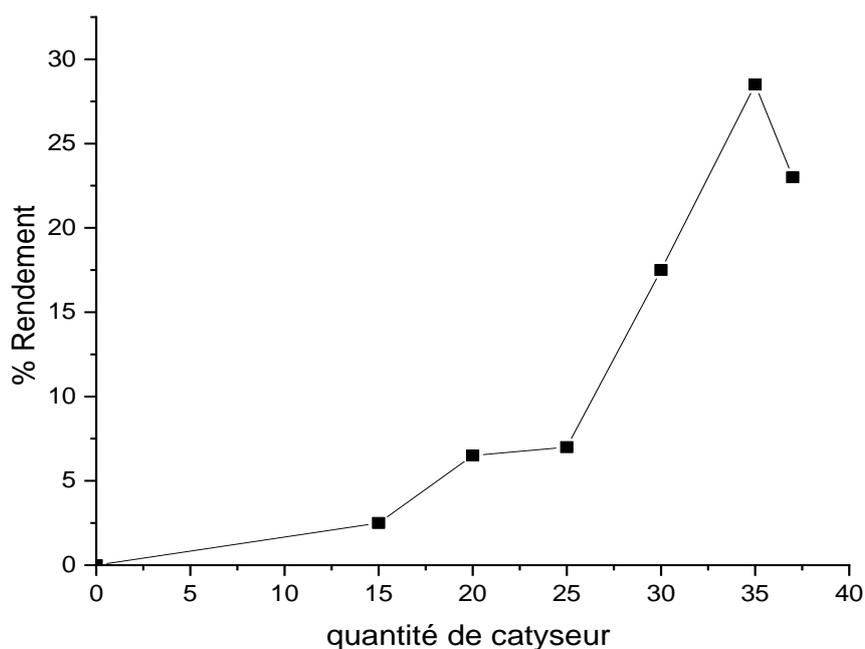


Figure 35: Evolution du rendement en fonction de la quantité de catalyseur

D'après le graphe et le tableau, nous remarquons que le rendement augmente avec l'augmentation de la quantité de catalyseur jusqu'à atteindre 28,5 % pour une quantité de catalyseur de 35%, au-delà de cette valeur il subit une diminution.

VI.2.5. Variation du rendement en fonction de temps

Expérience	E5					
Temps(h)	1	2	3	4	5	6
Rendement (%)	19.5	22	25	25.5	28.5	27

Tableau 12: Variation Du Rendement En Fonction Du Temps Des Expériences E5

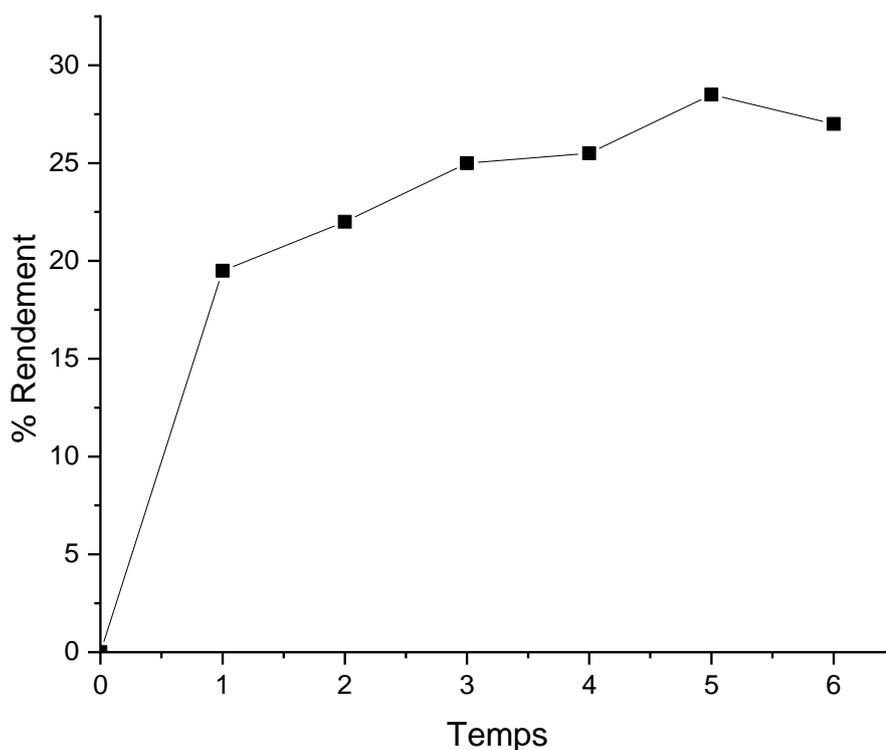


Figure 36: Evolution du rendement en fonction du temps

➤ D'après le graphe et le tableau, nous remarquons que le rendement augmente au cours du temps jusqu'à atteindre un rendement de 28,5 % pendant 5h, au-delà de cette valeur il subit une diminution.

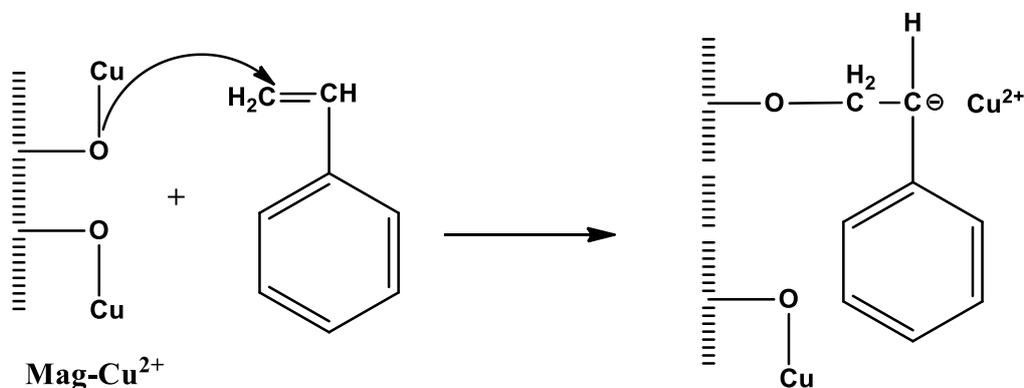
Solvant	DMF	C ₂ H ₅ OH	CH ₃ OH	Chloroforme	CCl ₄	Benzène	CH ₂ Cl ₂
Solubilité	+	-	-	+	+	+	+

Tableau 13. Test de solubilité du polystyrène en présence de la magh-Cu²⁺

VI.2.6. Mécanisme propale de la polymérisation de styrène catalysée par la magh-Cu²⁺

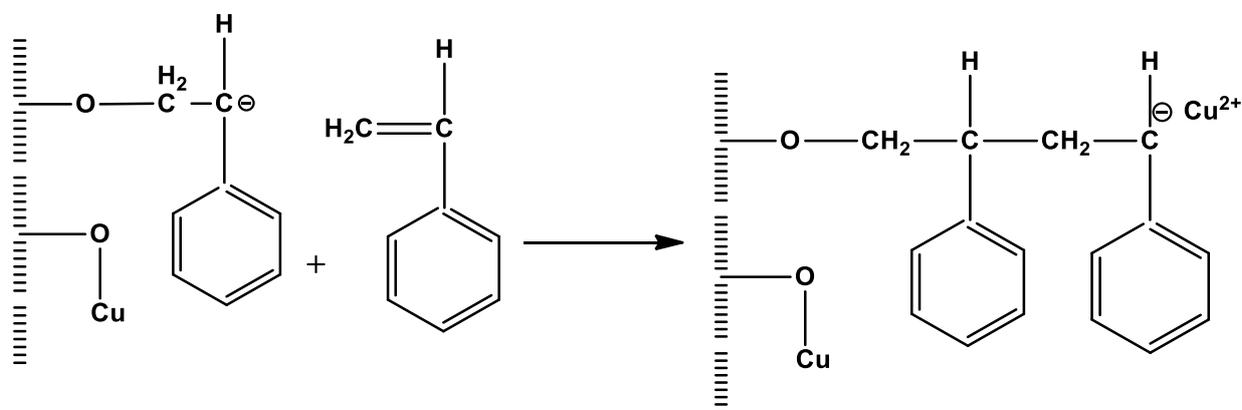
Amorçage

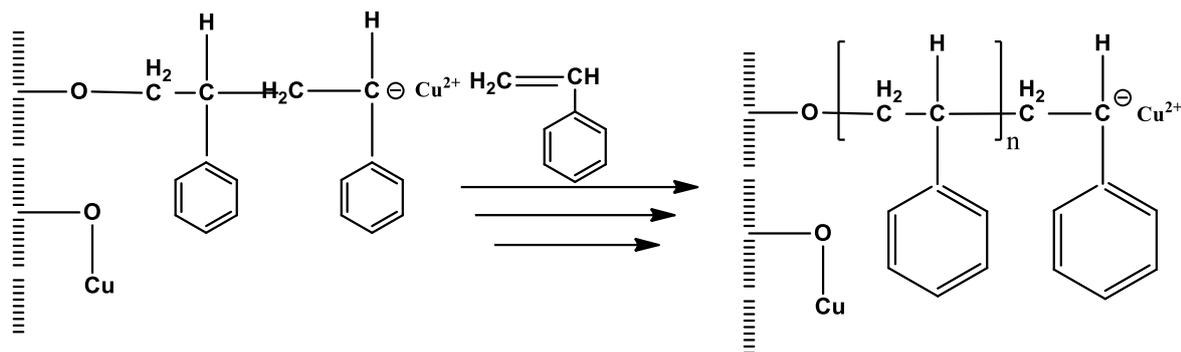
La structure du polymère obtenu, ainsi que la nature de la Maghnite Cu²⁺ qui est en fait une montmorillonite échangée cationiquement par des ions Cu²⁺, nous a permis de proposer le mécanisme de la polymérisation de styrène.



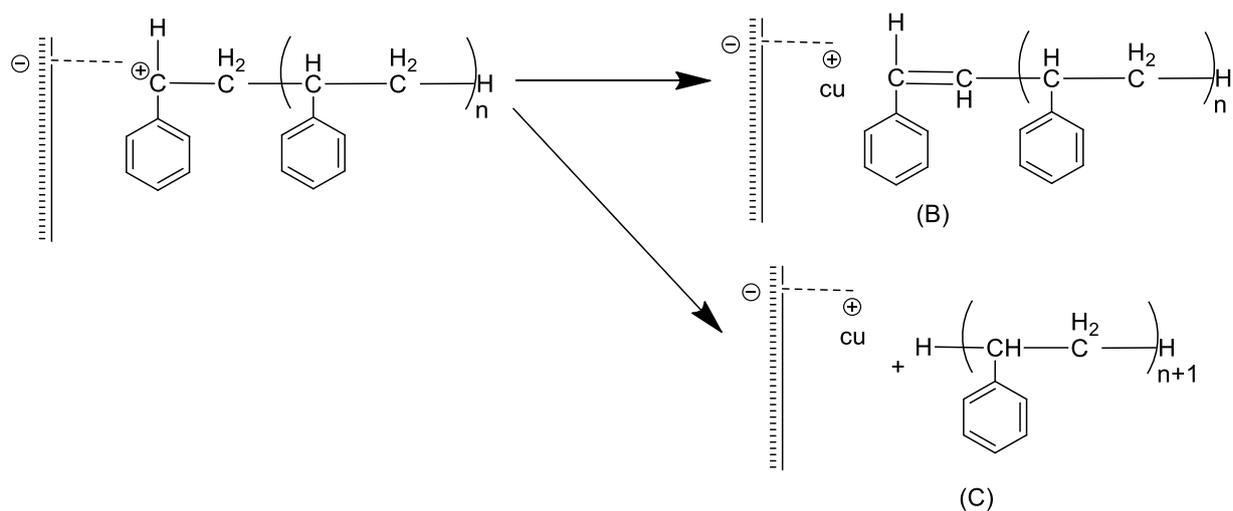
Propagation :

On admet que la propagation se fait par l'insertion successive des molécules de styrène entre le centre actif et son contre- ion (feuillelet).





Terminaison : Nous supposons qu'il y avait formation d'une double liaison à la fin de la chaîne de styrène par transfert spontané ou par ajout de méthanol comme agent de terme aux chaînes de croissance polymère styrène et régénération du catalyseur.



