

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE EPOPULAIRE



MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ KASDI MERBAH OUARGLA



Faculté des sciences appliquées

Département de Génie des procédés

Mémoire

MASTER ACADEMIQUE

Domaine : Génie des procédés

Filière : Raffinage et Pétrochimie

Spécialité : Génie Pétrochimique

Présenté Par :

Moudjeb Lydia

Mebrouki Sabah

Thème :

**Aspet Théorique de Modification chimique de PVC
4000 M avec des amines, synthèses, caractérisation et
application**

Soutenu publiquement le :
Devant le jury composé de :

Dr. Rahmani Abdellatif
M^{me}. Chaib Hadjira
Dr. Zobeidi Naoual

Professeur (UKM Ouargla)
MCA (UKM Ouargla)
MAB (UKM Ouargla)

Président
Examinatrice
Encadreur

Année universitaire 2020/2021

Remerciements

Le plus grand merci revient tout d'abord à « Dieu » qui, lui seul, nous a guidé dans le bon chemin durant notre vie et qui nous a donné le courage, la volonté, et la force pour élaborer ce travail d'initiation à la recherche.

Nous voudrions d'abord exprimer notre profonde reconnaissance à Dr. Zoubeidi. N notre encadreur pour avoir encadré durant cette année et pour son aide précieuse et ces conseils judicieux, et

Nous remercions Dr. Tarbouch. A pour avoir guidé efficacement nos travaux, Et pour sa disponibilité et les conservations régulières sur ce travail.

Nous exprimons également nos gratitudeux membres de jury, qui nous ont honorés en acceptant de juger ce modeste travail.

Nous tenons à exprimer nos sincères remerciements à tous les professeurs qui nous ont enseigné et qui par leurs compétences nous ont soutenu dans la poursuite de nos études.

Nous remercions toutes nos familles qui nous a aidé dans la carrière et la vie universitaire.

Sans oublier aussi, nos remerciements à tous ceux et celles qui ont, de près ou de loin, participer à l'élaboration de ce mémoire.



Dédicace

Je dédie ce mémoire à mes chers parents qui ont été toujours à mes côtés et m'ont toujours soutenu tout au long de ces longues années d'études. En signe de reconnaissance, qu'ils trouvent ici, l'expression de ma profonde gratitude pour tout ce qu'ils ont consenti d'efforts et de moyens pour me voir réussir dans mes études.

A mes sœurs : Amel et chahrazed

A toute ma famille

Et A toutes mes amies,

A tous les gens qui me connaissent et que je connais

Et à tous ceux qui aiment le bon travail et ne reculent pas devant les obstacles de la vie.

Lydia





DEDICACE

Avec un grand respect, je tiens à dédier ce travail :

A mes chers Parents (Ma HADDA et MAHMOUD), pour tous leurs sacrifices, leur amour,

Leur tendresse, leur soutien et leurs prières tout au long de mes études,

A tous mes frères,

A toutes mes amies,

A tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin pour réaliser ce travail.

SABA

Résumé :

Depuis les temps les plus reculés, l'humanité a assez travaillé pour développer des matériaux synthétiques qui offrent des avantages que l'on ne trouve pas dans les matériaux naturels. Le PVC est l'un des matériaux synthétiques les plus anciens et avec la plus longue histoire dans la production industrielle, Pour cela la modification chimique de PVC reste un vrai défi pour les chercheurs. Ces derniers ont montré que le PVC avec quelque groupe d'amine lié à la dernière molécule de la matrice offrent au PVC des nouveaux usages tels que la préparation d'une membrane ionique sélective avec des bonnes caractéristiques, ainsi que la préparation des électrodes à base de PVC.

Le but de notre travail c'est l'application de la modification chimique de PVC (de type 4000M fabriqué à l'ENIP SKIKDA) à base de Schiff pour élaborer une nouvelle matrice de polychlorure de vinyle.

Mots clés : PVC, modification chimique, base de schiff

ملخص:

منذ العصور الأولى، عملت البشرية بجد بما يكفي لتطوير مواد اصطناعية تقدم فوائد غير موجودة في المواد الطبيعية. تعد مادة PVC واحدة من أقدم المواد الاصطناعية ولها تاريخ طويل في الإنتاج الصناعي، وبالتالي يظل التعديل الكيميائي للـ PVC يمثل تحديًا حقيقيًا للباحثين. وقد أظهر ذلك أن PVC مع بعض مجموعة الأمين المرتبطة بالجزء الأخير من المصفوفة يوفر استخدامات جديدة لـ PVC مثل تحضير غشاء أيوني انتقائي مع الخصائص الأساسية لـ PVC.

الهدف من عملنا هو تطبيق التعديل الكيميائي لـ PVC (النوع M4000 المصنوع في ENIP SKIKDA) بناءً على قاعدة شيف لتطوير مصفوفة جديدة من البولي فينيل كلوريد.

الكلمات المفتاحية: PVC، التعديل الكيميائي، قاعدة شيف

Abstract:

Since the earliest times, mankind has worked hard enough to develop synthetic materials that offer benefits not found in natural materials. PVC is one of the oldest synthetic materials and has a long history in industrial production, therefore the chemical modification of PVC remains a real challenge for researchers. The latter have show that PVC with some amine group attached to the last molecule of the matrix offers new uses for PVC such as the preparation of ion-selective membrane with the basic properties of PVC.

The aim of our work is to apply chemical modification of PVC (type 4000M made in ENIP SKIKDA) based on Schiff's rule to develop a new matrix of PVC.

Keywords : PVC, chemical modification, Schiff's base

Liste des figures

Chapitre I : Généralités sur le PVC

Figure I.1 : Structures moléculaires du PE, du PS et du PP et du PVC (tirée de : Lower, 2009)	2
Figure I.2 : Formule développée du PVC	3
Figure I.3 : Mécanisme polymérisation de pvc	4
Figure I.4 : Formule chimique du PVC	5
Figure I.5 : Polymérisation de PVC	6
Figure I.6 : la fabrication de pvc	8
Figure I.7 : Réactions de dégradation de PVC	9

Chapitre II : La modification par base de Schiff

Figure II.1 : Structure générale des bases de Schiff. R1, R2 et R3 sont des groupements alkyles ou aryles.	13
Figure II.2 : Schéma général de synthèse d'une base de Schiff	14
Figure II.3 : Mécanisme réactionnel de la synthèse d'une Base de Schiff	15
Figure II.4 : Structure d'une base de Schiff	16
Figure II.5 : Structures bases de Schiff symétriques.	17
Figure II.6 : Exemple d'une base de Schiff monodenté	18
Figure II.7 : Exemples de bases de Schiff bidentés.	18
Figure II.8 : Exemple de base de Schiff bidenté NO donneurs.	19
Figure II.9 : Exemple de Base de Schiff tridenté (ONO donneurs)	19
Figure II.10 : Exemple de base de Schiff tridenté (NON donneurs)	19
Figure II.11 : Exemple d'une base de Schiff tétradenté (NNOO donneurs)	20
Figure II.12 : Exemple de base de Schiff tétradenté (NNNO donneurs)	20
Figure II.13 : Exemple de base de Schiff pentadenté (N2O3 donneurs)	21
Figure II.14 : Exemple de base de Schiff pentadenté (N3O2 donneurs)	21
Figure II.15 : Exemple de base de Schiff hexadenté	21

Liste des figures

Chapitre III : Les techniques d'analyses

Figure III.1 : Spectrophotométrie d'absorption moléculaire UV-visible	26
Figure III.2 : Le principe du fonctionnement d'un spectrophotomètre UV à double faisceau	27
Figure III.3 : Schéma principe de chromatographie sur couche mince	28
Figure III.4 : Plaque de CCM	28
Figure III.5 : les étapes de préparation des échantillons pour la chromatographie sur couche mince	29
Figure III.6 : L'Appareille de Spectroscopie Infrarouge.....	30
Figure III.7 : les étapes de préparation des échantillons pour l'analyse de spectrophotomètre IR.....	30
Figure III.8 : Schéma d'appareille point de fusion.....	31

Chapitre IV : Etude expérimentale et discussions des résultats

Figure IV.1 : Le montage de synthèse à reflux	36
Figure IV.2 : Schéma des étapes de travail.....	37
Figure IV.3 : mécanisme réactionnel de (PVC 4000M+ N, N'bis (salicylidenepropylènetriamine) (logiciel ChemDraw).....	37
Figure IV.4 : Spectre infrarouge de : PVC (4000M), et de base de schiff, et Pvc (4000M) +base de Schiff	38
Figure IV.5 : Spectre RMN H1 de pvc (4000M) (logiciel ChemDraw).....	39
Figure IV.6 : Spectre RMN H1 de base Schiff (logiciel ChemDraw)	40
Figure IV.7 : Spectre RMN H1 de pvc+ base Schiff (logiciel ChemDraw).	40
Figure IV.8 : Spectre UV-Visible de : pvc et base de schiff et pvc+base de Schiff (Arulantony et al., 2013 ; Harinath et al., 2013).....	40

Liste des Tableaux

Chapitre I : Généralités sur le PVC

Tableau I : Caractéristiques PVC 4000 M.....	5
Tableau II : Propriétés mécaniques de PVC	6

Chapitre II : La modification par base de Schiff

Tableau I : Différentes structures de ligands base de Schiff.....	18
Tableau II : les propriétés des solvants utilisées.....	22
Tableaux III : les propriétés des catalyseurs.....	23

Chapitre III : Les techniques d'analyses

Tableau III : Les différences entre RMN ^1H et RMN ^{13}C	32
--	----

Chapitre IV : Etude expérimentale et discussions des résultats

Tableau I : Principales bandes infrarouges caractéristiques du PVC (4000M) et base de Schiff et PVC(4000M) +base de schiff.....	38
Tableau II : Résultats de λ_{max} (nm) et Absorbon par l'analyse UV-visible de : pvc et base de schiff et pvc+base de schiff.....	41

Liste des abréviations

CCM :	Chromatographie sur couche mince.
CP1K :	Complexe des matières plastiques
CVM :	Chlorure de vinyle monomère.
DMF :	N, N-diméthylformamide.
ENIP :	Entreprise Nationale de l'Industrie Pétrochimique.
M :	Métal
IR :	Infrarouge.
PE :	Polyéthylène.
PP :	Polypropylène.
PS :	Polystyrène.
PVC :	Polychlorure de vinyle.
RMN :	Résonance magnétique nucléaire.
RMN ¹H :	Résonance Magnétique Nucléaire du proton.
RMN ¹³C :	Résonance Magnétique Nucléaire du carbone.
THF :	TétraHydroFuran.
UV-Vis :	Ultra-Violet-Visible.

