

## **Chapitre III : Etude expérimentale :**

### **Introduction :**

Le but de notre travail est de préparer deux polyesters à partir de la réaction de l'éthylène glycol avec l'acide adipique et l'acide succinique, afin d'évaluer l'acide le plus réactif et modéliser la réaction.

#### **III.1 les produits utilisés pour la polymérisation :**

**Acide adipique** : est un diacide carboxylique formule  $\text{CO}_2\text{H}(\text{CH}_2)_4\text{CO}_2\text{H}$ , il se présente sous forme d'un solide cristallisé blanc. Il possède un groupe acide à ses 2 extrémités, avec possibilité de développer des chaînes à chacune de ses extrémités. Par estérification avec un alcool double, tel l'éthylène glycol, il formera un polyester.

**Acide succinique** : est un diacide carboxylique aliphatique, dénommé également acide butane-1,4-dioïque et de formule semi-développée  $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$ . Il est présent dans tous les organismes vivants et intervient dans le métabolisme cellulaire.

**Ethylène glycol** : ou glycol ou encore éthane-1,2-diol est le plus simple composé chimique de la famille des glycols. Sa formule semi-développée est  $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$  et sa formule brute  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$  (c'est le plus simple des diols). À température ambiante, c'est un liquide visqueux incolore et sans odeur. L'éthylène glycol est toxique et son ingestion nécessite des soins médicaux urgents.

**Acide Para toluène sulfonique** : L'acide paratoluènesulfonique, ou APTS est un acide sulfonique, utilisé dans des synthèses organiques. Il est fréquemment utilisé en tant que catalyseur de la réaction d'estérification

**KOH** : L'hydroxyde de potassium, dénommé de façon usuelle la potasse caustique au laboratoire, est un corps composé minéral de formule brute KOH..

**Éthanol** : L'éthanol, ou alcool éthylique (ou plus simplement alcool), est un alcool de formule semi-développée  $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{OH}$ . C'est un liquide incolore, volatil, inflammable et miscible à l'eau en toutes proportions.

**Dichlorométhane** : Le dichlorométhane ou chlorure de méthylène, est un composé chimique se présentant à température ambiante comme un liquide incolore et volatil émettant une odeur douceâtre relativement forte pouvant mettre certaines personnes mal à l'aise.

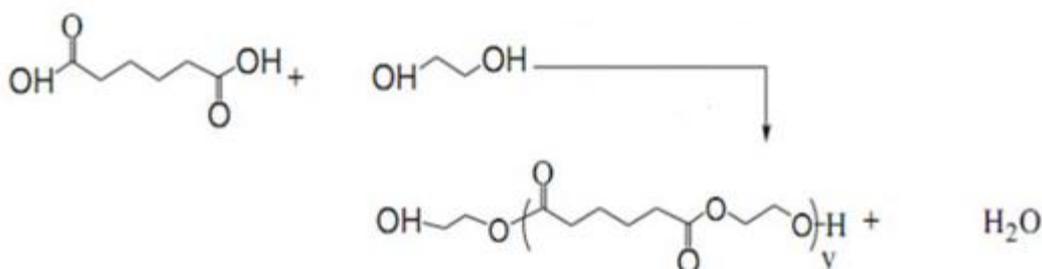
### III.2 le matériel et montage de polymérisation :

- un agitateur magnétique
- un ballon bricole de font plat de 150 ml
- un condenser a reflux pour minimiser la perte de vapeur
- un Baro magnétique
- burette graduée pour dosage
- pipette pasteur

### III.3 mode opératoire

- Synthèses des polyesters

#### Synthés de polyéthylène adipate (PEA) :



- Synthèses de polyéthylène succinate (PES) :

Dans un ballon tricol:

On prend 0.05 mol d'acide Adipique (7.3g) et on ajoute de 0.05 mol d'Ethylène glycol (3.2g) il faut que le mélange soit équimolaire.

L'Acide Adipique en préchauffé avant l'ajout de l'Ethylène après le mélange est porté a reflux pour minimisée la perte des vapeurs d'Ethylène, sons agitation et le bain huile chouffe jusqu'a 160C.

- **Modélisation de la réaction**

Des prélèvements ont été effectués durant la réaction au bue de 30 min ,1h ,1h 30,2h 30

Les prélèvement (1g) ont été dissous dans mélange 10/10 ml de (Ethanol/dichloromethane) jusqu'a solubilité total ajoute 3 gouttes de indicateur colore (phénolphtaline) pour doser les fonction acide carboxylique par une solution de potasse alcoolique KOH 0.1N le point équivalence obtenu d'une coloration rose persistance de même de 2eme polyester Acide succinique 0.066 mol équivalent de 7.8 g ,et de 0.066 mol de l'Ethylène glycol(4.04 g),est préparer sous les même conditions opératoire

De même façon fait du prélèvement d'échantillon de polymère dans les même temps que le premier polyester.