VI.2.7. Caractérisation du polystyrène catalysée par magh-Cu²⁺

Analyse spectroscopie IR :

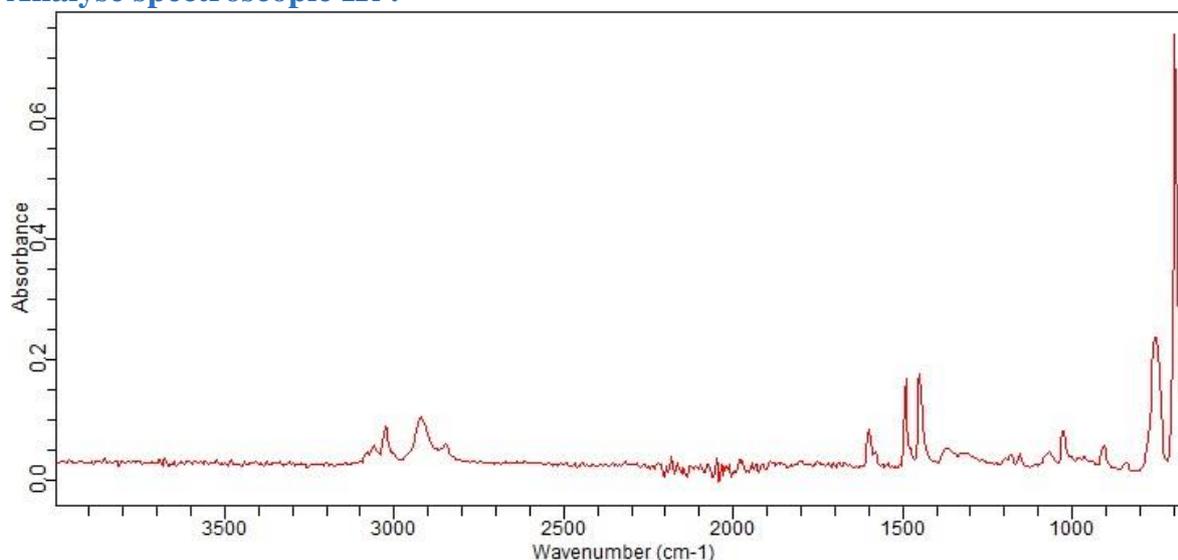


Figure 37. Analyse spectroscopie IR de polystyrène en présence de maghite-Cu⁺⁺

La disparition de la (C=C) entre 1600-1650 cm⁻¹ du groupement vinylique indique la polymérisation, (la diminution de l'intensité à 1600 cm⁻¹ confirme la présence de la C=C aliphatique celle des bouts de chaîne)

Fréquence expérimentale en cm ⁻¹	Groupement	Mode de vibration
2900-3050	C-H	Elongation aromatique)
1450-1600	C=C	Elongation aliphatique m. F)
1080	C-C	Elongation aromatique
700-750	C-H	Déformation (F)

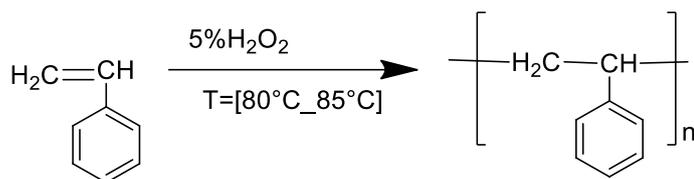
Tableau 14. Principales bandes caractéristiques

VII. Synthèse du Polystyrène en présence de H₂O₂

VII.1. Mode opératoire de la synthèse de Polystyrène en présence de H₂O₂

Dans un montage à reflux, on introduit 2 g de styrène avec 5 % de H₂O₂ à une température de [80-85] °C, on laisse le mélange à reflux avec une agitation pendant 7h, On obtient comme résultat un polymère visqueux, on ajoute 10 ml de dichlorométhane, le filtrat est précipité dans le méthanol à froid, Après filtration et séchage le produit final est solide de couleur jaune (le rendement de cette réaction est de 74%).

VII.1.1. Schéma de la synthèse

VII.1.2. Caractérisation du polystyrène catalysée par H₂O₂

VII.1.2.1. Analyse par spectroscopie IR

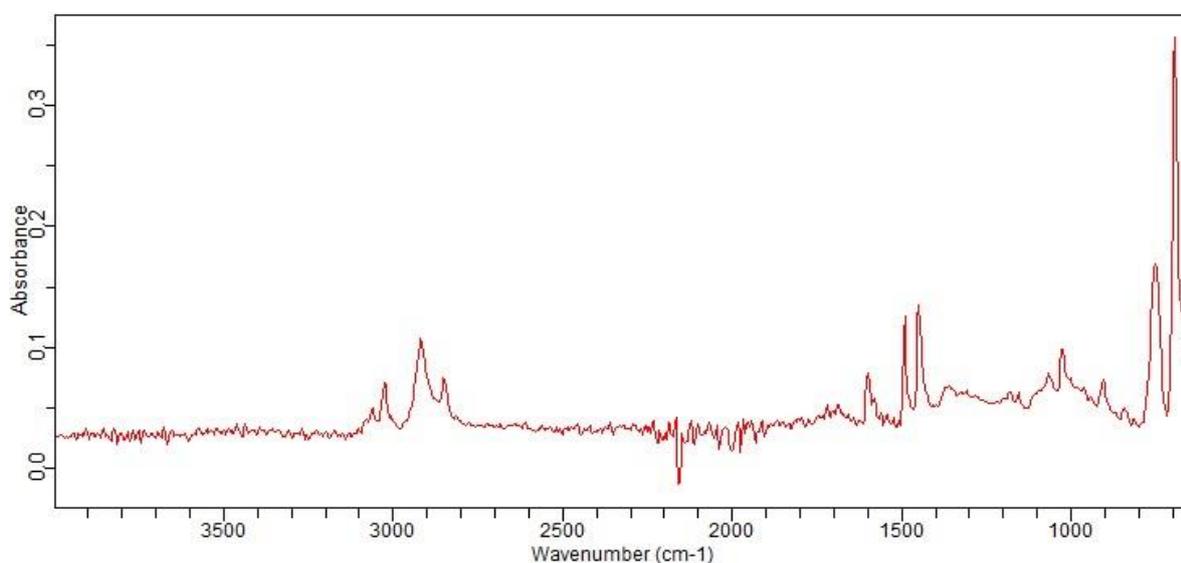


Figure 38: Analyse spectroscopique IR de polystyrène en présence de H₂O₂

La disparition de la (C=C) entre 1600-1650 cm⁻¹ du groupement vinyle indique la polymérisation, (la diminution de l'intensité à 1600 cm⁻¹ confirme la présence de la C=C aliphatique celle des bouts de chaîne)

Fréquence expérimentale en cm ⁻¹	Groupement	Mode de vibration
2900-3050	C-H	Elongation aromatique)
1600-1650	C=C	Elongation aliphatique m. F)
1080	C-C	Elongation aromatique)
700-750	C-H	Déformation (F)

Tableau 15: Principales bandes caractéristiques

VIII. Synthèse du Poly (St -b-nBVE) en présence de la Magh-Zn⁺²

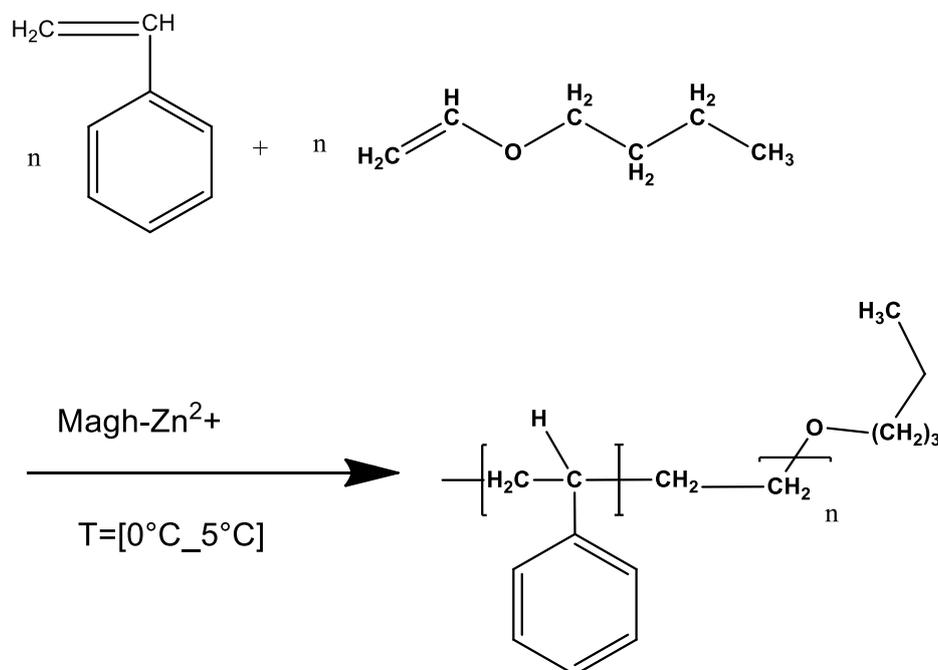
VIII.1. Mode opératoire de la synthèse

On a effectué une série d'expériences en changeant la quantité de la magh-Zn⁺², variant de 10% à 20% en poids. Les réactions ont été réalisées dans des ballons monocolle à fond rond de 250 ml, placé dans un bain de glace, sous agitation en mettant en premier m1St, ensuite on ajoute la Magh-Zn⁺², lorsque le mélange devient visqueux on ajoute m2 de n-BVE (toujours sous agitation).

Expérience	m ₁ St (g)	Magh-Zn ²⁺ (%)	m ₂ (n-BVE) (g)	Température (° C)	Temps (h)
E1	2	10 ; 13 ; 15 ; 17 ; 18 ; 20	0,4	[0-5]	5
E2	2	10 ; 13 ; 15 ; 17 ; 18	0,6	[0-5]	5
E3	2	10 ; 13 ; 15 ; 17 ; 18	0,8	[0-5]	5
E4	2	10 ; 13 ; 15 ; 17 ; 18	1	[0-5]	5
E5	2	10 ; 13 ; 15 ; 17 ; 18	1,2	[0-5]	5

Tableau 16: Conditions opératoires de copolymérisation de St et n-BVE

VIII.1.2. Schéma de la réaction



VIII.1.3. Etude cinétique de la copolymérisation Poly (St -b-nBVE)

On a effectué une série d'expériences de copolymérisation de styrène avec n-butyle vinyle éther en présence de la Maghnite-Zn²⁺ (1M) comme catalyseur hétérogène, pour voir l'effet des différents paramètres tel que : l'effet du rapport molaire, temps, et de la quantité de catalyseur sur le rendement

VIII.1.3.1. Influence de rapport molaire sur le rendement

Expériences	E1	E2	E3	E4	E5	E6
Rapport molaire n St / m n-BVE	50/50	60/40	65/35	70/30	75/25	80/20
Rendement(%) (18% Magh-Zn ²⁺)	5	14	20,19	59,45	40	18

Tableau 17: Influence de rapport molaire sur le rendement du Poly (St -b-nBVE)