Sommaire

Remerciements	
Dédicaces	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Liste des abréviations	
Introduction générale	

Chapitre I : Généralités sur le PVC

I.1 Introduction.....	1
I.2 Généralité sur le polymère.....	1
I.2.1 Historique du polymère.....	1
I.2.2 Polymère et polymérisation.....	2
I.3 Généralité sur le polychlorure de vinyle.....	3
I.3.1 Historique.....	3
I.4 le chlorure de vinyle monomère.....	4
I.4.1 Propriétés physique.....	4
I.4.2 propriétés chimique.....	4
I.5 Polymérisation de chlorure de vinyle.....	4
I.6 Données technique du PVC.....	5
I.6.1 Définition.....	5
I.6.2 Définition de PVC 4000M.....	5
I.7 Elaboration du PVC.....	5
I.8 Propriété de polychlorure de vinyle.....	6
I.8.1 Propriétés physiques et mécaniques.....	6
I.8.2 propriétés chimiques.....	7
I.9 Fabrication du pvc.....	7
I.9.1 Polymérisation en masse.....	7
I.9.2 Polymérisation en Solution.....	7
I.9.3 Polymérisation en émulsion.....	7
I.9.4 polymérisation en suspension (en perles).....	8
I.10 Dégradation de pvc.....	8
I.11 Les stabilisants du pvc.....	10
I.12 Application et utilisation de PVC.....	10

I.13 Présentation de l'entreprise ENIP	11
I.13.1 Complexe des matières plastiques CP1K.....	11
I.13.2 Principales installations du CP1K.....	11
I.14 Conclusion.....	12

Chapitre II : La modification par base de Schiff

II.1 Introduction	13
II.2 Généralité sur les bases de Schiff	13
1) Définitions.....	13
2) Protocole générale de synthèse d'une base de Schiff.....	14
3) Mécanisme réactionnel de synthèse de bases de Schiff	15
4) Les Amines.....	16
5) Ligands bases de Schiff.....	16
6) Classification des ligands bases de Schiff.....	17
7) Les applications des ligands de bases de Schiff.....	21
II.3 Les produits chimiques utilisées.....	22
1) Les réactifs	22
2) Les solvants	22
3) Les catalyseurs	23
II.4 La modification chimique de PVC par la base de Schiff.....	24
II.5 Les applications de PVC modifié	25
II.6 Conclusion	25

Chapitre III : Les techniques d'analyses

III.1 Introduction	26
III.2 Spectroscopie d'adsorption dans l'UV Visible	26
1) Domaine spectral.....	26
2) Principe.....	27
III.3 La Chromatographie sur Couche Mince (CCM).....	27

III.4 Spectrophotométrie Infrarouge (FTIR)	29
III.5 Point de fusion.....	31
III.6 Spectroscopie RMN	31
1) Les différences entre RMN 1H et RMN 13C.....	32
2) Principes généraux de la RMN.....	32
3) Utilisations de la RMN.....	33
III.7 Les Métaux de transition	33
1) Nickel	33
2) Le cobalt.....	34
3) Le Cuivre.....	34
III.8 Conclusion.....	35

Chapitre IV : Etude expérimentale et discussions des résultats

IV.1 Introduction.....	36
IV.2 Mode opératoire	36
1) Le Montage de synthèse à reflux.....	36
2) Les étapes de la modification chimique de pvc.....	37
IV.3 Réaction de modification	37
IV.4 Résultats des modifications.....	38
1) Etude spectroscopique IRTF	38
2) Résultat d'analyse RMN H1	39
3) Résultat d'analyse UV-VISIBLE	40
IV.5 Taux d'absorption des ions métalliques en fonction du temps de contact.....	41
IV.6 Conclusion	42

Conclusion générale

Bibliographie

Introduction Générale

Aujourd'hui, les matériaux plastiques de grande diffusion sont issus d'un nombre réduit de Monomères (propylène, éthylène, styrène). Ces matériaux peuvent être utilisés dans des secteurs

D'activités très variés comme le bâtiment, la cosmétique, la fabrication d'équipements domestiques ou les dispositifs médicaux.

Cependant, on les utilise rarement seuls, mais combinés à d'autres matériaux permettant ainsi d'associer les propriétés de chacun. L'utilisation couramment des polymères modifiés se justifie par les meilleures propriétés spécifiques. [1]

Le polychlorure de vinyle (PVC) est un polymère très présent dans notre vie quotidienne. Il couvre tous les secteurs de l'activité économique, c'est aussi l'un des plus utilisés ces dernières années, avec une consommation mondiale de plus de 20 millions de tonnes ; ceci est dû à l'ensemble de ces propriétés mécaniques et physiques et son aptitude à être modifié [2]

Ce travail sera consacré principalement à l'étude des modifications chimiques de polychlorure de vinyle par la base de Schiff.

La modification chimique de PVC en présence de base de Schiff (N, N'-bis salicylidènepropylène-triamine) est montrée que le PVC avec quelque groupe d'amine offre des nouveaux usages tels que la préparation d'une membrane ionique sélective avec des bons caractères, aussi la préparation des électrodes à base de PVC.

Notre mémoire est organisée en quatre chapitres précédés par une introduction générale :

- Le premier est consacré essentiellement à la généralité sur le polychlorure de vinyle. Ainsi, une mise au point non exhaustive sur les propriétés de PVC et leur fabrication, suivie par des notions sur la dégradation et la stabilisation de ce dernier, aussi, nous allons parler sur les applications et l'utilisation de PVC.

Introduction générale

- Le second chapitre est consacré essentiellement à des rappels bibliographiques sur les bases de Schiff et leurs propriétés, les classifications des ligands base de Schiff, Sont passés en revue par la suite les différents domaines d'applications, aussi les principaux produits chimiques utilisés dans la synthèse organique, ainsi, une section consacrée principalement sur la modification chimique de polychlorure de vinyle et les applications de PVC modifié.
- Le troisième chapitre est une approche sur les techniques expérimentales utilisées comme L'UV Visible, le CCM, Spectroscopie IF, spectroscopie RMN et le point de fusion pour la caractérisation et l'étude spectroscopique de modification chimique de PVC, et les métaux de transition.
- Dans le quatrième chapitre, nous nous exposerons les résultats de l'étude du la modification chimique de PVC par les analyses physico-chimique

Et à la fin, nous terminons notre mémoire par une conclusion générale.

Chapitre I

Généralités sur le PVC

I.1 Introduction :

Les polymères, appelés communément "matières plastiques", 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, quelquefois 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, toujours légers.

C'est la nature particulière de leurs molécules en forme de chaîne, ainsi que la variété des modes d'assemblage qu'elles adoptent, qui est à l'origine de cette diversité.

Ce chapitre présente une vision générale sur le polychlorure de vinyle et leurs propriétés, ainsi nous allons parler sur les différentes techniques de la polymérisation, Puis, nous allons présenter aussi L'entreprise nationale de la pétrochimie (ENIP) et le complexe des matière plastique de SKIKDA (CP1K),

I.2 Généralité sur le polymère :

I.2.1 Historique du polymère :

La recherche et le développement des polymères synthétiques au cours de la première moitié du XX -ème siècle ont amené à la création de matériaux aux propriétés exceptionnelles comme le polyéthylène (PE), le polypropylène (PP), le polychlorure de vinyle (PVC), le polytéraphthalate d'éthylène (PET) ou le polystyrène (PS). Durant la deuxième moitié du XX ème siècle et notamment à partir des années 1980, une autre stratégie de développement de matériaux plastiques s'est mise en place. [03]

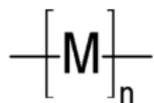
Les polymères naturels ont été parmi les premiers matériaux utilisés par l'Homme : bois et cuir, laine, etc. La notion macromolécule n'est apparue que tardivement dans l'histoire de la chimie. Bien que présagée par Wilhelm Eduard Weber ou encore Henri Braconnant au début du XIX^e siècle, Le terme « polymère » est utilisé pour la première fois en 1866 par Marcellin Berthelot [04]. La vulcanisation du caoutchouc en 1844 et la production de la Bakélite en 1910 figurent parmi les premières applications industrielles. Mais il faut attendre les années 1920-1930 pour que l'idée de macromolécule soit acceptée, notamment grâce aux travaux d'Hermann Staudinger.

I.2.2 Polymère et polymérisation :

On appelle **polymère** une grande molécule constituée d'unités fondamentales appelées **monomères** (ou motifs monomères) reliées par des liaisons covalentes. Un **monomère** est 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. Le terme macromolécule est souvent utilisé à la place de polymère. La polymérisation est la réaction qui, à partir des monomères, forme en les liants des composés de masse moléculaire plus élevée, les polymères ou macromolécules. Les noyaux des monomères sont le plus souvent constitués d'un atome de carbone (molécules organiques) ou d'un atome de silicium (polymères siliconés).

Les **polymères** peuvent être d'origine naturelle (animale ou végétale) ou d'origine synthétique. Les macromolécules naturelles sont les caoutchoucs, les polysaccharides, le glycogène, l'ADN, les protéines... Les macromolécules synthétiques sont représentées par exemple par le polyéthylène, le polypropylène, le polystyrène, le PVC, le PTFE, les polyesters, les polycarbonates, les polysiloxanes, les polyimides [05].

La formule chimique d'un polymère rappelle la formule du monomère en ajoutant la lettre « n », précisant que le monomère est répété n fois dans la chaîne (Olivier, 2013). La figure si dessous présente les formules de quatre polymères : le polyéthylène (PE), le polystyrène (PS) et le polypropylène (PP) et le polychlorure de vinyle (PVC).