- **Résultats :**

Les calcule de masses molaires ont été fais à partir des équations suivants :

$$Ia = \frac{56.1 * V * N}{w} \quad (1)$$

$$Mn = \frac{56000}{Ia(d'Acide)} \quad (2)$$

Avec :

Ia : indice d'acide

V: volume de KOH

N: Normalité.

W: le poids d'Echantillon

L'ensemble des résultats sont dans le tableau suivant :

temp pols		30min	1h	1h 30	2h	2h 30	3h
		PES	V <sub>KOH</sub> (ml)	102	99	90	85
Mn (g/mol)	97		102	111	120	121	121
PEA	V <sub>KOH</sub> (ml)	56	52	59	57	51	50
	Mn (g/mol)	102	200	170	180	200	200

**Tableau 1** : résultat de calcul de masse molaire

PEA : Poly Ethylène Adipate.

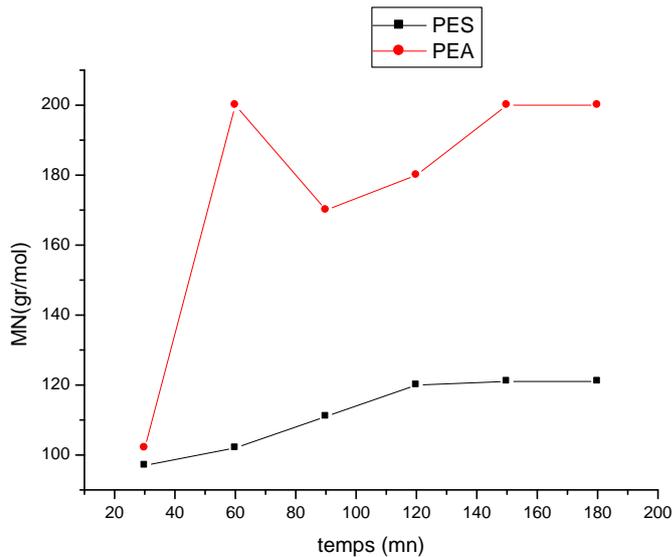
PES: Poly Ethylène Succinate.

- **Interprétation des résultats :**

**Etude comparative :**

On remarque d'après le tableau que les masses mères sont très faibles, ceci est dû aux conditions opératoires utilisées.

L'atmosphère inerte est très importante pour chaque synthèse de polymère



**figure III-1** : étude comparative des masses molaires entre LE PES et PEA

La modélisation des réactions montre que l'acide adipique est le plus réactif que l'acide succinique en comparant les masses obtenues.

On remarque que au bout de 2h de réaction, les masses stagnent ceci est du peut être a des réactions secondaires ou la formation de macrocycles puisque il s'agit d'une polyestérification, une élévation de température peut remédier à ce problème. la même réaction a été étudié, mais la seule différence au point de vue expérimentale c'est la présence du catalyseur le para toluène sulfonique acide, la réaction de polyestérification a été étudié au delà de 3h, ou les masses molaires étaient importante de 1000gr/mol jusqu' a 2500gr/mol au bout de 6h de réaction. le contrôle de masse se fait mieux, si on utilise un catalyseur, et laisser un temps de réaction plus long.

### Caractérisations du polyester PEA :

#### III.4 technique d'analyse

##### III.4.1 Spectroscopie infrarouge (IR-FT) :

### Chapitre III : étude expérimentale, résultats et discussions

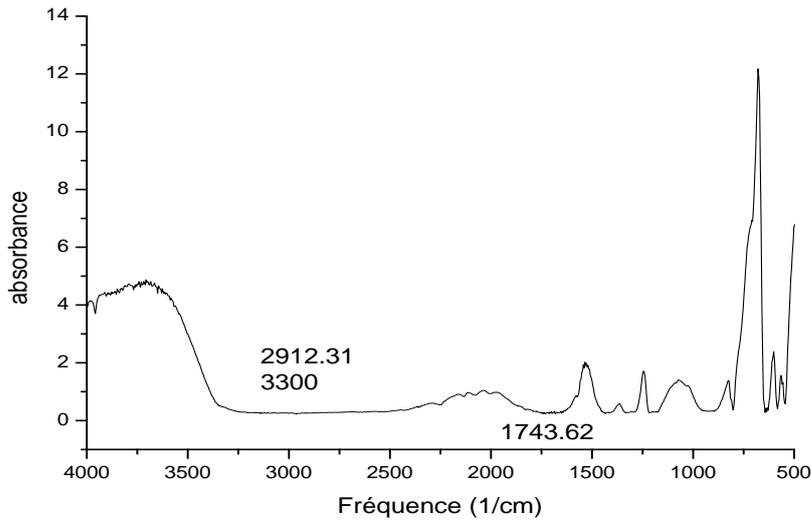
La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier ou spectroscopie IRTF : est une technique utilisée pour obtenir le spectre d'absorption, d'émission, la photoconductivité ou la diffusion Raman dans l'infrarouge d'un échantillon solide, liquide ou gazeux.