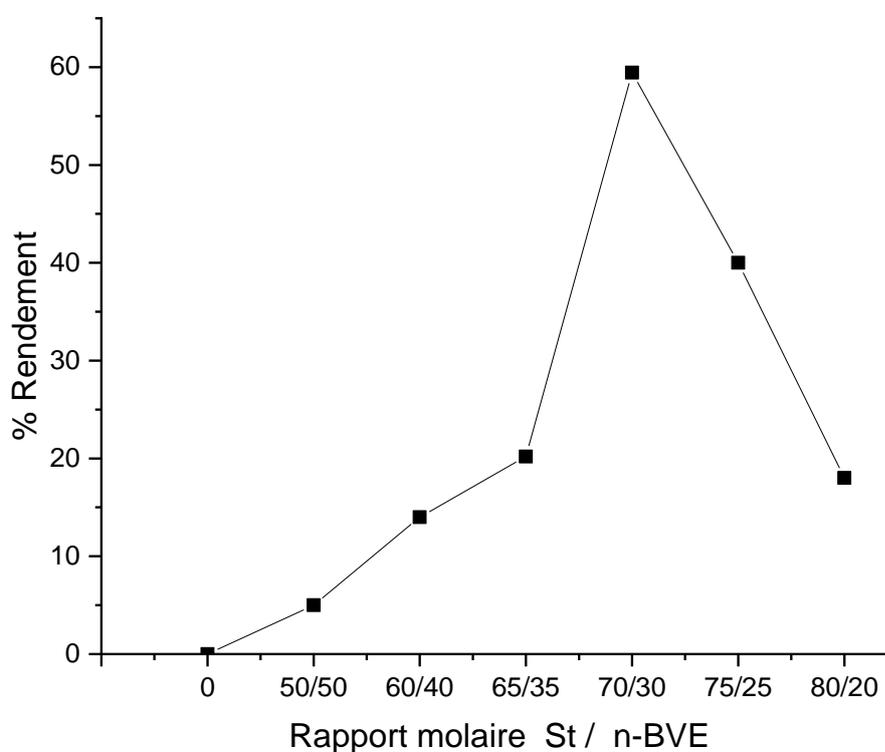


Figure 39: Variation Du Rendement En Fonction De Rapport Molaire

➤ D'après tableau et le graphe nous remarquons que le rendement avec l'augmentation de rapport molaire jusqu'à atteindre une valeur de 59,45 % du rendement au-delà de cette valeur il subit une diminution

VIII.1.3.2. Variation du rendement en fonction de la quantité de catalyseur

Expériences (70St/30nBVE)	1	2	3	4	5	6
Quantité de (Magh-Zn ²⁺)%	10	13	15	17	18	20
Rendement (%)	5,85	14,15	20	20,19	59,45	56

Tableau 18: Evolution du rendement en fonction de la quantité de catalyseur Magh-Zn²⁺

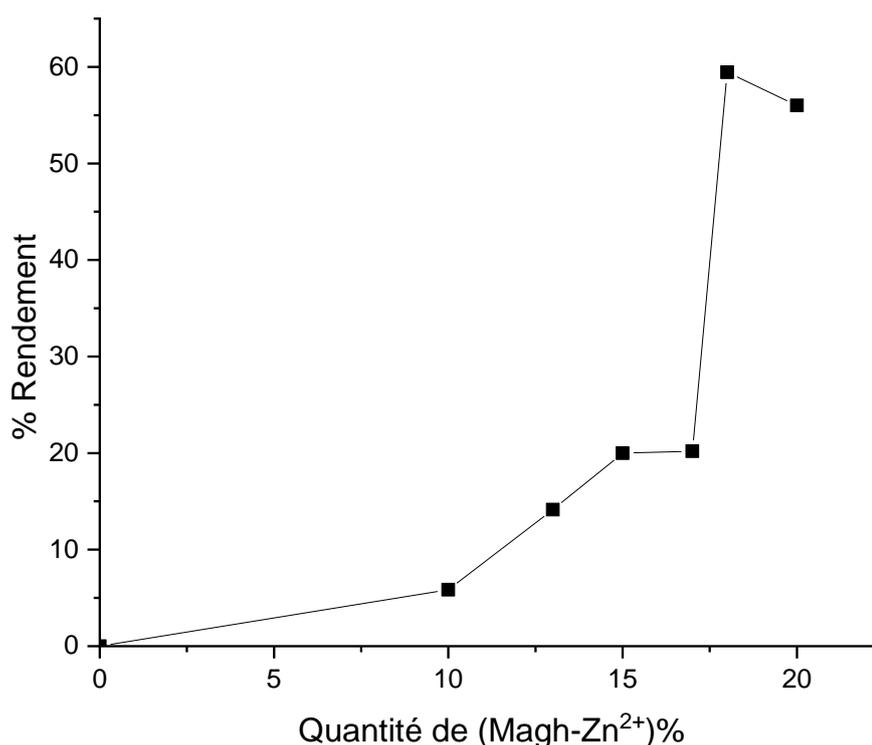


Figure 40: Evolution du rendement en fonction du quantité de Magh-Zn²⁺

D'après tableau et le graphe nous remarquons que le rendement avec l'augmentation de quantité de catalyseur jusqu'à atteindre une valeur de 59,45 % du rendement au-delà de cette valeur il subit une diminution.

VIII.1.3.3. Variation du rendement en fonction de temps.

Expériences E5	1	2	3	4	5	6
Temps (h)	1	2	3	4	5	6
Rendement (%)	5	12	17	20,19	59,45	40

Tableau 19: variation du rendement en fonction du temps des expériences E5.

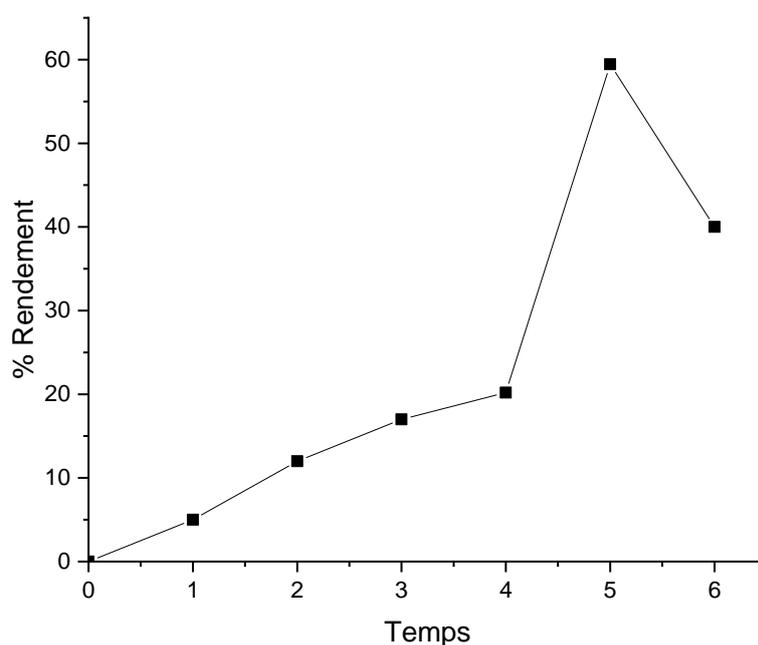


Figure 41: Variation Du Rendement En Fonction De Temps

- D'après tableau et le graphe nous remarquons que le rendement avec l'augmentation de temps jusqu'à atteindre une valeur de 59,45 % du rendement pendant 5h au-delà de cette valeur il subit une diminution.

VIII.1.4. Caractérisation du (St -b-nBVE) catalysée par Magh-Zn²⁺

VIII.1.4.1. Analyse par spectroscopie IR

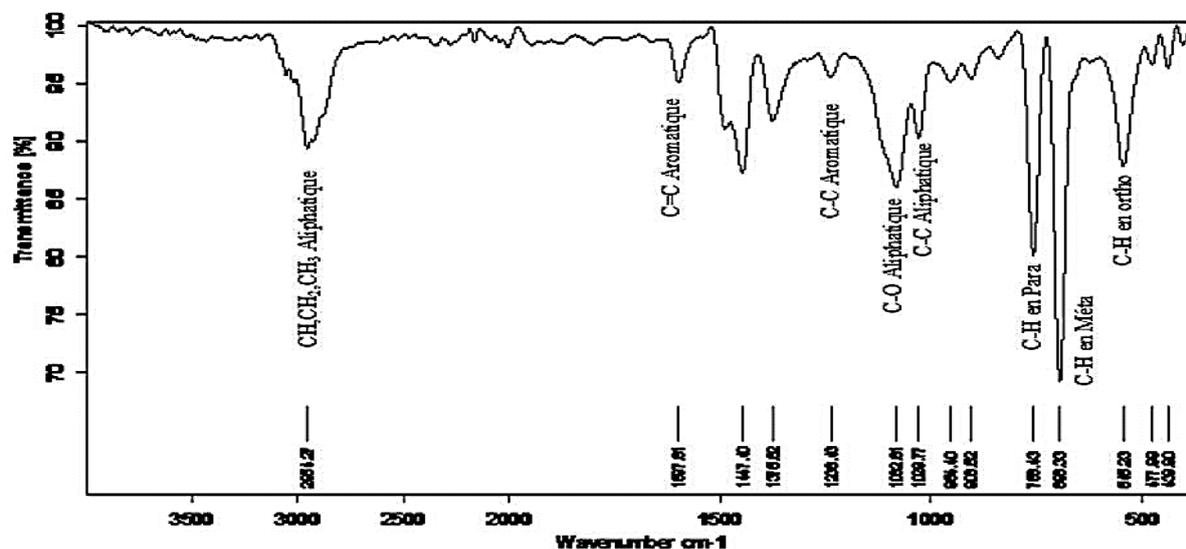


Figure 42: Analyse spectroscopique IR de poly(St-b-n-BVE) en présence de Magh-Zn²⁺

La disparition de la (C=C) entre 1600-1650 cm⁻¹ du groupement vinyle indique la polymérisation, (la diminution de l'intensité à 1600 cm⁻¹ confirme la présence de la C=C aliphatique celle des bouts de chaîne)

Fréquence expérimentale en cm ⁻¹	Groupements	Mode de vibration
2900-3000	C-H	Elongation aliphatique
1597.81	C=C	Elongation aromatique
1238.43	C-C	Elongation aromatique
1082.81	C-O	Elongation aliphatique
1029,77	C-C	Elongation aliphatique
758.43	C-H	Déformation aromatique
696.33	C-H	Déformation aromatique
545.23	C-H	Déformation aromatique

Tableau 20: Principales bandes caractéristiques

IX. Synthèse et caractérisation du poly(phénol/formol) en présence des catalyseurs homogènes et hétérogènes

X. Synthèse et caractérisation des résines phénoliques en présence de catalyseur homogène

Les réactifs utilisés dans cette réaction sont le phénol et le formaldéhyde en présence des catalyseurs homogènes et hétérogènes acido-basiques, la Figure 6 représente le montage de cette synthèse.



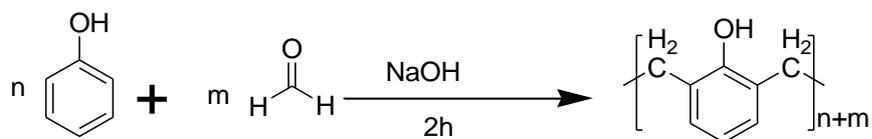
Figure 43: *Montage de la synthèse des résines phénoliques*

X.1. Synthèse de resol en milieu basique (NaOH)

X.1.1. Mode opératoire de la synthèse

Dans un ballon tricol, équipé d'un réfrigérant à reflux, introduisant 1 moles de phénol, 1,1 moles formaldéhyde de pureté 37% avec un temps de 30 min à l'aide d'une ampoule à brome, ajoutant une quantité de NaOH (0.47 moles), la température est augmentée jusqu'à 100 °C on laisse le mélange à reflux avec une agitation pendant 80 min. On augmente la température à 135°C et la maintenir à cette température pendant 9 minutes jusqu'à l'apparition d'une phase visqueuse. La figure montre le schéma de la réaction du résol .