M= motif monomère (motif de répétitions)

N ou X=degré de polymérisation ; nombre de foi que l'on rencontre M dans la Molécule (selon la figure I.1) [06]

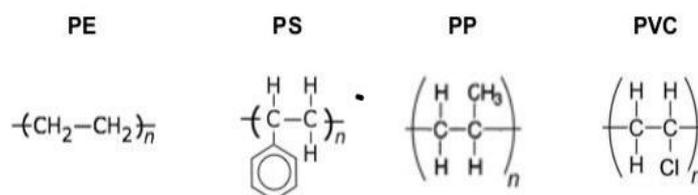


Figure I.1 : Structures moléculaires du PE, du PS et du PP et du PVC (tirée de : Lower, 2009)

Dans les cas des PE, PS, PP et PVC de la figure, chaque polymère n'est formé que d'un seul type de monomère. Par exemple, le PE n'est composé que de monomères d'éthylène, le PS n'est composé que de monomères de styrène, le PP n'est composé que de monomères de propylène et le PVC n'est composé que de monomères de chlorure de vinyle. D'autres polymères sont composés de monomères de différentes natures assemblés en alternance (Olivier, 2013). [07]

En polymérisation il Ya Deux mécanismes entièrement différents sont utilisés pour la synthèse de polymères lors de la polymérisation. 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, (souvent de l'eau...) est une réaction de polymérisation par étape. Le deuxième type de réaction est appelé polymérisation en chaîne et résulte de la formation d'un centre actif A^* qui fixe de façon successive de nombreuses molécules de monomère : $A^* + M \rightarrow AM^*$ puis $AM^* + nM \rightarrow AM^{*n+1}$ Le polymère obtenu présente un degré de polymérisation $n+1$. Une réaction de polyaddition sans libération de sous-produit est une réaction de polymérisation en chaîne. Dans ce cas, le mécanisme implique généralement l'ouverture d'une double liaison ($C=C$, par exemple) ou l'ouverture d'un cycle (figure I.2) [05].

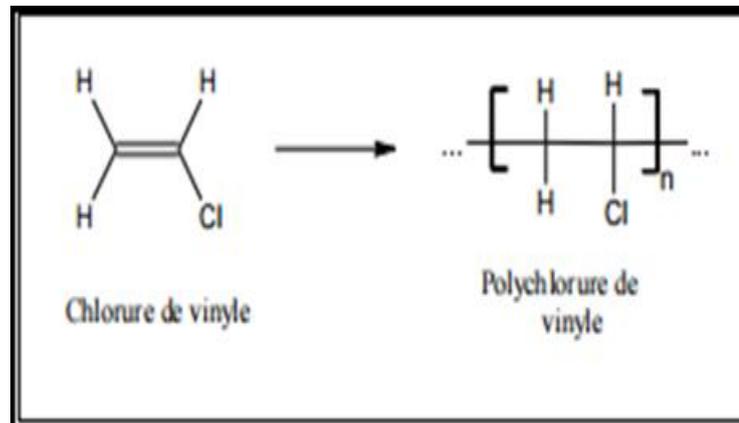


Figure I.2 : Formule développée du PVC

I.3 Généralité sur le polychlorure de vinyle :

I.3.1 Historique :

La polymérisation du chlorure de vinyle, sous l'action du rayonnement solaire, a été découverte accidentellement, en 1835, par Henri Victor Regnault en Allemagne, dans le laboratoire de Justus Von Liebig qui venait de préparer le chlorure de vinyle. Le

matériau obtenu n'a pas été exploité et le résultat n'a été publié que dans les années 1870. Il en a été de même en 1872 avec Eugen Baumann. Il faut attendre 1913, pour que le procédé soit breveté, en Allemagne, par Friedrich Heinrich Klatt. Un pas important a été franchi, au cours des années 1920-1930, avec les travaux de Valdo Semon, qui a introduit des plastifiants permettant l'obtention d'un produit synthétique exploitable destiné à remplacer le caoutchouc naturel. L'industrialisation a débuté en 1933 aux Etats-Unis avec Union Carbide et en 1935, en Europe.

1.4 le chlorure de vinyle monomère :

Le chlorure de vinyle également connu sous le nom de chloroéthène dans la nomenclature IUPAC est un important composé chimique industriel principalement utilisé pour produire son polymère le polychlorure de vinyle (PVC).

A température ambiante il se présente sous la forme d'un gaz toxique incolore à l'odeur douceâtre [08].

I.4.1 Propriétés physique :

Le chlorure de vinyle monomère est un gaz qui se liquéfie à pression normale et à température de -12°C par ouverture de la double liaison du CVM comme suite

$\text{CH}_2=\text{CHCl}$, à une masse molaire $62,5\text{g/mol}$

Il est soluble dans l'eau, soluble dans des nombreux solvants organiques notamment l'éthanol, les Hydrocarbures et le solvant chloré.

I.4.2 propriétés chimique :

Le CVM polymérise facilement sous l'action du rayonnement solaire, de la chaleur ou un contact de divers catalyseurs avec un risque d'incendie ou d'explosion.

I.5 Polymérisation de chlorure de vinyle :

Le mécanisme du transfert de chaîne sur monomère du chlorure de vinyle est décrit à la figure suivante (figure II.3) :

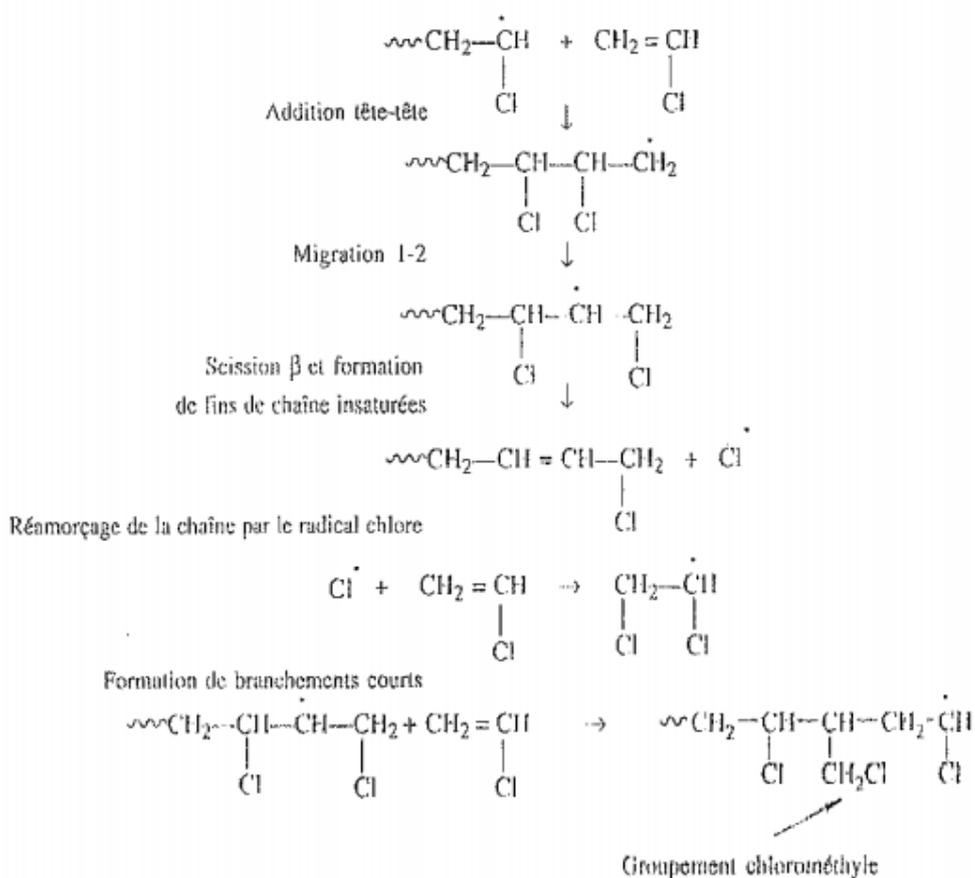


Figure I.3 : Mécanisme polymérisation de pvc

I.6 Données technique du PVC :

I.6.1 Définition :

Le PVC est une longue chaîne composée d'éléments identiques ou monomères. Pour le PVC, il s'agit du chlorure de vinyle monomère $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl}$). Une molécule de PVC contient 750 à 1500, La formule chimique du pvc montré dans la figure ci-dessous (figure I.4) :

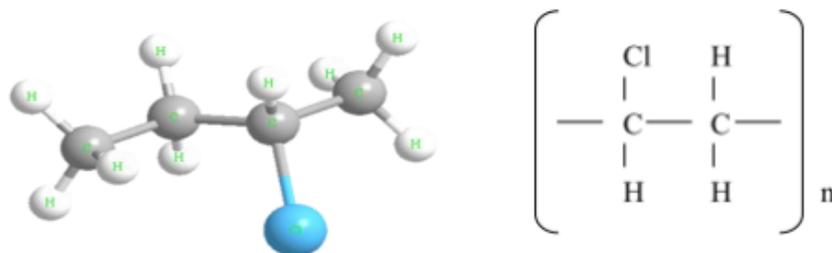


Figure I.4 : Formule chimique du PVC

I.6.2 Définition de PVC 4000M :

Le polychlorure de vinyle (PVC 4000 M). C'est un produit commercialisé par l'Entreprise Nationale des Industries Pétrochimiques (ENIP) de Skikda.

(PVC 4000M) est un polymère thermoplastique, fabriqué par le procédé de polymérisation en suspension. Il se présente sous forme de poudre blanche dont les caractéristiques essentielles sont définies dans le tableau suivant (tableau I) [09] :

Tableau I : Caractéristiques PVC 4000 M

Caractéristique	Unité	Spécification	Méthode de mesure
Viscosité propre	Cs	0,89 à 01,95	ASTM D - 1243-58T
Densité apparente	g/ml	0,5 à 0,54	ASTM D-1895-67
Résistivité cubique	S/ cm3	3,5 .1013	MTC
Temps d'absorption	Sec	60	MTC
Stabilité à la chaleur	Mn	65	ISO - R - 182
Impuretés	%	5	-

I.7 Elaboration du PVC :

Découvert en 1835 par le physicien français Victor Regnault, le PVC est composé à 57 % de chlore et à 43 % d'éthylène, hydrocarbure composé de carbone et d'hydrogène issu du pétrole. Le chlore est obtenu par électrolyse du sel (chlorure de sodium : Na Cl) Par suite de réactions entre le chlore et l'éthylène, on obtient le chlorure de vinyle monomère (CVM) par polymérisation, cette dernière donne le PVC (voir la figure I.5). [9]

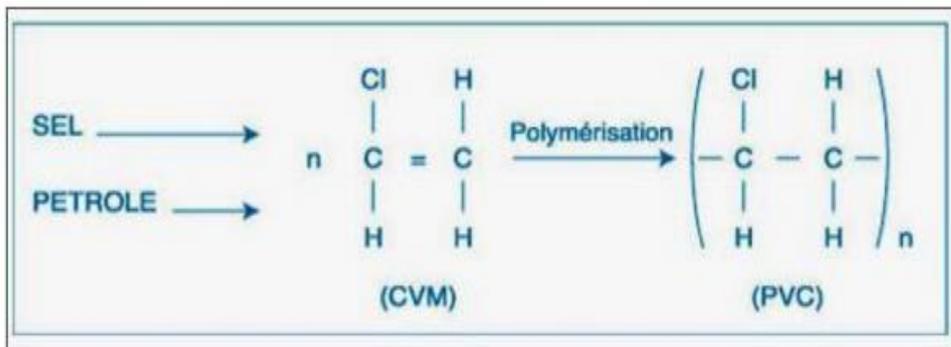


Figure I.5 : Polymérisation de PVC

I.8 Propriété de polychlorure de vinyle :

I.8.1 Propriétés physiques et mécaniques :

Le PVC est un polymère essentiellement amorphe [10], Il peut néanmoins être Syndiotactique sur de courts segments de chaînes, entraînant l'apparition de phase cristalline avec un faible taux de cristallinité (10 à 15%).