Un spectromètre FTIR permet de collecter simultanément les données spectrales sur un spectre large. Ceci lui confère un avantage significatif sur les spectromètres à dispersion qui ne peuvent mesurer l'intensité que dans une gamme réduite de longueurs d'onde à un instant donné.

Le terme « spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier » vient du fait qu'il est nécessaire de passer par une transformation de Fourier pour convertir les données brutes en réel résultat spectral. Pour d'autres usages de ce genre de technique, voir spectroscopie par transformée de Fourier.

Les molécules peuvent être assimilées à un ensemble de masses -les atomes reliées par des ressorts de raideur variable : les liaisons en apportant de l'énergie, le système liaison – atomes peut vibrer. A chaque type de liaison correspond une fréquence de vibration qui lui a propre. Chaque groupe d'atomes peut ainsi entrer en vibration, dites d'élongation ou de valence (le ressort est comprime/étiré), mais peut subir aussi des déformations (modifications des angles liaisons).ces nombreuses possibilités font que les spectres IR possèdent de nombreuses bandes d'absorptions, d'autant plus marquées que la liaison est polarisée, dont une empreinte correspondant aux liaison C-C, C-H que l'on retrouve dans les spectres de la plupart des molécules étudiées et qui est donc difficilement exploitable.

Analyse spectroscopie infra rouge du PEA :



**Figure III-2** spectre infra rouge du PEA

L'analyse spectroscopique du spectre montre la présence d'une bande caractéristique d'élongation de la fonction OH au alentours de 3300, une bande très large qui montre que l'échantillon est humide, on note la présence des CH et CH<sub>2</sub> à 2912,31 Cm<sup>-1</sup>, une bande d'élongation de la fonction C=O est observée a 1743cm<sup>-1</sup>.

#### III.4.2 La diffraction des rayons X

Ils ont été découverts par Röntgen en 1895 et leur nature ondulatoire a été mise en évidence en 1913 avec la réalisation des premières expériences de diffraction suggérées par Von Laue. Ultérieurement, Barkla a montré le caractère transversal de ces ondes établissant ainsi qu'il s'agissait d'ondes électromagnétiques.

Le domaine de longueur d'onde des rayons X va de 0,1 Å (limite des rayons g) à 100 Å (limite de l'ultraviolet lointain) ; en termes d'énergie ceci correspond à la gamme 0,1 – 100 keV. L'énergie (eV) d'un photon X de longueur d'onde  $\lambda$  (Å) vaut :

$$E = \frac{1240}{\lambda}$$

Avec :

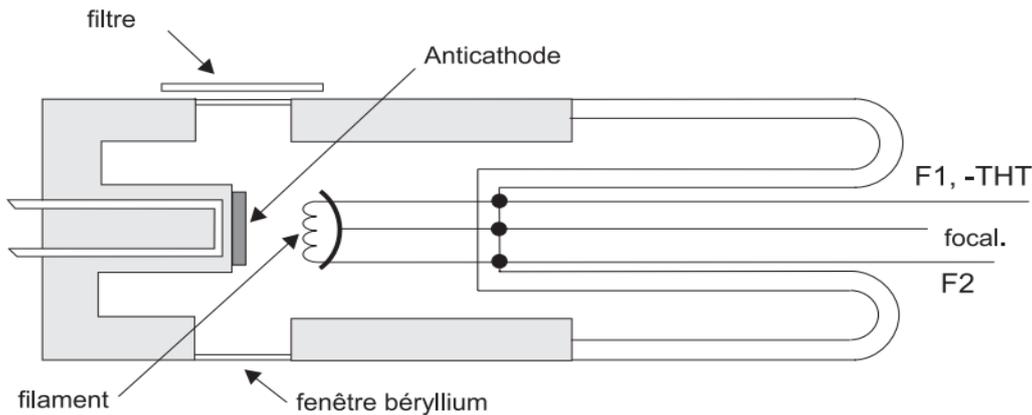
$E$  : l'énergie de photon X (eV)

$\lambda$  : la longueur d'onde (Å)

En radiocristallographie on utilise des rayons X dont la longueur d'onde est comprise entre 0,5 et 2,5 Å.