X.1.2. Schéma de la réaction du résol



X.1.3. Etude cinétique de la polymérisation du résol

X.1.3.1. Variation de la quantité d'eau libéré en fonction du temps

Les résultats des quantités d'eau libéré lors de la synthèse du résol en fonction du temps est regroupé dans le tableau

Temps (min)	51	60	69	78	87	96	119
Quantité d'eau (ml)	2	5	8	11	14	17	17

Tableau 21: Variation de la quantité d'eau libéré en fonction du temps du résol

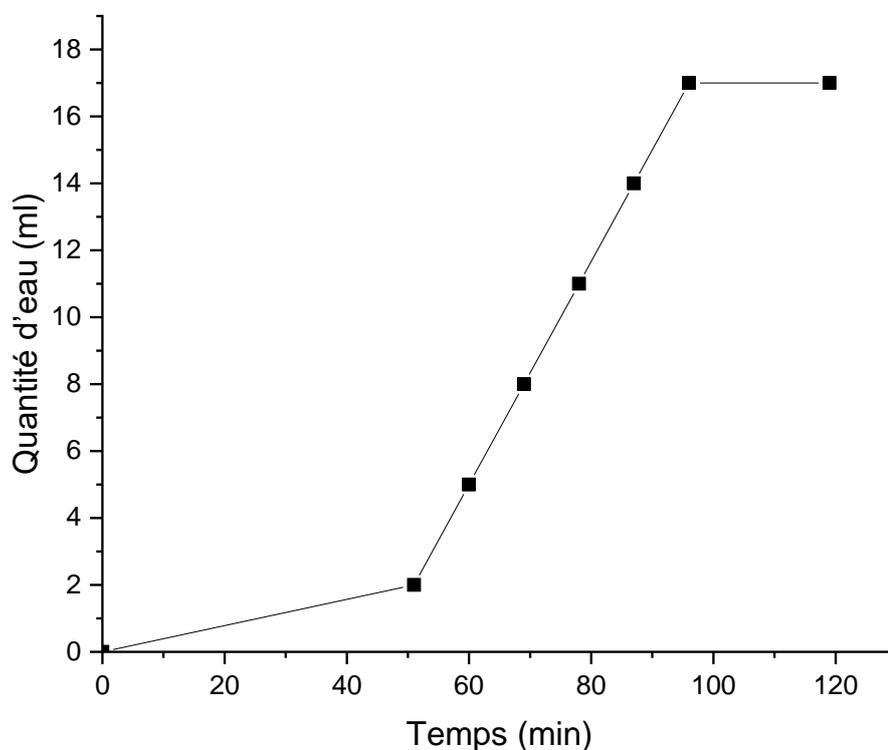


Figure 44: Evolution de la quantité d'eau libéré en fonction du temps

➤ Selon le tableau et le graphe, nous remarquons que la quantité d'eau augmente avec le temps. Jusqu'à atteindre une valeur de 5 ml pendant 60 minutes au-delà elle subit une fixation

X.3.2. Variation de la quantité d'eau libéré en fonction de la température

Les résultats des quantités d'eau libéré lors de la synthèse du résol en fonction de la température est regroupé dans le tableau

Température (°C)	100	124	127	129,5	132	134	135
Quantité d'eau (ml)	2	5	8	11	14	17	17

Tableau 22: Variation de la quantité d'eau libéré en fonction de la température du résol

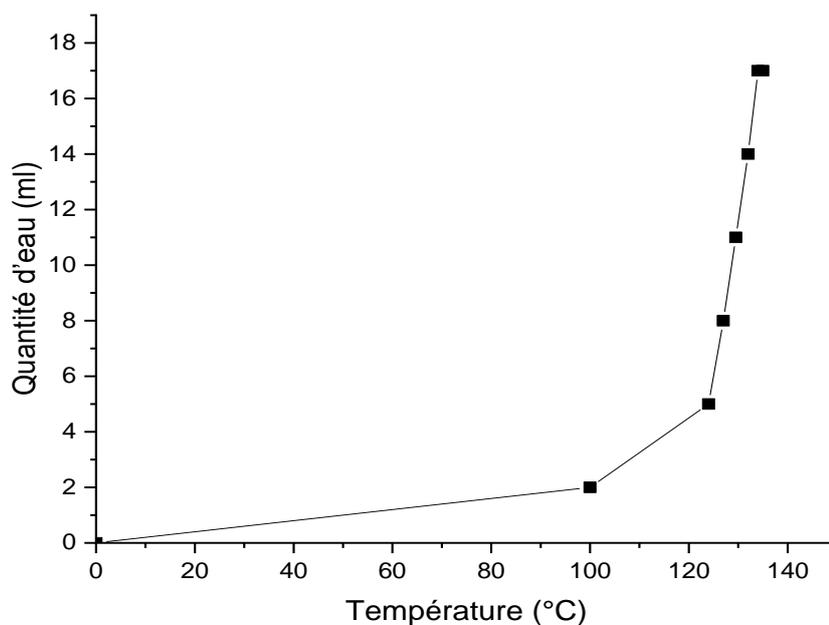


Figure 45: Evolution de la quantité d'eau libéré en fonction de température

➤ Selon le tableau et le graphe, nous remarquons que la quantité d'eau augmente avec le l'augmentation de température. Jusqu'à atteindre une valeur de 17ml à 134 °C.

X.1.4. Caractérisation du résol catalysée par NaOH

X.1.4.1. Analyse par spectroscopie IR

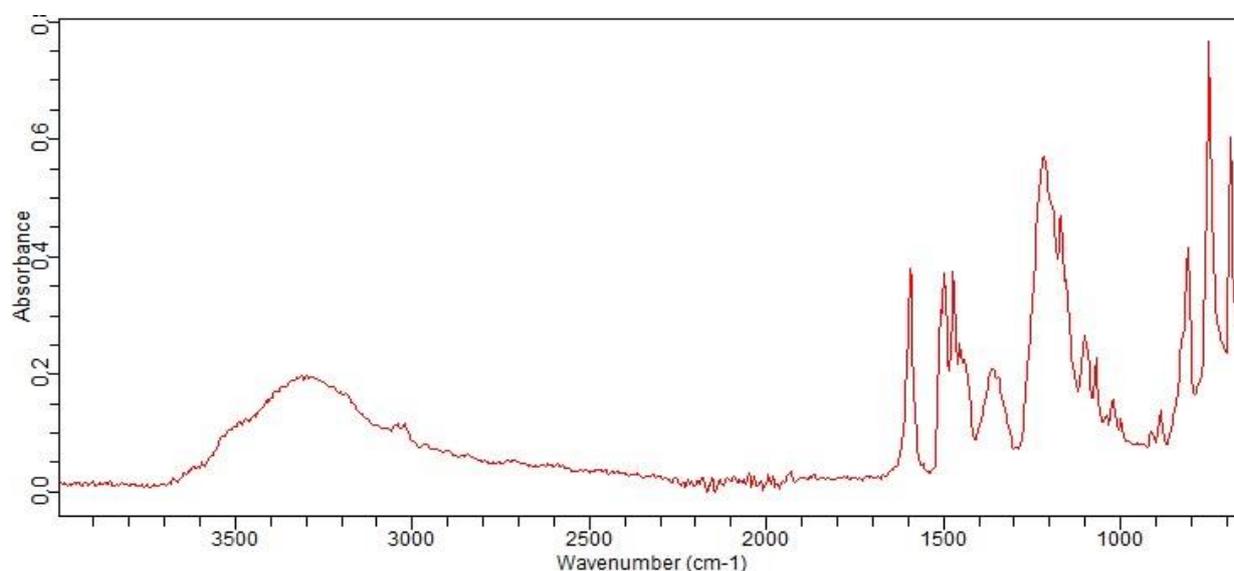


Figure 46: Analyse spectroscopique IR du Résol (en présence de NaOH)

Fréquence expérimentale en cm^{-1}	Groupement	Mode de vibration
3100-3500	O-H	Élongation (bande OH libre F)
2900-3100	C-H	Elongation (C-H aromatique)
1600	C=C	Elongation(C=C Aromatique)
1200-1450	C-H	Elongation(C-H du pont aliphatique)
1050-1150	C-O	Elongation (Bande C-O Fort)
700-900	C-H	Déformation

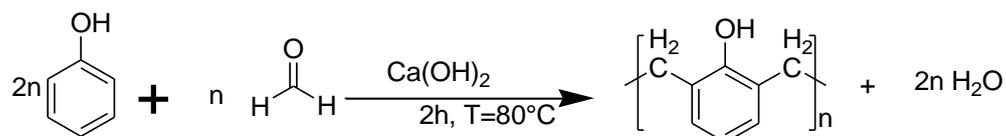
Tableau 23: Principales bandes caractéristiques

X.2. Synthèse résol en présence de $\text{Ca}(\text{OH})_2$

X.2.1. Mode opératoire

Dans le même montage, on introduit 3 mol de phénol et 2 mol de formaldéhyde avec 1 % de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ par rapport le mélange à une température de 80°C pendant 2 h (cela est réalisé après une suivie cinétique mentionné ci-dessous).

X.2.2. Schéma de la réaction



X.2.3. Etude cinétique de la synthèse

On a effectué une série d'expériences de polymérisation pour voir l'effet des différents paramètres tel que : l'effet de temps, de température, de la quantité de catalyseur et du rapport molaire du (Phénol / Formaldéhyde) sur le rendement.

X.2.3.1. Influence de rapport molaire (F/ P) sur le rendement

F\ P	0.5	1	1.1	1.5	2
Rendement%	43.63	68.70	71.32	79.41	68.30

Tableau 24: Influence de rapport molaire (F\ P) sur le rendement du résol en présence de $(\text{Ca}(\text{OH})_2)$

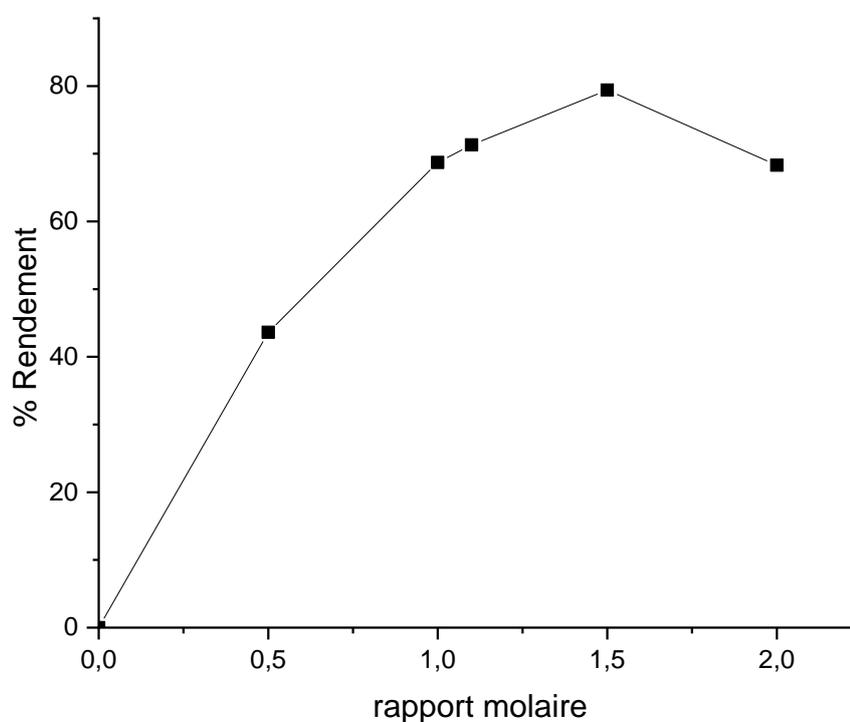


Figure 47: Evolution du rendement en fonction du rapport molaire

➤ On remarque que le rendement augmente avec l'augmentation du rapport molaire (F/P) jusqu'à atteindre une valeur de 79.41% pour un rapport de 1.5 mol au-delà de cette valeur la réaction il subit une diminution.