La masse volumique du PVC pour :

- Les mélanges non plastifiés : 104g/cm³
- Les mélanges plastifiés : 1.38 g/cm³

A une température ambiante, le PVC présente une remarquable rigidité et une résistance excellente par action d'abrasion. Contrairement, il a une certaine fragilité au froid. Le tableau ci-dessous montre les propriétés mécaniques de pvc :

Tableau II : Propriétés mécaniques de PVC [10].

Propriétés	Unités	PVC Rigide	PVC Souple
Masse volumique	g/cm ³	1,36	1,17-1,35
Module d'élasticité	M Pa	2700-3000	25-1600
Contrainte à la rupture	M Pa	50-60	8-25
Température de transition vitreuse	°C	80	-50-80

I.8.2 propriétés chimiques :

Le PVC non plastifié résiste bien (jusqu'à 60°C) aux acides et bases ainsi qu'aux huiles, alcools et hydrocarbures aliphatiques. Par contre, insensible aux hydrocarbures aromatiques et chlorés, aux esters et cétones qui occasionnent un gonflement. Le PVC souple est sensible aux agents atmosphériques et à la lumière solaire. [11]

I.9 Fabrication du pvc :

La polymérisation industrielle peut s'effectuer de différentes techniques.

Quelque soit le type de polymérisation (par condensation ou en chaîne) auquel elles se Rattachent, les réactions de synthèse industrielles des polymères sont effectuées selon les techniques suivantes :

I.9.1 Polymérisation en masse :

Ce procédé est utilisé très souvent dans le cas des réactions de polycondensation, l'élévation de la température de polycondensation permet une meilleure élimination des sous-produits légers et accéléré la réaction [12].

Si le polymère est soluble dans le monomère, le milieu réactionnel devient de plus en plus visqueux et peut se solidifier, mais si à partir d'un certain degré de polymérisation le polymère est insoluble dans le monomère, il précipite et le monomère s'adsorbe sur la surface du polymère [13,14].

I.9.2 Polymérisation en Solution :

C'est une technique qui permet de réaliser une réaction plus régulière, le polymère peut demeurer soluble dans le solvant et on obtient donc des polymères à bas degré de polymérisation ou précipiter, à partir d'un certain degré de polymérisation en solution donne des polymères de bonne homogénéité de point de vue des degrés de polymérisation.

L'isolation du polymère se fait soit par l'évaporation du solvant, ou par l'addition d'un excès d'un solvant [15.16].

I.9.3 Polymérisation en émulsion :

L'utilisation d'agent émulsifiant (savon, acides gras sulfonés) conduit à une émulsion dont les particules (monomères) de diamètre de 0.05- 1 μm [17].

L'amorçage de la polymérisation paraît être localisé dans le milieu aqueux et non pas à l'intérieur de la surface des gouttelettes du monomère, sans doute à cause de solubilité du monomère très faible, mais pas nul [18].

Ce procédé permet d'avoir simultanément une vitesse d'obtenir de polymérisation et un degré de polymérisation élevés, mais dans ce procédé il est difficile d'obtenir des polymères purs à cause de la contamination du polymère par l'agent émulsifiant [19].

I.9.4 polymérisation en suspension (en perles) :

Elle est très utilisée pour les polymérisations radicalaires ; le monomère est insoluble et dispersé en gouttelettes par agitation mécanique dans un liquide. La technique plus utilisée dans le cas de pvc est polymérisation en suspension.

Le pvc est fabriqué à la fois à partir d'éthylène issue du craquage thermique du naphta, coupe issue du raffinage du brut, et de chlore récupéré de l'électrolyse de saumure de sel NaCl comme la figure I.6 présente.

Un sous-produit est créé lors de la réaction entre le chlore et l'éthylène, la soude caustique et l'hydrogène qui servent à leur tour de manière première pour de nombreuses autres synthèses (pvc analytique).

Le pvc 4000M fabriqué à la raffiner Skikda par polymérisation en suspension

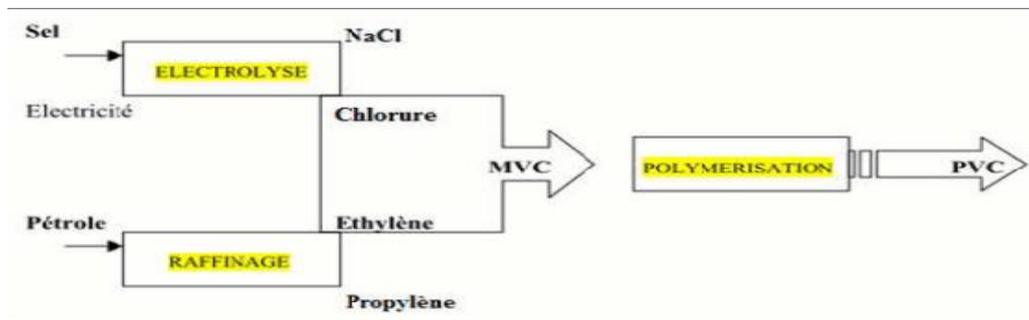


Figure I.6 : la fabrication de pvc

I.10 Dégradation de pvc :

La dégradation des polymères est connue depuis longtemps sous plusieurs exemples ; la détérioration de la cellulose dans le bois, le caoutchouc dans les pneus de voitures le jaunissement des films de peinture. Les différents processus de dégradation se produisent par une dépolymérisation, une élimination ou une substitution et varient en fonction des conditions environnementales dans lesquelles le polymère a été utilisé :

1. Dégradation thermique : se déroule en présence d'oxygène et de température.
2. Dégradation mécanique : par application d'une force physique.
3. Dégradation par des ultra-sons : par application de vibrations sonique à certaines Fréquences ce qui provoque la division de la chaîne polymérique.
4. Dégradation hydrolytique : se produit généralement sur des polymères contenant des groupes fonctionnels sensibles aux effets de l'eau.
5. Dégradation chimique : en présence de produits chimiques corrosifs ou de gaz qui attaquent la structure fonctionnelle de base du polymère.
6. Dégradation biologique : par attaque spécifique de microorganismes sur des polymères contenant des groupes fonctionnels.
7. Dégradation par radiations : l'absorbance de rayonnements de haute énergie par le polymère induit la perte de ses propriétés et sa division. [20]

Le PVC est susceptible à se dégrader sous effet de la lumière. Ceci est dû à la présence d'instauration sur la chaîne et de groupes carbonyles et peroxydes déjà existant ou formé lors de la photodégradation [21].

Sous l'influence de la chaleur, le PVC subit une dégradation profonde, accompagnée d'une coloration caractéristique. Plus cette dernière s'accroît, plus les propriétés du PVC décroissent, et devient de plus en plus fendillé et cassant et fini par se désagréger complètement [22]. La réaction de dégradation conduit à la formation de doubles liaisons conjuguées (polyène) suite à la déchloration progressive de la chaîne polymérique du PVC. La déchloration s'accompagne d'une formation de chlorure d'hydrogène et ne se produit qu'à des températures modérément élevées ou en présence d'acides forts comme catalyseurs. En plus de cette dernière, le PVC subit une scission de chaîne, une oxydation (en présence d'air), une réticulation à certains points vulnérables de la chaîne et une cyclisation (figure I.7).

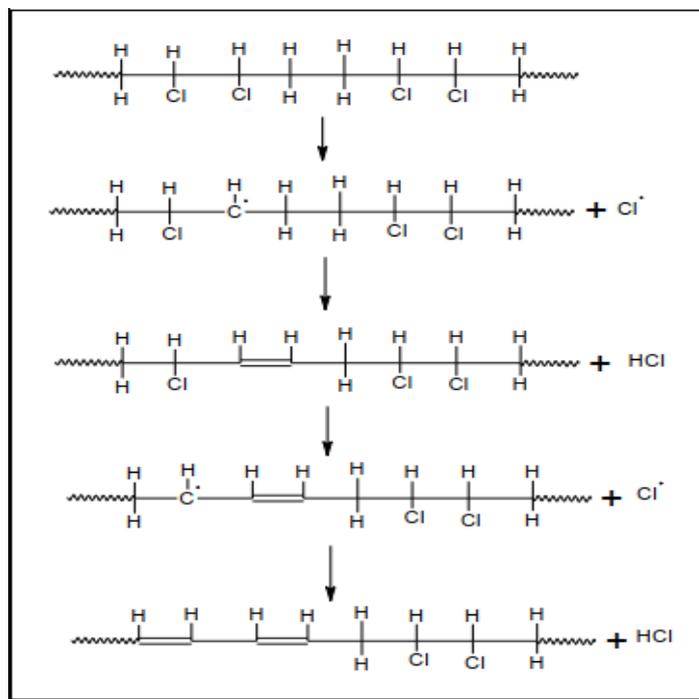


Figure I.7 : Réactions de dégradation de PVC

I.11 Les stabilisants du pvc :

Ces produits sont destinés à prévenir l'effet néfaste de la chaleur, de la lumière, de l'oxydation sur la molécule de PVC. Ils sont utilisés pour retarder, ralentir ou inhiber les réactions responsables de l'altération des propriétés du matériau [23].