- **Principe de production des rayons X**

Les rayons X sont produits lors de l'impact d'électrons, accélérés par un champ électrique, sur une cible (anode) mais que l'on appelle, pour des raisons historiques l'anticathode (Fig. V-14).



**Figure III-3:** Anticathode.

Les longueurs d'onde caractéristiques des principales anticathodes utilisées en radiocristallographie sont indiquées dans le tableau V-3 (La valeur retenue en métrologie pour la radiation  $\lambda K_{\alpha 1} \text{Cu}$  est 1,540597415 Å).

Anticathode		Longueurs d'onde (Å)	
Nature	Z	$K_{\alpha 2} - K_{\alpha 1}$	$K_{\beta}$
Chrome	24	2, 2935 – 2, 2896	2,0848
Fer	26	1, 9399 – 1, 9360	1,7565
Cobalt	27	1, 7928 – 1, 7889	1,6208
Nickel	28	1, 6616 – 1, 6578	1,5001
Cuivre	29	1, 5443 – 1, 5406	1,3922
Molybdène	42	0, 7135 – 0, 7093	0,6323
Tungstène	74	0, 2138 – 0, 2090	0,1844

**Tableau 2:** Les longueurs d'ondes des anticathodes.

- **Méthodes de diffraction sur poudres**

Les méthodes de diffraction sur poudres sont aujourd'hui quotidiennement utilisées pour étudier les matériaux cristallisés. Ces méthodes permettent notamment de caractériser le matériau étudié, tant d'un point de vue qualitatif que d'un point de vue quantitatif sans nécessiter la synthèse de monocristaux.

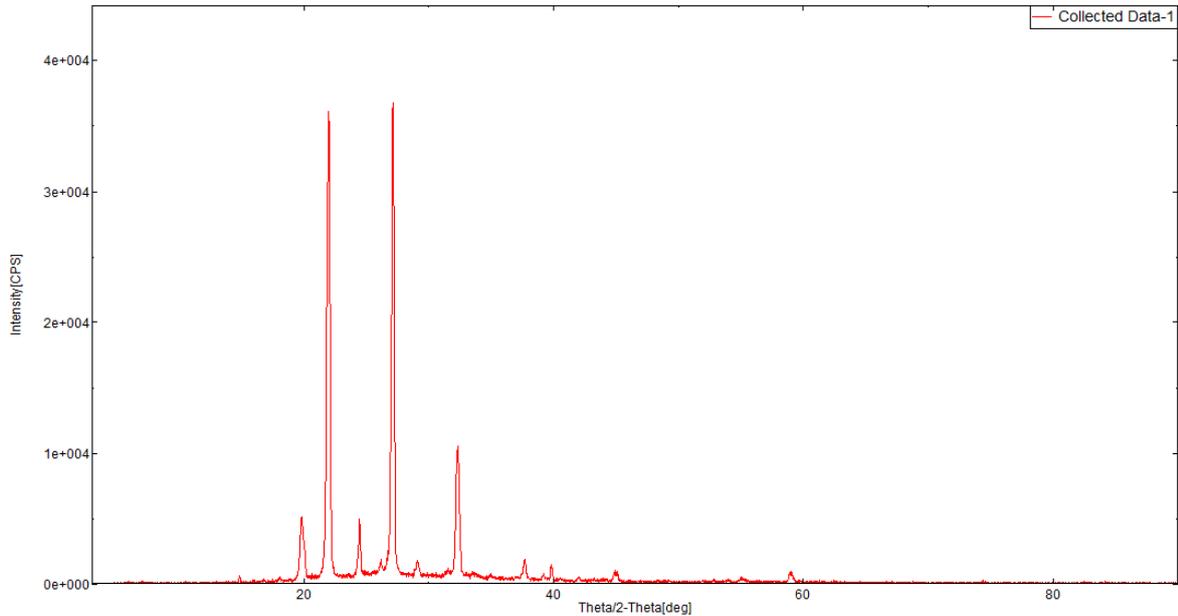
Du point de vue qualitatif, les techniques de diffraction par des matériaux pulvérulents permettent :

- ❖ de déterminer la composition chimique de la poudre en comparant le spectre obtenu avec ceux contenus dans une base de données.
- ❖ de déceler la présence d'impuretés.
- ❖ de tester la cristallinité du matériau.