X.2.3. 2. Variation du rendement en fonction de la quantité de catalyseur

F\P	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
Quantité de $(Ca(OH)_2)$ (%)	02	04	06	08	10	15
Rendement (%)	61.57	70.64	69.18	68.59	79.41	69.5

Tableau 25: Evolution du rendement en fonction de la quantité de catalyseur ($Ca(OH)_2$)

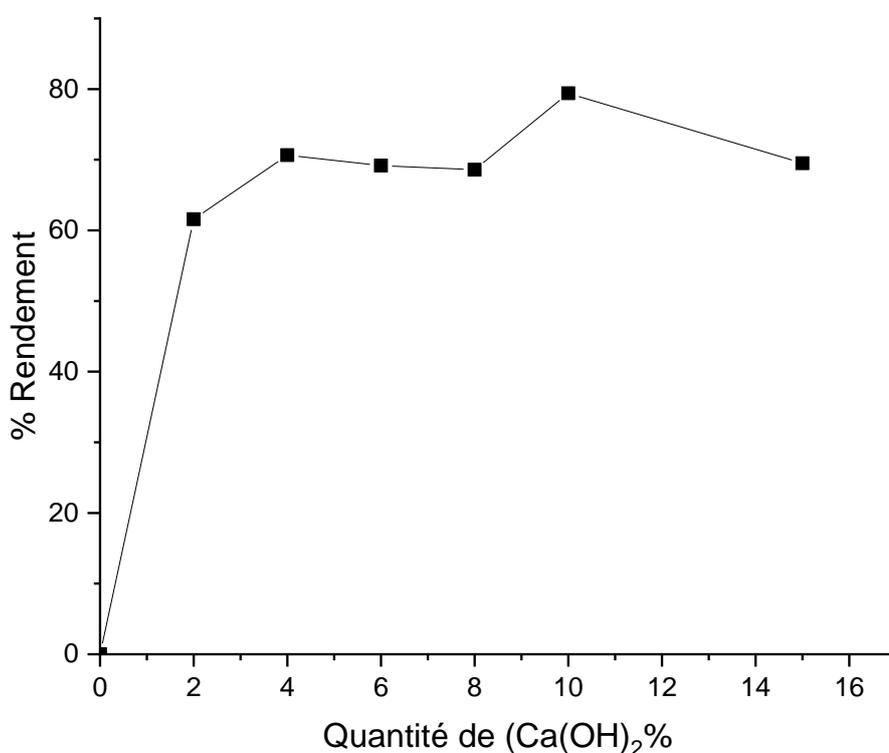


Figure 48: Evolution du rendement en fonction du quantité de $Ca(OH)_2$

➤ Nous remarquons une élévation progressive du rendement en fonction de la quantité de catalyseur jusqu'à atteindre un maximum de 79,41% pour 10% de $(Ca(OH)_2)$; une diminution a été observée au-delà de cette quantité de catalyseur .

X.2.3. 3. Variation du rendement en fonction de temps

P\F	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
Temps (min)	30	45	60	90	120	125
Rendement%	61.57	69.18	71.22	71.81	79.41	79.38

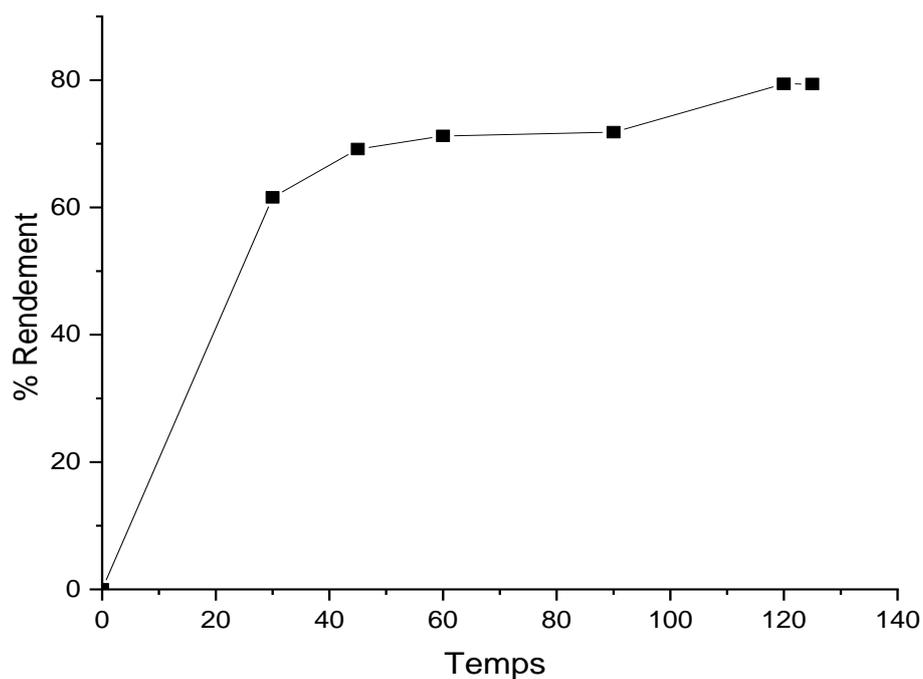
Tableau 26: Evolution du rendement en fonction du temps en présence de $(Ca(OH)_2)$ 

Figure 49: Evolution du rendement en fonction du temps

➤ Nous observons une augmentation du rendement en fonction du temps jusqu'à atteindre un maximum de 79,41% pour 120min ; au-delà de 2h une stabilisation du rendement.

X.2.3. 4. Variation du rendement en fonction de température

F \ P	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
Température(C°)	29	40	50	60	70	80	100
Rendement%	68.88	70.05	70.35	69.18	69.18	79.41	63.2

Tableau 27: Evolution du rendement en fonction de température en présence de $(Ca(OH)_2)$

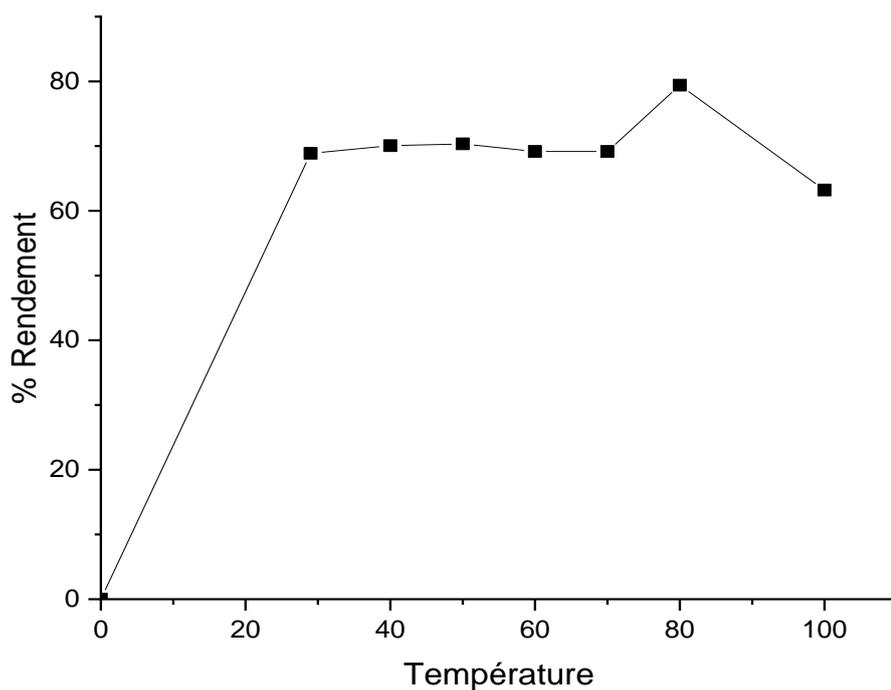


Figure 50: Evolution du rendement en fonction du température

➤ Nous remarquons une légère augmentation du rendement en fonction de température jusqu'à atteindre un maximum de 79,41% à 80°C ; une diminution a été observée au-delà de cette température .

X.2.4. Caractérisation résol en présence de $\text{Ca}(\text{OH})_2$

X.2.4.1. Analyse par spectroscopie IR

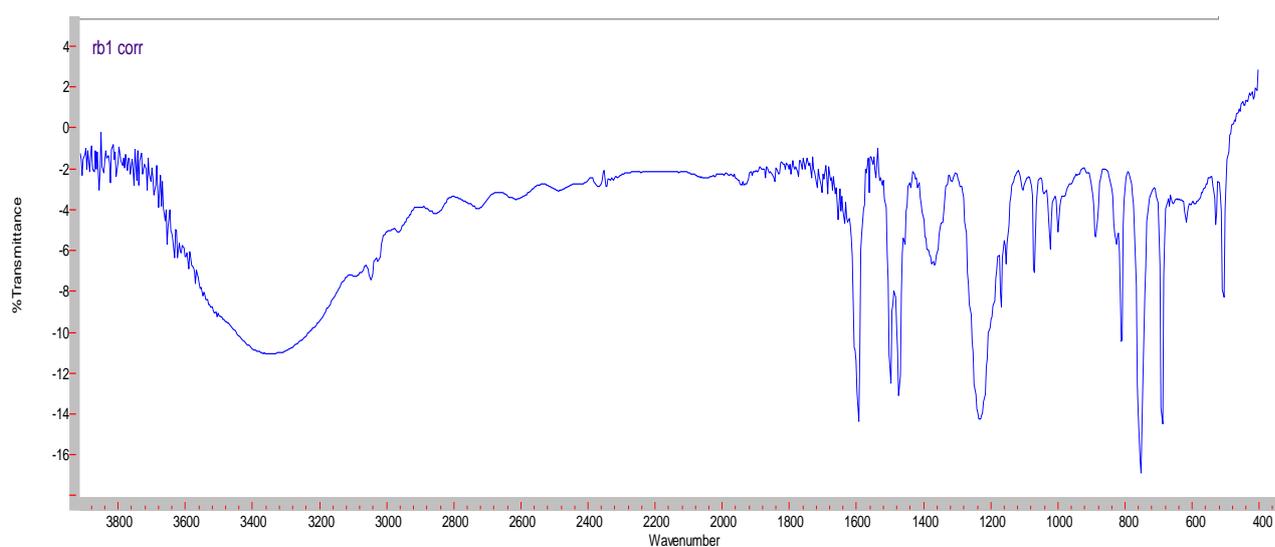


Figure 51: Analyse spectroscopique IR du Resol (en présence de $\text{Ca}(\text{OH})_2$)

Fréquence expérimentale en cm ⁻¹	Groupement	Mode de vibration
3100-3600	O-H libre	Élongation (F)
2850-3000	C-H	Elongation aromatique
1450-1600	C=C	Elongation aromatique
1300-1450	C-H	Elongation du pont aliphatique
1050-1150	C-O	Elongation (Fort)
700-850et 860-900	C-H	Déformation

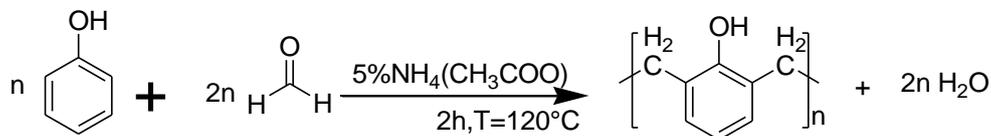
Tableau 28: les principales bandes caractéristiques de résol catalysé par Ca(OH)₂

X.3. Synthèse de résol en présence de CH₃COONH₄

X.3.1. Mode opératoire

Dans un ballon équipé d'un montage à reflux, introduisant 1 mol de phénol 2 mol de formaldéhyde et 5% de CH₃COONH₄ du mélange réactionnel et chauffé à 120° C sous agitation pendant 2 h, le rendement obtenu est de 88.51%

X.3.2. Schéma de la réaction



X.3.3. Etude cinétique de la synthèse

On a effectué une série d'expériences de polymérisation pour voir l'effet des différents paramètres tel que : l'effet de temps, de température, de la quantité de catalyseur et du rapport molaire sur le rendement

X.3.3.1. Influence du rapport molaire F \ P sur le rendement

F \ P	0.5	1	1.1	1.5	2	2.5
Rendement%	82.12	84.25	85.37	87.72	88.51	88.25

Tableau 29: Evolution du rendement en fonction rapport molaire F \ P en présence de CH₃COONH₄

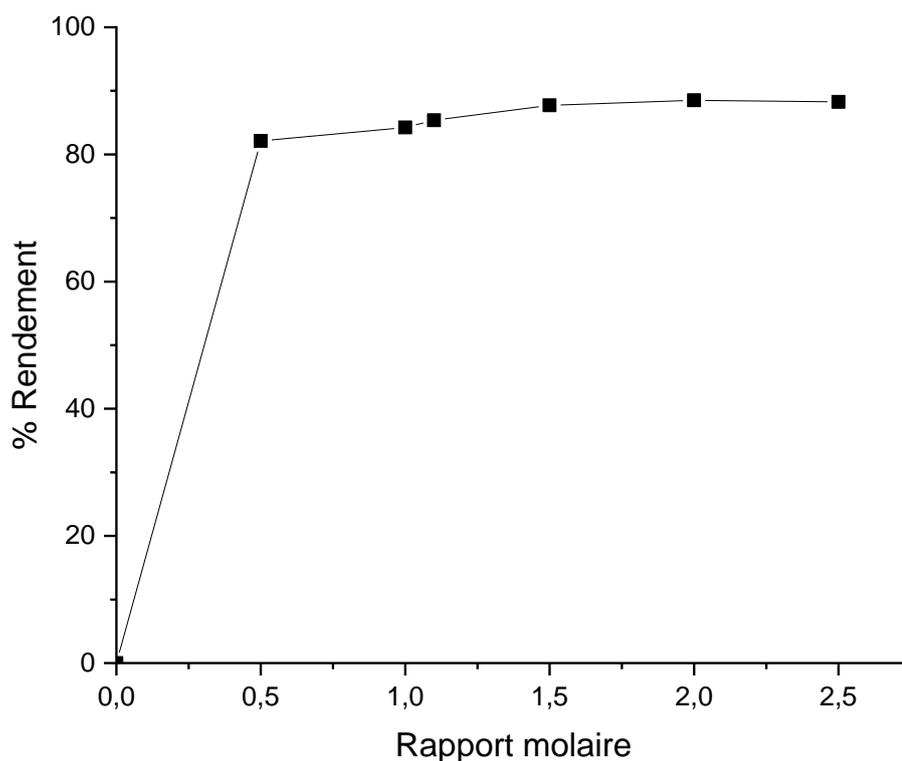


Figure 52: Evolution du rendement en fonction du rapport molaire

➤ Nous remarquons que presque une stabilité du rendement à un rapport molaire (F \ P) supérieure à 0.5 avec un taux maximum de 88,51 %.