Le stabilisant idéal devrait être à la fois accepteur d'acide chlorhydrique, anti-oxygène et filtre d'ultraviolets.

Les stabilisants les plus utilisés sont :

- Les stabilisants au plomb (stéarate neutre de plomb, phosphite dibasique de plomb...)

- Les stabilisants à l'étain (dilauryle de di butyle étain, maléate d'étain
- Les stabilisants mixtes (Ba/Cd, Ba/Zn, Ca/Zn...).[24]

I.12 Application et utilisation de PVC :

Il est juste de dire que nous vivons, à l'heure actuelle, dans un environnement de matière plastique, puisque nous les trouvons, sous forme de biens de consommant tous les domaines de :

1. Vêtement et textiles : sous –vêtement en nylon, survêtements.
2. Maroquinerie et chaussure : sacs, valise en similicuir, chaussures en similicuir, imperméables en nylon.
3. Ameublement : matelas en mousse polyester, tapis, coussins doublés de mousse.
4. Jouet, sport : poupées, jouet de plage, montre incassables.
5. Emballage : alimentaire, bouteilles de lait, pots de yaourt, Industriel : emballage de pièces industrielles.
6. Transports : citernes routières, feux de position, tapis de voiture.
7. Industrie électrique lourde et électrodomestique : planche de tableau en bakélite, composants pour radio, corps et aspirateurs.
8. Industrie chimique : revêtement de cuves, cuves de stockage.
9. Bâtiment : revêtements de sols et dalles, toitures et bardage, peinture extérieures et intérieures [26].
10. Soins de santé : poches à sang • cathéters • toutes sortes de conduites et petits tubes • gants chirurgicaux • masques à oxygène • emballages stériles • équipement médical dives [27].

I.13 Présentation de l'entreprise ENIP :

L'entreprise nationale de la pétrochimie (ENIP), relevant de secteur de l'énergie (groupe hydrocarbure) de SONATRACH, a été créé par décret N° 84257 du 1/09/1984 et dont le siège social se situe à SKIKDA [28]. Elle est chargée dans le cadre du plan national du développement économique et social, de la gestion, de l'exploitation et du développement des industries pétrochimiques, notamment les matières thermoplastiques et thermodurcissables ainsi que la commercialisation des produits découlant de cette industrie.

L'ENIP dispose en outre, d'un outil de commercialisation de deux complexes pétrochimiques en exploitation.

- Le complexe des matières plastiques de SKIKDA (CP1K) pour la fabrication des produits Thermoplastiques.
- Le complexe méthanol et résines synthétique d'ARZEW (CP1Z) pour la fabrication du méthanol et produits thermodurcissables.

I.13.1 Complexe des matières plastiques CP1K :

Le complexe des matières plastiques de Skikda, a été considéré, lors de son inauguration en 1978, comme l'un des plus grands d'Afrique avec une production de 120 000 tonnes d'éthylène [29,30]. Le CP1K compte 5 unités opérationnelles en plus des installations d'utilités. On peut citer de manière exhaustive les unités de production d'éthylène (produit à partir de l'éthane), de polyéthylène, de VCM, de PVC et enfin l'unité de chlore soude [31]. Le CP1K représentait en fait un maillon indispensable d'une chaîne industrielle englobant deux autres complexes : le Polymed de production de polyéthylène haute densité (PEHD) et aussi le mégatrain GNL. Le CP1K absorbait le gaz d'éthane produit par GNL pour en faire de l'éthylène au profit de Polymed. Sans le CP1K, Polymed est contraint d'importer de l'éthylène et GNL est forcé de torcher l'éthane dans l'atmosphère [32]

I.13.2 Principales installations du CP1K :[28]

Les principales installations (unités) qui constituent le complexe sont :

a. Unité éthylène :

L'unité éthylène est conçue pour la production de 120000 T/an d'éthylène à partir de 150000 T/an d'éthane provenant de l'usine de liquéfaction « GNL ». L'unité éthylène a été construite par une firme japonaise TEC selon le procédé « LUMMUS ». Une partie de l'éthylène produit est employée pour la production du polyéthylène et du VCM « matière première pour l'obtention de PVC ». L'autre partie est soit stockée, soit exportée vers l'étranger.

b. Unité polyéthylène basse densité (PEBD)

c. Unité VCM (mono-chlorure de vinyle) :

Cette unité est conçue pour produire 40000 T/an de VCM par utilisation du procédé MITSUTOATSU (Japon).

L'unité VCM est composée de plusieurs sections dont les principales sont :

- Chloruration directe,

- Oxychloruration,
- Purification de l'EDC,
- Craquage de l'EDC,
- Purification du VCM,
- Section de stockage.

d. Unité PVC (polychlorure de vinyle) :

L'unité PVC « polychlorure de vinyle » est

Caractérisée par l'adoption du procédé « MISTSUTOATSU CHEMICAL » (Japon).

Sa capacité de production annuelle est de 35000 T/an. Le mono chlorure de vinyle (VCM) est la matière première de l'unité PVC.

L'unité PVC se compose de 4 sections principales :

- Section de polymérisation,
- Section de purification,
- Section de séchage,
- Section des eaux usées.

e. Unité chlore-soude**I.14 Conclusion :**

Dans ce chapitre, nous avons montré l'importance des matières plastiques dans notre vie quotidienne. En plus, le mécanisme réactionnel de polymérisation de pvc 4000 M et leur caractéristique, ainsi la dégradation de pvc et leur stabilisant.

La dernière partie de ce chapitre présente L'entreprise nationale de la pétrochimie (ENIP) de Skikda qui commercialisent le PVC 4000M et Le complexe des matière plastique de SKIKDA (CPIK).

Chapitre II

La modification par base de Schiff

II.1 Introduction :

La modification chimique des polymères par base de Schiff permet de préparer une large gamme de produits à partir d'un seul polymère. Elle devrait connaître un développement très important.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés plus particulièrement aux bases de Schiff qui seront utilisées comme produits de bases pour la modification chimique de PVC, ainsi la diversité de leurs classifications et nous exposerons par la suite les produits chimiques utilisés dans la modification chimique de pvc et leurs propriétés.

II.2 Généralité sur les bases de Schiff :

La condensation de composés carbonylés avec des amines primaires pour la formation des imines a été découverte en 1864 par Hugo Schiff. Depuis, cette famille de composés a reçu le nom de bases de Schiff. En raison de sa nature réversible et de ses conditions synthétiques simples, la condensation de base de Schiff, a suscité beaucoup d'intérêt dans plusieurs domaines de la chimie. Cependant, une structure plus commune rencontrée dans la littérature est celle du dérivé tétradentate synthétisé à partir de salicylaldéhyde et d'une diamine, connu sous le nom de dérivé de Salen. [33].

1) Définitions :

Base de Schiff :

Une base de Schiff est définie comme étant le produit d'une condensation d'une amine primaire avec une cétone ou aldéhyde. Elle est un composé comportant une double liaison C=N avec l'atome d'azote lié à un groupe aryle ou alkyle. Les bases de Schiff au sens large ont une formule générale de type $R_1R_2C=NR_3$, où R est une chaîne organique. Dans cette définition la base de Schiff est synonyme d'azométhine. Certains limitent la définition aux aldimines secondaires (Azométhines ou le carbone n'est lié qu'à un seul hydrogène) qui se présente par la formule générale $RCH=NR'$ [34] (selon la figure II.1) :

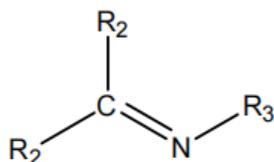


Figure II.1 : Structure générale des bases de Schiff. R₁, R₂ et R₃ sont des groupements alkyles ou aryles.

Les complexes :

En chimie, un complexe est constitué d'un atome ou d'un ion central, qui est généralement métallique et qu'on appelle le centre de coordination, et d'un réseau périphérique de molécules ou d'ions qui l'entourent, ils sont à leur tour connu en tant que ligands ou d'agents complexant. L'ion métallique accepte une ou plusieurs paires d'électrons par les sites donneurs libres pour former une liaison de coordination conduisant à un complexe électriquement neutre ou chargé positivement ou négativement. De nombreux composés contenant des métaux ; en particulier ceux des métaux de transition, sont des complexes de coordination [35].

L'ensemble des complexes ont une formule générale comme suite :



M : atome centrale (métal)

L : ligands pairs (apporte une ou plusieurs paires d'électrons au métal)

X : ligands radicalaires (apporte une ou un nombre impair d'électrons au métal)

q : charge du complexe (si elle n'est pas nulle)

l : nombre de ligands de type L coordonnés

x : nombre de ligands de type X coordonnés

Dans la formule d'un complexe, on indique l'ion métallique en premier, suivi

Des ligands chargés négativement puis neutres et enfin ceux chargés positivement.

2) Protocole générale de synthèse d'une base de Schiff :

Une base de Schiff est le produit de la réaction entre une amine primaire et un

Composé carbonyle (aldéhyde ou cétone) accompagnée par l'élimination d'une molécule

D'eau (selon la figure II.2) [36].

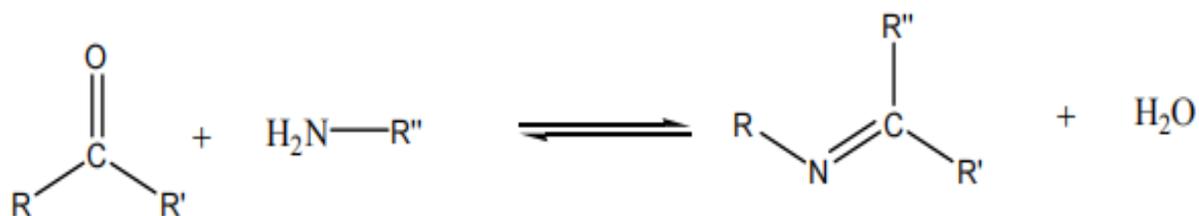


Figure II.2 : Schéma général de synthèse d'une base de Schiff [37]

Les bases de Schiff contenant des substituants aromatiques sont généralement plus stables que ceux ne contenant que des substituants aliphatiques (alkyles ou cycloalkyles) et cela pour des raisons de la délocalisation du système π . Cependant la basicité des bases de Schiff aliphatiques est largement supérieure à celle des bases de Schiff aromatiques, mais elles se prêtent facilement au phénomène d'hydrolyse et se dégradent donc rapidement en milieu aqueux par l'effet de la réaction inverse donnant les réactifs de départ [38].