Du point de vue quantitatif, ces méthodes permettent d'étudier :

- ❖ les paramètres cristallins  $a$ ,  $b$ ,  $c$  et  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ .
- ❖ dans les cas simples les positions atomiques et le groupe d'espace.
- ❖ des mélanges de poudres, des solutions solides.
- ❖ la présence d'un éventuel désordre structural.
- ❖ l'évolution en température des paramètres de l'échantillon.

Caractérisation duPEA par DRX



**FIGURE III-4** : spectre DRX de polyéthylène adipate.

Les corps cristallins peuvent être considérés comme des assemblages de plans réticulaires plus ou moins denses.

On remarque d'après ce spectre DRX de polyéthylène adipate que les pics ne sont pas larges ce qui implique que le polyester est très cristallin vu l'empilement des pics ,

présentant les caractéristiques de l'état cristallin, c'est-à-dire un arrangement périodique, ordonné et dans des plans réticulaires tridimensionnels des atomes constitutifs. Les atomes s'organisent donc en plans réticulaires plus ou moins denses qui sont désignés par leurs coordonnées (h, k, l) dans un système de repérage de l'espace. Dh,k,l n' on n a pas pu les comparés a d'autre travaux pour interpréter le diffractogramme leurs déterminés puisque ,on n' a pas trouvé les informations nécessaires pour pouvoir déterminer les mailles et détecter ,les plans réticulaires de notre polymère même après une recherche bibliographique.

#### **La diffraction par les poudres :**

Cette technique on va l'utiliser pour déterminer la taille des grains du polymère, elle est appelé aussi la méthode de :Debye Scherrer

Les applications de la diffraction par les poudres sont multiples :

- la détermination précise des paramètres de mailles ;

### Chapitre III : étude expérimentale, résultats et discussions

- l'identification et la quantification des phases connues dans un mélange ;
- l'affinement des structures cristallographique ;
- la détermination des structures des nouveaux composés;
- l'estimation de la taille des grains de la poudre ;
- l'estimation des déformations élastiques internes

Nous avons déterminé par cette méthode la taille des grains de notre polymère :

On a calculé la mi hauteur du pic le plus intense du diffractogramme  $I_{max}/2$  comme le montre la figure suivante, du PEA et on a calculé la taille des grains , par cette formule

$$D = \frac{k \lambda}{\beta \cos(\frac{\theta}{2})} \quad \beta \text{ ech en radiane}$$

D : taille des grains ou cristallite

K constante de Scherrer égale 0.9

$\lambda$  longueur d'onde monochromatique dans notre cas 1.54

$2\theta$  Angle de Brag au sommet de la raie

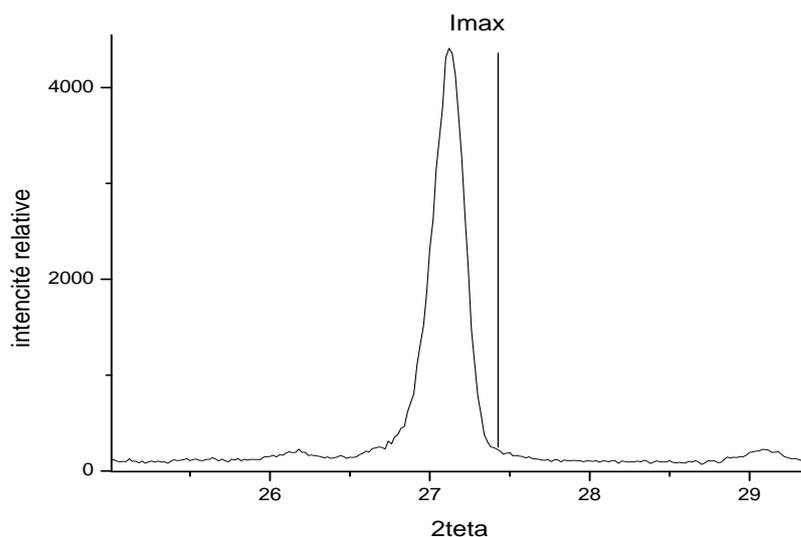


Figure III-5 agrandissement du pic du PEA

### Chapitre III : étude expérimentale, résultats et discussions

$$D = 0.9 \times 1.54 / 0,0043 \times \cos (27.12/2)$$

$$D = 65.71 \text{ \AA} = 6.571 \text{ nm}$$

Cette méthode s'applique dans le cas de caractérisations des cristallites, dans le domaine de 2-100nm, dans notre cas on se retrouve dans le domaine d'application de la taille des cristallites du polyester.

La diffraction RX nous a donné la morphologie de notre polymère et la taille des grains.