X.3.3.2. Variation du rendement en fonction de la quantité de catalyseur $\text{CH}_3\text{COONH}_4$

F \ P	2	2	2	2	2
% du $\text{NH}_4(\text{CH}_3\text{COO})$	1	3	5	7	9
Rendement %	87.44	87.97	88.51	80	82.44

Tableau 30: Evolution du rendement en fonction de la quantité de $\text{CH}_3\text{COONH}_4$

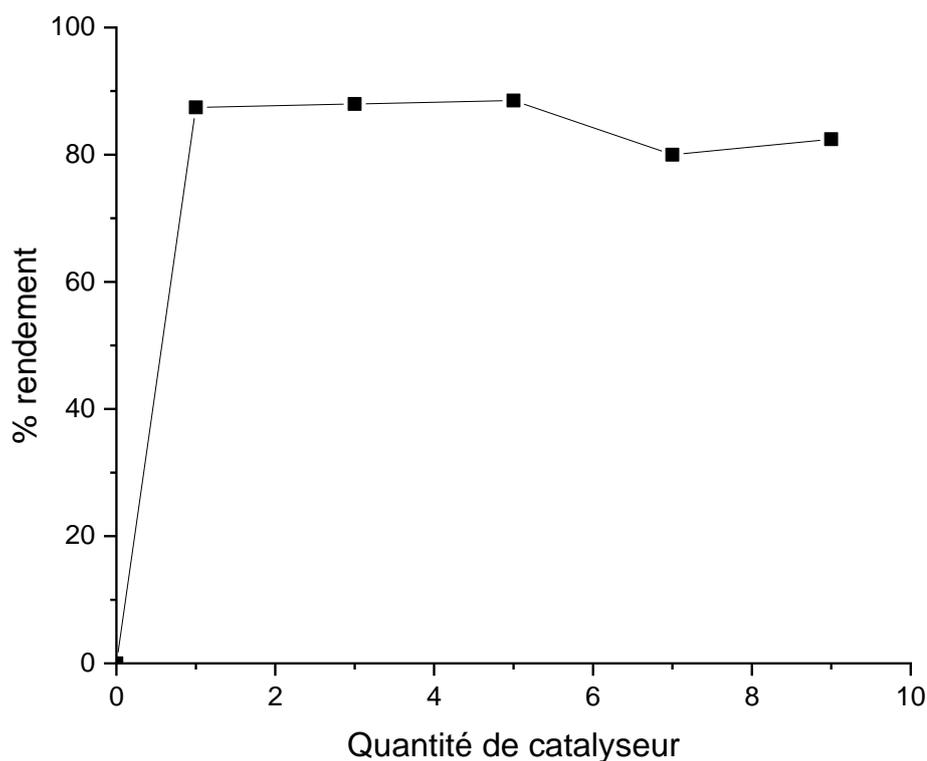


Figure 53: Evolution du rendement en fonction de la quantité de CH_3COONH_4

- Le rendement augmente en fonction de pourcentage de CH_3COONH_4 jusqu'à atteindre presque 89 % pour 5% de ce catalyseur

X.3.3.3. Variation du rendement en fonction de temps

F \ P	2	2	2	2	2	2
Temps (min)	20	30	45	60	90	120
Rendement%	48,8	92.05	91.96	90.90	89.30	88.51

Tableau 31: Evolution du rendement en fonction du temps en présence de CH_3COONH_4

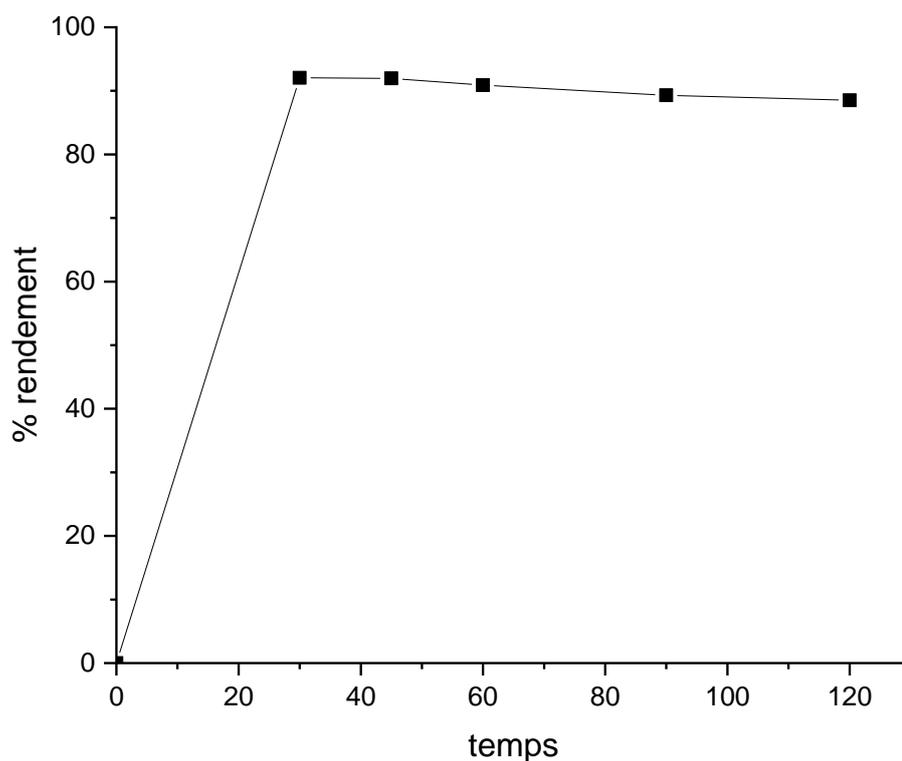


Figure 54: Evolution du rendement en fonction du temps

Au cours de la première demi-heure, le rendement a atteint un pourcentage maximal de 92,05 %, puis on remarque une diminution légère de ce dernier

X.3.3.4. Variation du rendement en fonction de température

F \ P	2	2	2	2	2	2
Température(C°)	29	50	60	80	100	120
Rendement%	65.37	90.10	92.5	88.51	89.57	98.40

Tableau 32: Evolution du rendement en fonction de la température en présence de $\text{CH}_3\text{COONH}_4$

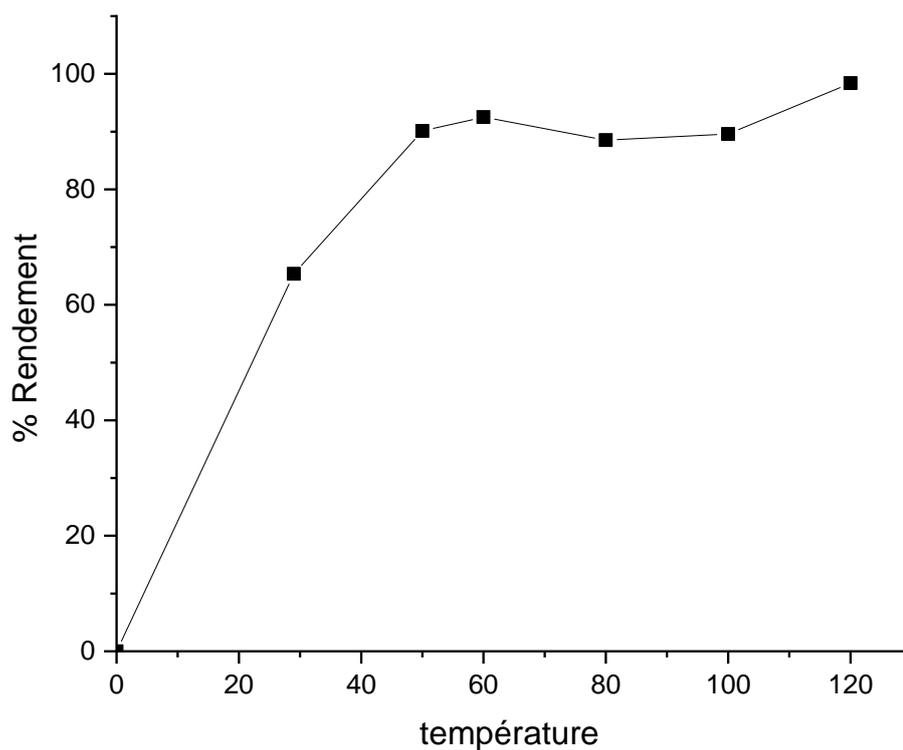


Figure 55: Evolution du rendement en fonction du température

- Cette synthèse peut effectuer à une élevée entre 50-120 °C, pour un rendement entre 88,50 à 98,4%.

X.3.4. Caractérisation résol en présence de $\text{CH}_3\text{COONH}_4$

X.3.4.1. Analyse par spectroscopie IR

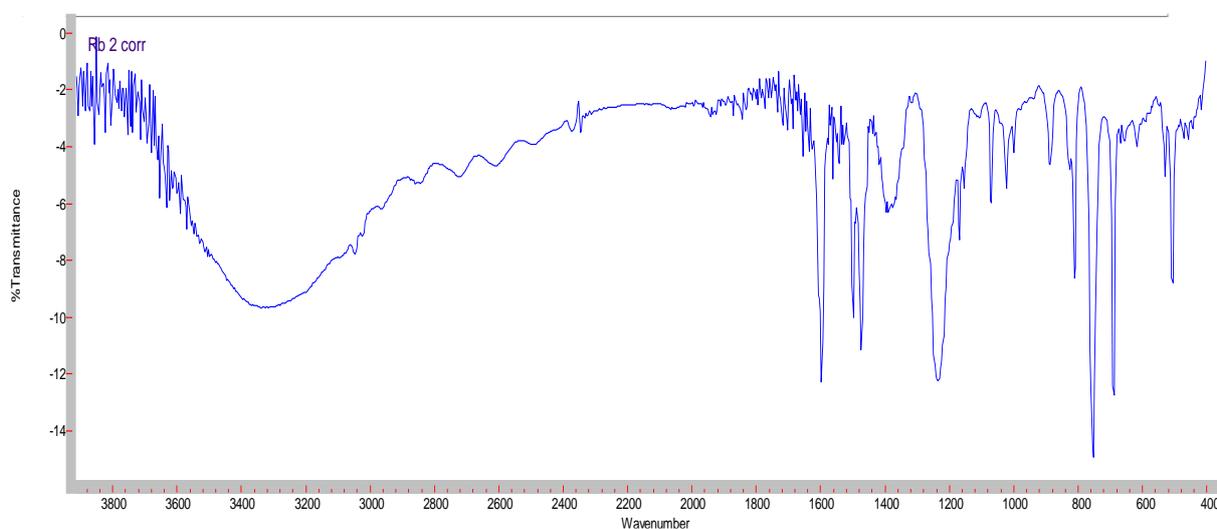


Figure 56: Analyse spectroscopique IR du Resol (en présence de $\text{CH}_3\text{COONH}_4$)

Fréquence expérimentale en cm ⁻¹	Groupement	Mode de vibration
3200-3650	O-H	Élongation (bande OH libre F)
2850-2970	C-H	Elongation(C-H aromatique)
1450-1600	C=C	Elongation(C=C Aromatique)
1250-1450	C-H	Elongation(C-H du pont aliphatique)
1050-1150	C-O	Elongation (Bande C-O Fort)
700-850et 860-900	C-H	Déformation

Tableau 33: Principales bandes caractéristiques de résol catalysé par CH₃COONH₄)

X.4. Synthèse et caractérisation du poly(phénol/formol) catalysée par la Maghnite- Cu²⁺

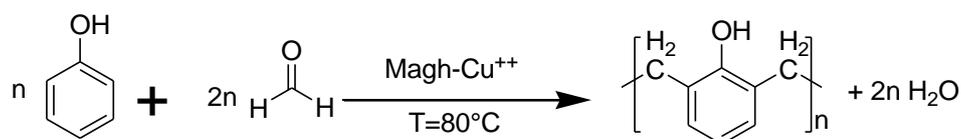
X.4.1. Mode opératoire de la synthèse du poly(phénol/formol)

Dans un montage à reflux à T =80°C, une quantité de 3% de la Maghnite-Cu²⁺ bien séché, est introduite à un mélange contenant 1 mole de phénol et 1,1 mole de formol pendant 2 h. (la maghnite est chauffée avant chaque utilisation dans l'étuve pendant 30 min).