3) Mécanisme réactionnel de synthèse de bases de Schiff :

La synthèse de ces ligands est initiée par une attaque d'addition nucléophile d'amine primaire tel qu'il est représenté sur le schéma donné ci-après. Ceci conduira à la formation d'une espèce intermédiaire instable dite "carbinolamine". Il est à noter qu'à ce stade la formation de cette espèce représente l'étape limitante. Comme le carbinolamine est un alcool, sa déshydratation est favorisée en milieu modérément acide. Le milieu réactionnel toute fois ne doit pas être trop acide pour ne pas favoriser la protonation excessive d'amine ce qui pourrait conduire à la désactivation de la formation de la base de Schiff (voir la figure II.3).

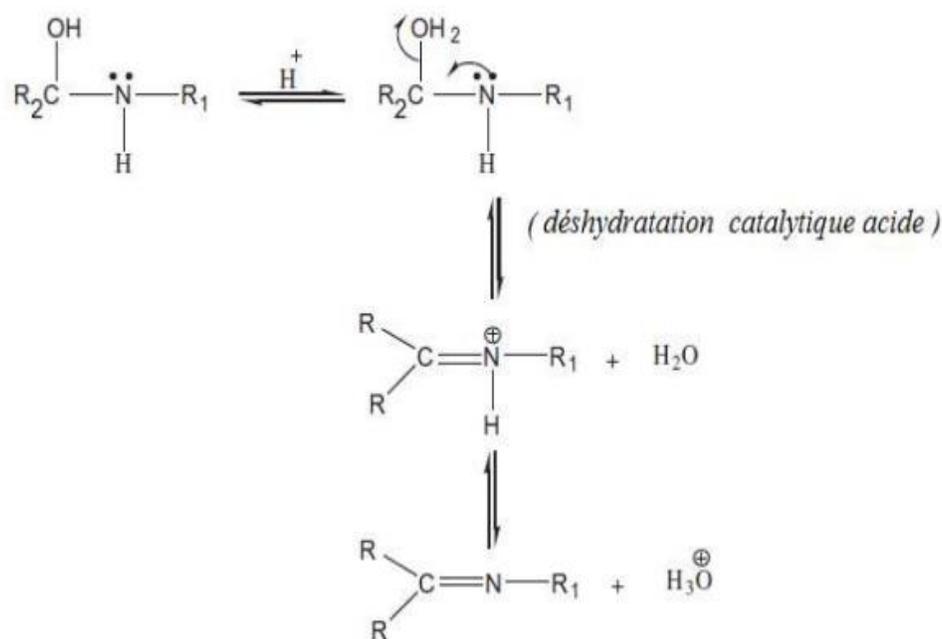


Figure II.3 : Mécanisme réactionnel de la synthèse d'une Base de Schiff [39].

4) Les Amines :

A. Définition :

Les amines proviennent de la molécule d'ammoniac, dans laquelle un, deux ou trois atomes d'hydrogène peuvent être substitués par un, deux ou trois groupes d'alkyles ou aryles.

Les amines aromatiques sont moins basiques et plus stables que les amines aliphatiques à cause du doublet libre porté par l'atome d'azote qui est engagé dans un effet de délocalisation pour former une liaison entre le noyau aromatique et l'atome d'azote porteur d'une charge positive qui fragilise la liaison hydrogène azote en renforçant le caractère acide.

La présence d'un doublet libre sur l'atome d'azote confère à celui-ci un fort caractère nucléophile, il peut facilement attaquer des centres actifs de faible densité électronique tels que l'atome de carbone des groupes carbonyles et les ions des métaux de transition (Cd, Zn, Cu, Ni, Co...) [40-41].

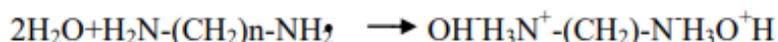
B. Propriétés des Amines :

- **Propriétés physiques :**

Ce sont des liquides solubles dans l'eau, les termes supérieurs sont des solides.

- **Propriétés chimiques :**

Elles ont un double caractère basique



5) Ligands bases de Schiff :

Une base de Schiff est un type de composés chimiques contenant une double liaison carbone-azote en tant que groupe fonctionnel, où l'atome d'azote s'est relié au groupe aryle mais pas à l'hydrogène. La base de Schiff est synonyme d'azomethine. Ces composés ont été nommés par Hugo Schiff et ont la structure générale suivante (Figure II.4) :

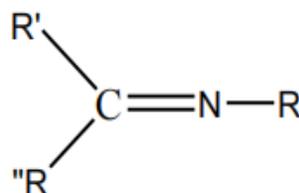
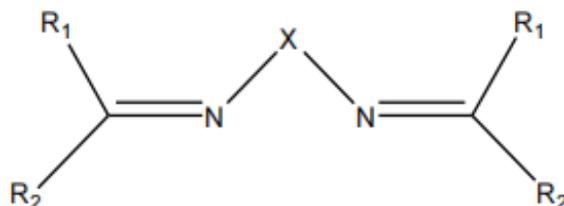


Figure II.4 : Structure d'une base de Schiff.

Le R est un groupe alkyle ou phénylique ce qui rend la base de Schiff une imine stable.

Ce genre de ligands peut se coordonner avec des ions métalliques par l'azote de l'imine et un groupe différent, habituellement liés à l'aldéhyde. Les bases de Schiff, plus précisément symétriques, ont la structure suivante (voir la figure II.5) qui contient beaucoup de groupes fonctionnels capables de changer selon le but exigé.



Ou R' = H ou groupe alkyle

R₂ = phényle ou substitué phénylique, X = groupe alkylique ou arylique

Figure II.5 : Structures bases de Schiff symétriques.

En fait, les bases de Schiff peuvent stabiliser beaucoup de différents métaux dans divers états d'oxydation commandant l'exécution des métaux dans une grande variété de transformations catalytique utile. Généralement les bases de Schiff ont les groupes NO ou N₂O₂-donneur mais les atomes d'oxygène peuvent être remplacés par les atomes de soufre, d'azote, ou de sélénium. Bien que les bases de Schiff soient connues pour être de bons agents de chélation, et facilement préparées et caractérisées, peu d'intérêt a été donné à leurs utilisations pour des buts analytiques en raison de deux inconvénients sérieux, elles sont insolubles dans les solutés et elles se décomposent facilement dans les solutions acides, limitant leur utilisation dans des milieux basiques. Cette famille peut être divisée en deux groupes de base de Schiff symétrique et asymétrique. SALEN peut être symétrique ou asymétrique mais les hydrazones sont des membres de bases de Schiff asymétriques.

6) Classification des ligands bases de Schiff :

Compte tenu de l'aptitude de ces composés à former des liaisons de coordination avec les métaux de transition, ils peuvent être classés selon leur nombre de sites de coordination comme est montré dans le tableau suivant : [42]

Tableau I : Différentes structures de ligands base de Schiff

	Type	Nature du site de coordination
01	N	Site coordination monodenté 1N
02	NN	Sites coordinations Bidentés 2N
03	NON	Sites coordinations mixte tridentés 2 N 1 O
04	NONO	Sites coordinations mixte tétradentés 2N 2O
05	NONON	Sites coordinations mixte pentadentés 2N 3O
06	OONNNO	Sites coordinations mixte Hexadentés 3N 3O
07	NONONON	Sites coordinations mixte Pentadentés 4N 3O

Les différents types de la base de Schiff sont définis comme suit :

A. Base de Schiff monodenté :

C'est une molécule qui possède un seul site de fixation à l'atome métallique, elle cède au métal central un doublet non liant avec création d'une liaison. Cette base est illustrée par l'exemple qui suit à savoir la réaction de la méthyl-amine avec le benzaldéhyde suivie par une déshydratation (figure II.6) : [43]

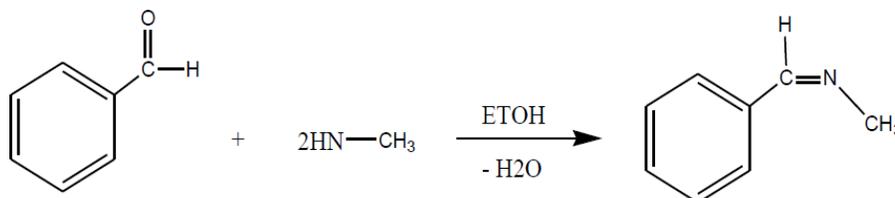


Figure II.6 : Exemple d'une base de Schiff monodenté

B. Base de Schiff bidentée :

Ce genre de base de Schiff peut exister sous forme de plusieurs types. Les bidentés peuvent être O, O ou bien N, N tels que les composés suivants (figure II.7) :

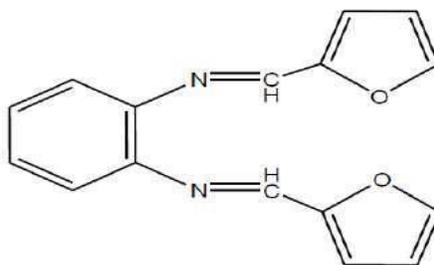


Figure II.7 : Exemples de bases de Schiff bidentés. [44]

De plus, on peut trouver des ligands bases de Schiff contenant des sites N, O donneurs (selon la figure II.8) :

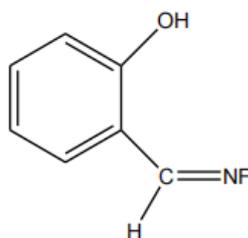


Figure II.8: Exemple de base de Schiff bidenté NO donneurs. [45]

C. Base de Schiff tridentée :

L'utilisation des ligands tridentés dans la chimie de coordination fournit un moyen facile pour stabiliser les métaux de transition et les éléments donneurs qui profitent de l'effet chélate [46]. Les ligands tridentés qui ont un site (ONO) donneur réagissent avec les métaux de transition pour donner des hétérocycles stables [47] (voir la figure II.9) :

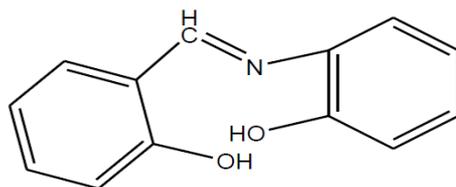


Figure II.9 : Exemple de Base de Schiff tridenté (ONO donneurs). [48].

On peut trouver également une base de Schiff tridenté (NON) qui peut être présentée par la réaction du salicylaldéhyde avec l'éthylène diamine dans un rapport 1:1 (Figure II.10) :

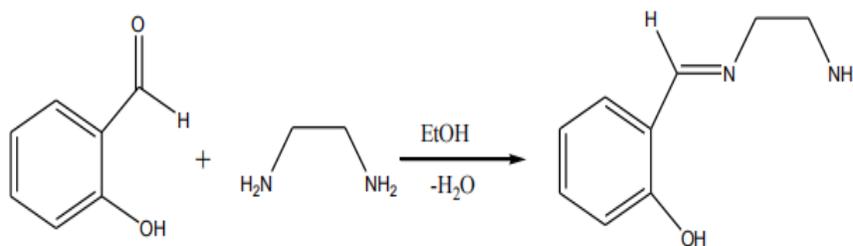


Figure II.10 : Exemple de base de Schiff tridenté (NON donneurs) [49].

D. Base de Schiff tétradenté :

Les bases de Schiff tétradentés sont les plus étudiées en vue de l'obtention des complexes car elles présentent une grande habilité à coordonner les ions métalliques. Les complexes ainsi formés

s'avèrent être stabilisés par leur structures relatives. Un grand nombre de ces bases de Schiff dérive de l'acétophénone, de salicylaldéhyde ou autres composés apparentés.

- **Type NNOO (N2O2) donneurs :**

Les Types NNOO (N2O2) donneurs comme suite (figure II.11) :

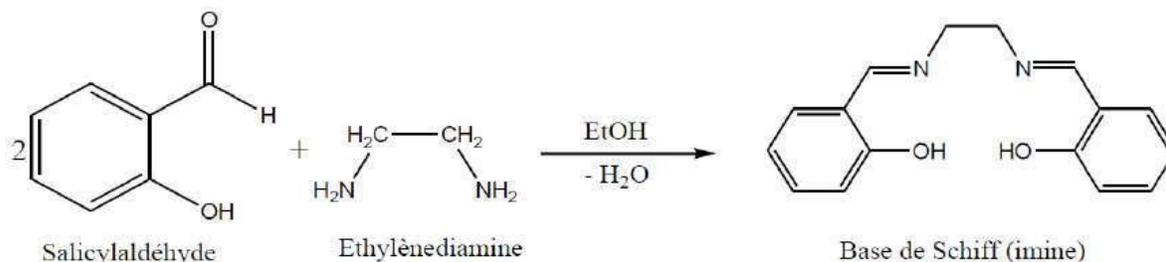


Figure II.11: Exemple d'une base de Schiff tétradenté (NNOO donneurs) [50].

- **Type NNNO (N3O) donneurs :**

La figure ci-dessous (Figure II.12) montre un exemple sur le type NNNO :

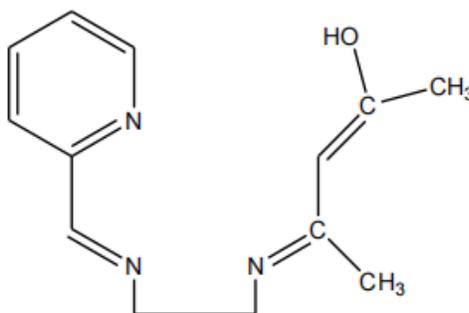


Figure II.12: Exemple de base de Schiff tétradenté (NNNO donneurs) [51].

E. Base de Schiff pentadenté :

- **Type NNOOO donneurs (N2O3) :**

La figure ci-dessous (Figure II.13) représenté un exemple de type N2O3 donneurs :

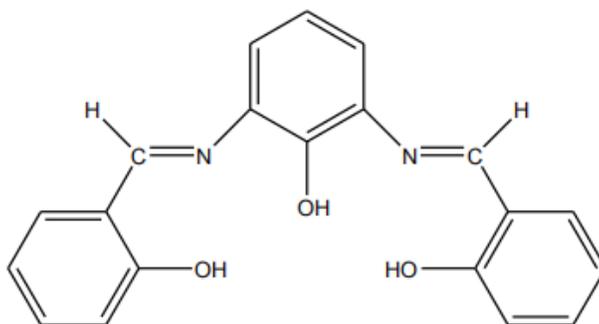


Figure II.13: Exemple de base de Schiff pentadenté (N2O3 donneurs) [52].

- Types N3O2 donneurs :

Un exemple sur Le type N3O2 donneurs montré dans la figure suivante (Figure II.14) ;

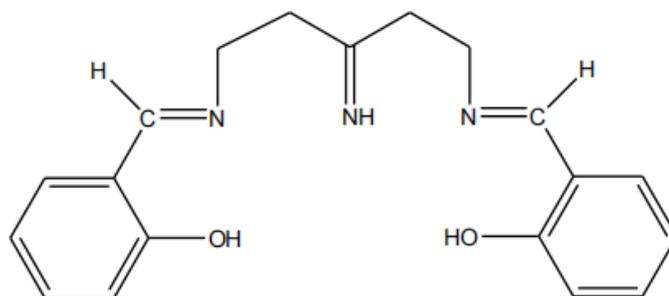


Figure II.14 : Exemple de base de Schiff pentadenté (N3O2 donneurs) [53].

F. Base de Schiff hexadenté :

La figure ci-dessous (Figure II.15) représenté un exemple de base de Schiff hexadenté :

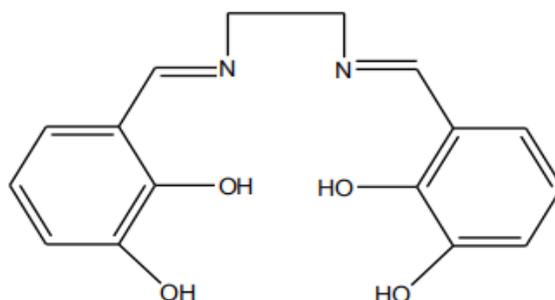


Figure II.15 : Exemple de base de Schiff hexadenté [54, 55].

7) Les applications des ligands de bases de Schiff :

L'importance des bases de Schiff réside dans leurs utilisations comme antibactérienne, antifongique, anti-tuberculose, anticancéreuses et anti-tumeurs, ainsi que leurs capacités de capturer des ions métalliques. Les bases de Schiff jouent un rôle important dans la chimie analytique et industrielle, comme elles ont l'habitude de résister à la corrosion des métaux [56].

A. Formation de la synthèse des complexes base de Schiff :

Dans le domaine de la synthèse chimique, les bases de Schiff sont souvent employées comme intermédiaires réactionnels et leurs complexes Métalliques comme catalyseurs dans plusieurs types de réactions telles les réactions d'oxydation, de réduction, d'hydrolyse et certaines réactions de décomposition ou de dégradation [57], aussi formant une base de Schiff sous forme d'un monomère qui après copolymérisation est utilisé comme un médicament.

B. En biologie

Ils possèdent plusieurs applications, parmi lesquelles, leur application comme antimicrobien, antifongique, antiviral, insecticide, anti-inflammatoires, anti-tumeur et cytotoxique.[58]

C. En polymère

Ils sont utilisés notamment dans la dégradation de résines (gomme) naturelle, comme initiateur D'émulsion polymérique et la copolymérisation des monomères de diényl et vinyle.

D. En magnétisme

Ils sont utilisés comme aimants moléculaires (de tailles étendues) ou molécules à haut spin (de Tailles nanométriques). [59]

II.3 Les produits chimiques utilisées :

Les produits chimiques qui ont été utilisées dans la modification chimique de pvc est :

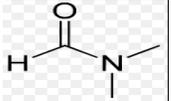
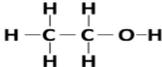
1) Les réactifs :

- Pvc 4000 M
- N, N'-bis(salicylidene)propylène-triamine)

2) Les solvants :

Les solvants qui ont été utilisées dans cette étude sont indiqués dans ce tableau (tableau II)

Tableau II : les propriétés des solvants utilisées

Solvants	THF	DMF	Ethanol absolue
Propriétés			
Formule	C ₆ H ₈ O	C ₃ H ₇ NO	C ₂ H ₆ O
Structure			
Masse molaire (g/mol)	72,11 ± 0.0041	73.09	46.0684±0.0023
Masse volumique (Kg/l) ou (g/cm ³)	0.89	0.944	0.789
T° fusion C°	-6.2	-61	-114
T° ébullition C°	64.87	153	78.37
Densité	0,8876 g/cm ³ à 20 °C	0.948 g mL ⁻¹	789

L'état	Liquide	Liquide	Liquide
Couleur	Incolore	Liquide incolore et miscible avec l'eau	Incolore
Précaution	Très volatile, d'odeur étherées	La réaction entre l'hydruure de sodium et le DMF est quelque peu dangereuse	volatil, inflammable

Il existe plusieurs conditions pour choisir le solvant approprié pour y dissoudre l'échantillon

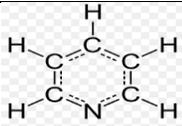
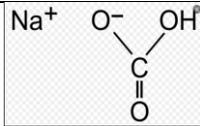
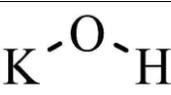
- Bonne capacité de dissolution
- Il doit être inerte
- Il a un point d'ébullition faible
- Moins chère

Dans ce travail, il a été choisi le TétraHydroFuran comme solvant.

3) Les catalyseurs :

Les catalyseurs suggérés pour notre étude sont présentés dans le tableau ci-dessous (Tableaux III) :

Tableaux III : les propriétés des catalyseurs

Catalyseur	Pyridine	Bicarbonate de sodium	Potassium hydroxyde
Propriétés			
Formule	C ₅ H ₅ N	NaHCO ₃	KOH
Structure			
Masse molaire (g /mol)	79.1	84	56.10564
Masse Volumique (kg / l) ou (g/cm³)	0.98 g.cm ⁻³ à 20° C	2,22 g cm ⁻³ à 20 °C	2,12 g/cm ³
T° Fusion C°	-41.15	50	406°C

T° ébullition C°	115.35	Se décompose avant	1 327 ° C (2 421 ° F; 1 600 K)
Densité	0.98	2.24	2.12 g/cm ³ (25°C)
L'état	Liquide	Solide	Solide
Couleur	Incolore	Blanche	Blanche

Très récemment, N. Charef et al (2009). Ont préparé une nouvelle résine à base de Schiff supportée par du N, N'-bis(salicylidenepropylène)triamine)- aminométhyl polystyrène, a été synthétisée par une réaction entre le polymère 4-chlorométhyl polystyrène et la base de Schiff N,N'-salicylidenepropylène)triamine utilisant le dioxane comme catalyseur.