On obtient comme résultat un polymère visqueux, le ballon est ensuite retiré afin de séparer la Maghnite du polymère,

Nous avons effectué une série d'expériences des tests de solubilité mentionné dans le tableau 31. Le Rendement obtenu est de 68,05%

X.4.2. Schéma de synthèse



Solvant	Benzène	C ₂ H ₅ OH	CH ₃ OH	DMF	CCl ₄	Acétone	Chloroforme	H ₂ O
Solubilité	-	+	+	+	-	+	-	-

Tableau 34: Test de solubilité du polystyrène en présence de la magh-Cu²⁺

X.4.3. Caractérisation du poly(phénol/formol) catalysée par la Magh-Cu²⁺

X.4.3.1. Analyse par spectroscopie IR

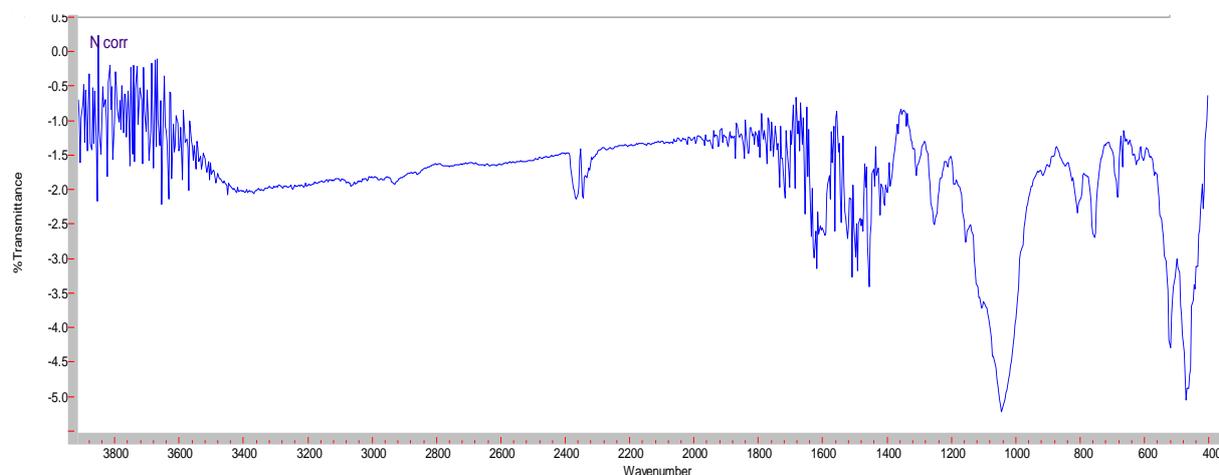


Figure 57: Analyse spectroscopique IR du Résol (en présence de Magh-Cu²⁺)

Fréquence expérimentale en cm-1	Groupement	Mode de vibration
3000-3500	O-H libre	Élongation (F)
2850-3000	C-H	Elongation (aromatique)
1450-1600	C=C	Elongation (aromatique)
1300-1450	C-H du pont	Elongation (aliphatique)
1050-1150	C-O	Elongation (Fort)
500-800	C-H	Déformation

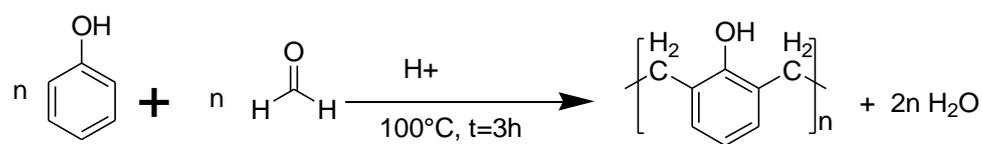
Tableau 35: Principales bandes caractéristiques de résol catalysé par Cu²⁺

XI. Synthèse du poly(phénol/formol) en présence de catalyseur homogène (Acide oxalique)

XI.1. Mode opératoire de la synthèse

A un mélange d'1 mole de phénol et 0.9 mole de formaldéhyde, on ajoute une quantité de 1.2g de l'acide oxalique avec l'utilisation du montage mentionné dans la figure ci-dessus. On laisse la réaction sous agitation pendant 3h à une température de 100°C. Après une formation de deux phases et élimination de l'excès d'eau un mélange visqueux incolore sera obtenu avec un rendement 81,25%.

XI.2. Schéma de réaction



XI.3. Caractérisation du poly(phénol/formol) en présence d'Acide oxalique

XI.3.1. Analyse Spectroscopie IR

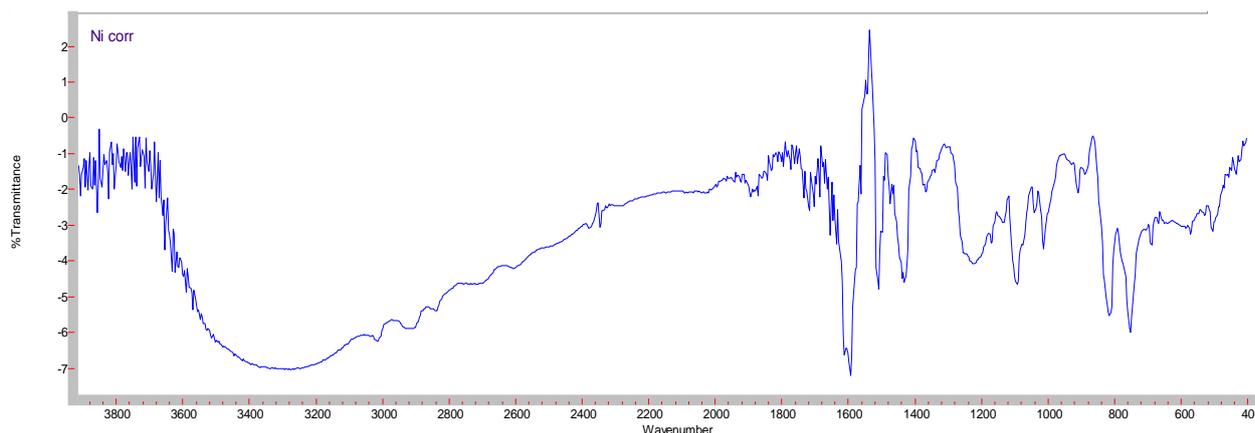


Figure 58: Analyse spectroscopie IR du Resol (en présence d'Acide oxalique)

Fréquence expérimentale en cm ⁻¹	Groupement	Mode de vibration
3100-3500	O-H libre	Élongation (bande OH F)
2900-3100	C-H	Elongation (aromatique)
1600	C=C	Elongation (aromatique)
1200-1450	C-H pont	Elongation (aliphatique)
1050-1150	C-O	Elongation (faible)
700-900	C-H	Déformation

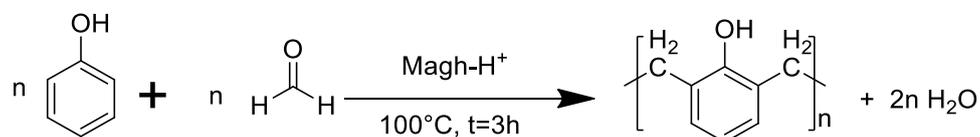
Tableau 36: Principales bandes caractéristique Novolaque

XII. Synthèse du poly(phénol/formol) en présence d'un catalyseur hétérogène (Maghnite-H⁺)

XII.1. Mode opératoire de la synthèse

On garde les mêmes conditions opératoires citées déjà avant, cette fois on utilise un catalyseur hétérogène (3% de Maghnite-H⁺) au lieu d'un catalyseur homogène (acide oxalique), la purification est réalisée par l'utilisation de chloroforme comme solvant et l'eau distillée comme non-solvant, après une étude de test de solubilité qui est mentionnée au tableau ci-dessous, on a choisi ce solvant. Le rendement est de 67,34%

XII.2. Schéma de la synthèse



Solvant	Benzène	C ₂ H ₅ OH	CH ₃ OH	DMF	CCl ₄	Acétone	Chloroforme	H ₂ O
Solubilité	-	+	+	+	-	+	+	-

Tableau 37: Test de solubilité du poly(phénol/formol)

XII.3. Caractérisation du poly(phénol/formol) en présence de la maghnite- H⁺

XII.3.1. Analyse Spectroscopie IR

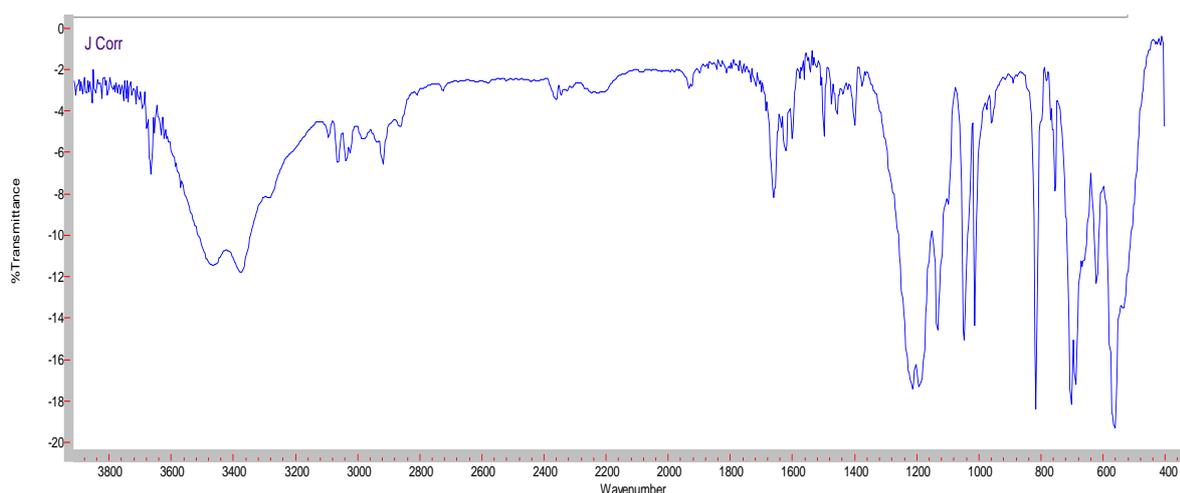
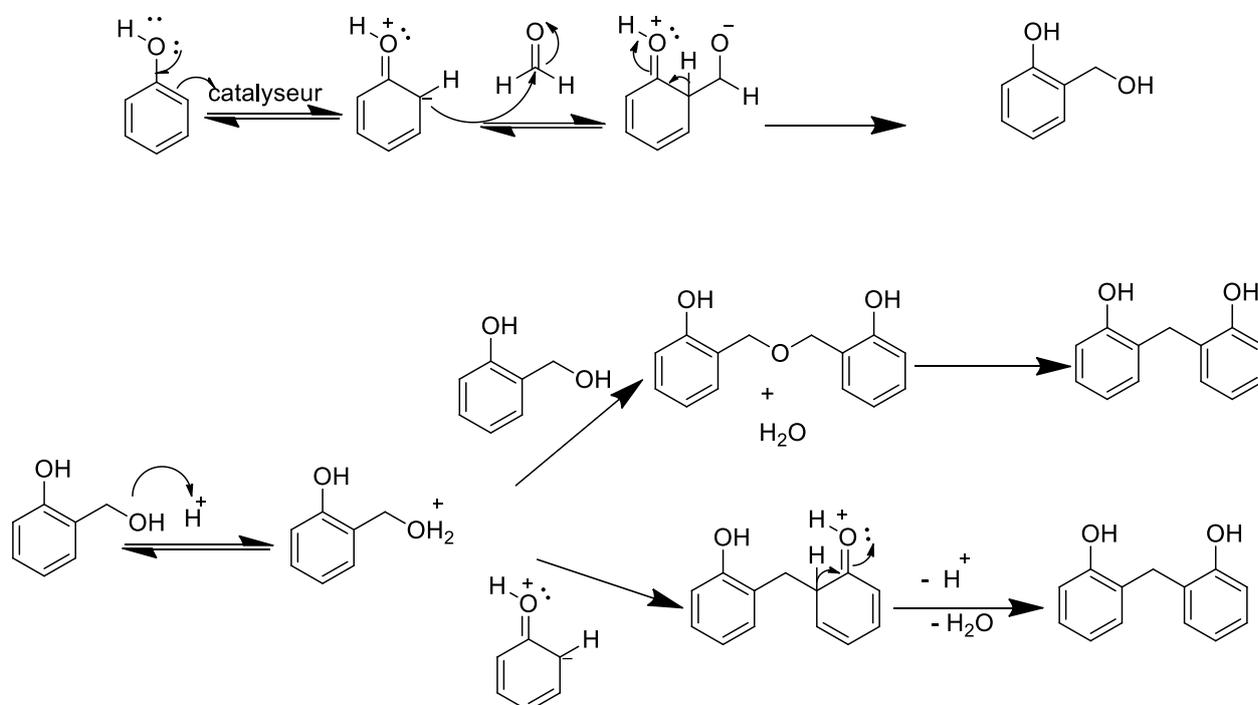


Figure 59: Analyse spectroscopie IR du Novolaque (en présence de maghnite- H⁺)

Fréquence expérimentale en cm^{-1}	Groupement	Mode de vibration
3430-3305.8	O-H libre	Élongation (F)
2900-3100	C-H	Elongation (aromatique)
1600	C=C	Elongation (aromatique)
1200-1450	C-H du pont	Elongation (aliphatique)
1050-1150	C-O	Elongation (faible)
600-700-800	C-H	Elongation

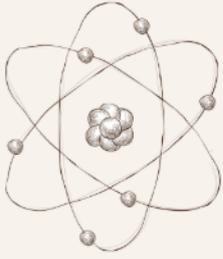
Tableau 38: Principales bandes caractéristiques de novolaque en présence de H^+

XX. Mécanisme globale :

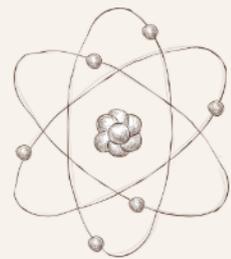


Références bibliographiques

- [1]. Francis Rouessac., « Analyse chimique (Méthodes et techniques instrumentales modernes) 5^e édition DUNOD, PARIS (2000), p165-191.
- [2]. Francis Rouessac., « Analyse chimique (Méthodes et techniques instrumentales modernes) 5^e édition DUNOD, PARIS (2000), p258-293.
- [3]. G Champetier et L Monnerie, “Introduction à la chimie macromoléculaire”., Masson, Paris, 1969.
- [4]. G. J. M. Rytwo, Clay minerals as an ancient nanotechnology: Historical uses of clay organic interactions, and future possible perspectives. *Macla*, 9, 15, 17, (2008).
- [5]. A. A. Damour, D. Salvétat, *J. Phys. Chem.*, 21, p. 378, (1847).
- [6]. Bentonite, Up ton, Wyoming (U. S. A), Analytical Data, Clay. Min., Report N°7, Amer. Petro. Int, Project 49, (1950)
- [7]. M. Belbachir, A. Bensaoula ; US Patent. 7, 094, 823, (2003)
- [8]. M. Belbachir, A. Bensaoula ; U.S. Patent N° 0069446 A1 (2006)
- [9]. M. C. Baghdadli, R. Meghabar and M. Belbachir, *Asian Journal of Chemistry*; Vol. 28, No. 6, 1197-1204, (2016)
- [10]. N. Bensaada, M. Ayat, R. Meghabar and M. Belbachir, *Current Chemistry Letters* 4 55-60, (2015).
- [11]. Ayat M, Harrane A, Belbachir M Maghnite-H⁺, a solid catalyst for the cationic polymerization of a-methylstyrene. *J Appl Polym Sci* 109:1476-1479, (2008).



Conclusion



Dans le but d'élaborer des nouveaux polymères possédant des propriétés bien déterminées nous avons préparé le polystyrène et les résines phénoliques (le novolac et le résol).

La polymérisation cationique du styrène en présence de Maghnite comme catalyseur représente une méthode prometteuse et durable pour la production de polystyrène. Elle offre des avantages sur le plan environnemental qu'industriel, tout en permettant un contrôle précis des propriétés du polymère. Le polystyrène synthétisé via cette méthode cationique présente des propriétés adaptées à diverses applications industrielles, telles que la fabrication de matériaux d'emballage, de produits électroniques, ou même dans le domaine médical.

Notre travail s'articule en deux parties :

- La première partie résume la synthèse de polystyrène par réaction de polymérisation cationique en présence de deux catalyseurs :

1- Homogène c'est le cas de H_2O_2 à une température de 80 à 85°C, R=74%

2- Hétérogène la Magh- Zn^{+2} et la Magh- Cu^{+2} à une de température 0 °C avec un rendement de 52% et 28,5% successivement.

La synthèse de novolac et résol en présence de Maghnite comme catalyseur par polymérisation cationique est une approche innovante et prometteuse pour la fabrication de résines phénoliques. Ces résines sont largement utilisées dans diverses applications industrielles, en particulier dans la fabrication de matériaux composites, d'adhésifs et de revêtements. L'utilisation du Maghnite comme catalyseur présente plusieurs avantages et ouvre des perspectives intéressantes pour la production de ces résines.

- La deuxième partie représente la synthèse des résines phénoliques à partir de phénol et formaldéhyde en présence de deux catalyseurs acides ($HOOC-COOH$, Magh- H^+), avec un rendement de (81,25%, 67,34%) successivement et catalyseur basique ($NaOH$, CH_3COONH_4 , $Ca(OH)_2$ et des catalyseurs basique écologique et Magh- Cu^{+2} avec un rendement de (78 %, 91% , 79,41%, 68,03%) Successivement

La synthèse de polystyrène et des résines phénoliques a été réalisé après une étude cinétique dans des conditions (température, temps, rapport molaire, quantité de

catalyseur) bien déterminées avec différents rendements, la structure des polymères résultants confirmés par l'analyse spectroscopie IR.

Cette approche ouvre des perspectives intéressantes pour le développement de nouveaux matériaux polymères plus écologiques et performants, avec un potentiel d'application dans divers secteurs, telles que la fabrication de matériaux d'emballage, de produits électroniques, ou même dans le domaine médical.

En conclusion, la synthèse du polystyrène et des résines phénoliques (Novolaque et Resol) en présence de catalyseur hétérogène représente une avenue prometteuse pour améliorer la production de ces polymères, tant sur le plan de l'efficacité que sur celui de la durabilité. Les perspectives futures se concentreront sur l'amélioration des catalyseurs, la réduction de l'impact environnemental et l'expansion de ces méthodes à une production industrielle plus verte et plus durable.

Résumé

Notre objectif principal est la préparation des catalyseurs écologique Maghnite- H^+ , Maghnite- Cu^{++} et Maghnite- Zn^{++} sont des catalyseurs argileux activé successivement par les solutions de l'acide sulfurique (0.25M) de $CuCl_2$ (1M), et $ZnCl_2$ (1M) ; qui sont obtenus par l'échange cationique de la Maghnite- H^+ .

Les monomères choisis sont : le styrène pour obtenir le polystyrène (PS) ; ainsi que le phénol et le formol afin d'obtenir les résines phénolique (Novolaque et Resol) qui seront utilisé dans l'industrie.

La synthèse de ces polymères se fait par la réaction de polymérisation cationique en chaîne du styrène en présence de la Maghnite- H^+ et la réaction de polycondensation entre le phénol et le formol en présence des catalyseurs homogène tel que : H_2O , HCl , $NaOH$, CH_3COONH_4 , $HOOC-COOH$, et hétérogène comme la Maghnite- H^+ , la Maghnite- Cu^{++} et la Maghnite- Zn^{++} . Ensuite nous avons réalisé une étude cinétique pour optimiser la variation des différents paramètres (température, catalyseur et le rapport molaire).

L'analyse par spectroscopie IR permet d'identifier la structure de ces polymères résultants

Mots clés : Maghnite- H^+ , Maghnite- Cu^{++} , Maghnite- Zn^{++} , polymérisation cationique, polycondensation.

Abstract

Our main objective is the preparation of ecological catalysts Maghnite- H^+ , Maghnite- Cu^{++} and Maghnite- Zn^{++} are clay catalysts activated successively by solutions of sulfuric acid (0.25M) of $CuCl_2$ (1M), and $ZnCl_2$ (1M); which are obtained by the cation exchange of Maghnite- H^+ .

The monomers chosen are: styrene to obtain polystyrene (PS); as well as phenol and formaldehyde to obtain phenolic resins (Novolac and Resol) which will be used in industry.

The synthesis of these polymers is done by the cationic chain polymerization reaction of styrene in the presence of Maghnite- H^+ and the polycondensation reaction between phenol and formaldehyde in the presence of homogeneous catalysts such as: H_2O , HCl , $NaOH$, CH_3COONH_4 , $HOOC-COOH$, and heterogeneous such as Maghnite- H^+ , Maghnite- Cu^{++} and Maghnite- Zn^{++} . Then we carried out a kinetic study to optimize the variation of the different parameters (temperature, catalyst and molar ratio).

The IR spectroscopic analysis allows to identify the structure of these resulting polymers

Keywords: Maghnite- H^+ , Maghnite- Cu^{++} , Maghnite- Zn^{++} , cationic polymerization, polycondensation.

ملخص

هدفنا الرئيسي هو تحضير المحفزات البيئية ماغنيت H^+ ، ماغنيت Cu^{++} وماغنيت Zn^{++} هي محفزات طينية تم تنشيطها بالتتابع بواسطة محاليل حمض الكبريتيك (0.25M) و $ZnCl_2$ (1M) و $CuCl_2$ (1M) ؛ التي تم الحصول عليها عن طريق التبادل الكاتيوني لماغنيت H^+ . المونومرات المختارة هي: الستيرين للحصول على البوليستيرين (PS) ؛ وكذلك الفينول والفورمال للحصول على الراتنجات الفينولية (نوفولاك ورزول) التي ستستخدم في الصناعة.

يتم تخليق هذه البوليمرات من خلال تفاعل البلمرة الكاتيونية المتسلسلة للستايرين في وجود المغنيت H^+ وتفاعل البلمرة التكتيفية بين الفينول والفورمال في وجود المحفزات المتجانسة مثل H_2O ، HCl ، $NaOH$ ، CH_3COONH_4 ، $HOOC-COOH$ ، وغير المتجانسة مثل المغنيت H^+ ، المغنيت Cu^{++} والمغنيت Zn^{++} . ثم أجرينا دراسة حركية لتحسين تباين المعلمات المختلفة (درجة الحرارة، المحفز والنسبة المولية).

التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء يسمح بتحديد هيكل هذه البوليمرات الناتجة.

الكلمات المفتاحية: مغنيت H^+ ، مغنيت Cu^{++} ، مغنيت Zn^{++} ، البلمرة الكاتيونية، البلمرة التكتيفية.