Le catalyseur est utilisé en quantité beaucoup plus faible que les produits réactifs. Il n'apparaît pas en général dans le bilan de réaction, donc pas dans son équation globale. Cependant les molécules du catalyseur participent à la réaction dans une étape, ce qui explique leur influence sur la vitesse de réaction, et ensuite elles sont régénérées dans une étape subséquente [60]. Le catalyseur reste parfois infirmé mélangé au produit final.

Dans ce travail le catalyseur n'a pas été utilisé afin de ne pas affecter notre étude.

II.4 La modification chimique de PVC par la base de Schiff :

La modification chimique des polymères consiste en une modification de la nature des groupements réactifs portés par une chaîne polymère. La modification peut avoir lieu sur les groupes fonctionnels ou les insaturations en bout de chaîne, sur les chaînes latérales ou au niveau du squelette principal des polymères.

La nouvelle méthode de fonctionnalisation du PVC est basée sur la substitution nucléophile d'un atome de chlore lié à la chaîne du PVC par le N,N'-bis(salicylidenepropylène)triamine), la méthode suivie implique un simple et clair procédé d'une nouvelle matrice de poly (chlorure de vinyle).

La modification de PVC avec des amines est initiée par l'attaque nucléophile de (N) sur la valeur atome de carbone, un atome de chlore dans la chaîne polymère suivie d'affichage placement de l'anion chlorure comme un bon groupe portant.

La modification chimique de surface implique la réaction entre un produit chimique en solution et une surface, les réactions d'hydrolyses acide ou basique ainsi que les attaques oxydantes et l'aminolyse constituent les grandes méthodes de modification chimique de surfaces. [61]

La méthode de modification de surface chimique des polymères sont commodes et faciles à mettre en œuvre que les autres méthodes.

Les principaux buts des modifications chimiques des polymères sont :

- Créer des polymères avec des propriétés spécifiques.
- Fabriquer des polymères dont les monomères n'existent pas ou sont peu stables. [62]

II.5 Les applications de PVC modifié :

Le PVC modifié ont été largement appliqués dans différents domaines de la chimie, à savoir, la chimie analytique, la catalyse homogène et hétérogène, l'industrie pharmaceutique, la médecine ainsi que la biologie. Ces applications ne se sont pas limitées à l'échelle de laboratoire seulement, mais elles ont été extrapolées à l'échelle industrielle comme le traitement des eaux, l'oxydation d'oléfines et dans les réactions d'époxydations. Faisant partie des systèmes innovants les plus exploités dans le domaine de la recherche.

II.6 Conclusion :

Ce chapitre est basé à la recherche bibliographique sur la base de Schiff et leurs applications. Aussi les principaux produits utilisés dans la synthèse organique

Ainsi une section consacrée sur la modification chimique de pvc, le but de cette modification et les domaines d'utilisation de PVC modifié.

Chapitre III

Les techniques d'analyses

III.1 Introduction :

Pour mieux comprendre les processus chimiques mis en jeu lors de la modification chimique de pvc par la base de Schiff, une connaissance des caractéristiques de ces derniers est nécessaire afin de suivre l'évolution des matériaux lors de leurs synthèse ceci implique des techniques comme spectroscopie UV Visible, Chromatographie sur Couche Mince CCM, Spectroscopie l'infrarouge (IR), Spectroscopie RMN, point de fusion et leurs principe, aussi les métaux de transition comme le Nickel , cobalt et le cuivre .

III.2 Spectroscopie d'adsorption dans l'UV Visible :

La spectrophotométrie est une méthode analytique quantitative qui consiste à mesurer l'absorbance (ou densité optique) d'une substance chimique en solution limpide, en utilisant une lumière sensiblement monochromatique. On peut ainsi, par exemple, déterminer la concentration d'une substance en mesurant l'absorption relative de la lumière par rapport à celle d'une substance de concentration connue. Cette méthode d'analyse est intéressante car elle permet de travailler sur de faibles quantités de substance, de manière non destructrice vis-à-vis de l'échantillon. Elle s'applique à un très grand nombre de dosages. On peut aussi l'utiliser pour déterminer la concentration précise d'un composé absorbant à partir de son coefficient d'extinction molaire, notamment pour les acides nucléiques et les protéines. L'appareille de cette technique est montré dans la figure suivante (Figure.III.1) :



Figure III.1 : Spectrophotométrie d'absorption moléculaire UV-visible

1) Domaine spectral :

Le domaine UV-visible s'étend environ de 800 à 10 nm. Il est divisé en trois parties :

- Le visible : 800 nm - 400 nm

- L'UV-proche : 400 nm - 200 nm.
- L'UV-lointain : 200 nm - 10 nm

2) Principe :

Un spectre UV-visible est, pour l'essentiel, un graphe qui relie l'absorbance à la longueur d'onde dans les régions visible et ultraviolette. Un tel spectre peut être produit en continu par des spectrophotomètres disposant d'un système de balayage en longueur d'onde. Il peut également être produit point par point, en collectant les absorbances à quelques longueurs d'onde (notée λ). De manière similaire, pour une substance donnée, un graphe standard du coefficient d'extinction (ϵ) en fonction de la longueur d'onde (λ) peut être tracé. Les lois de Woodward-Fieser sont un ensemble d'observations empiriques pouvant être utilisées afin de prédire λ_{\max} , la longueur d'onde de l'absorption UV-visible la plus importante, pour les composés organiques conjugués comme les diènes et cétones.

Les longueurs d'onde des pics d'absorption peuvent être corrélées avec les types de liaisons dans une molécule donnée et sont valides pour déterminer les groupes fonctionnels dans une molécule. L'absorption UV-visible n'est pas, cependant, un test spécifique pour tout composé. La nature du solvant, le pH de la solution, la température, les hautes concentrations électrolytiques, et la présence de substances interférentes peuvent influencer les spectres d'absorption des composés, comme le peuvent les variations dans la largeur des fentes (largeur de bande effective) du spectrophotomètre. La figure ci-dessous (Figure III.2) montrée le principe du fonctionnement d'un spectrophotomètre UV à double faisceau

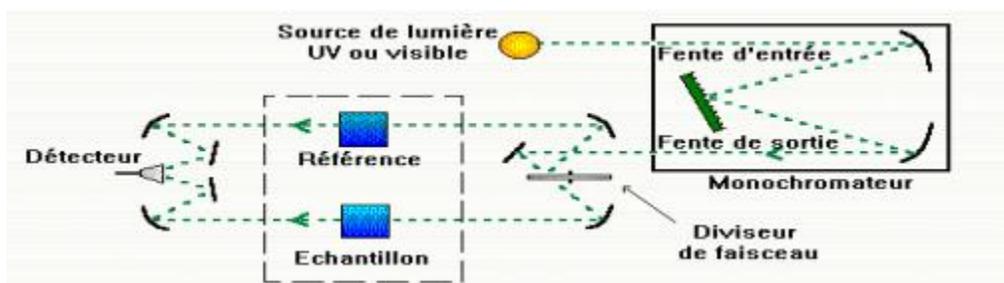


Figure III.2 : Le principe du fonctionnement d'un spectrophotomètre UV à double faisceau

III.3 La Chromatographie sur Couche Mince (CCM) :

La chromatographie sur couche mince est une technique d'analyse extrêmement utile. On l'utilise en générale pour suivre l'avancement des réactions, connaître la composition de fractions séparées sur colonne ou contrôlé la pureté des produits.

Il existe différentes sortes de plaques et d'adsorbants. Parmi les plaques commerciales, certaines sont traitées par substance fluorescente qui permet la révélation en UV.

Les adsorbants peuvent être : les gels de silice, ce sont de loin les plus courants ; l'alumine, fréquemment utilisée pour l'analyse de substances basiques. L'adsorbant peut être déposé sur différents supports : plaques d'aluminium, de plastique ou de verre.

Les rapports des hauteurs de migration du composé et du front de l'éluant sont appelés rapport Frontale, noté Rf défini par le rapport suivant :

$$R_f = d_{\text{substance}} / d_{\text{solvant}}$$

Dans la quelle :

$d_{\text{substance}}$: Distance parcourue par le composé (mesurée au centre de la tache)

d_{solvant} : Distance parcourue par le front du solvant.

L'éluant doit être choisi de telle sorte que produits et réactifs aient des Rf différents, afin de pouvoir les distinguer sur plaque (selon la figure suivante (Figure III.3)).[63]

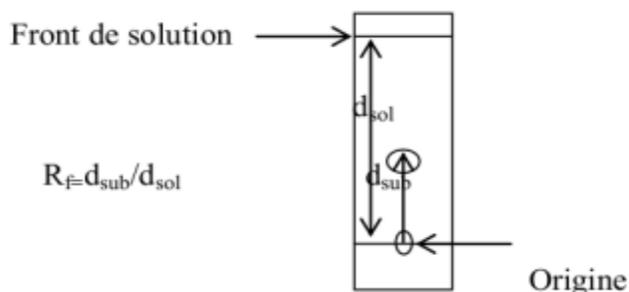


Figure III.3 : Schéma principe de chromatographie sur couche mince

La figure ci-dessous (Figure III.4) montre la plaque de CCM



Figure III.4 : Plaque de CCM

Les étapes de préparation des échantillons pour la chromatographie sur couche mince il est illustré dans la figure suivante (figure III.5)



Figure III.5 : les étapes de préparation des échantillons pour la chromatographie sur couche mince

III.4 Spectrophotométrie Infrarouge (FTIR) :

La spectrophotométrie infrarouge est une technique d'analyse qui consiste à soumettre un échantillon à un rayonnement infrarouge. Les molécules organiques soumises à ce rayonnement absorbent ces radiations en modifiant leurs énergies de vibration. Suivant les types de liaisons et de fonctions chimiques présentes dans le milieu, un spectre infrarouge caractéristique de l'échantillon ou de sa surface analysée est obtenu.

Principe :

Les techniques de spectrophotométrie infrarouge sont utilisées pour la détermination des groupements fonctionnels permettant de proposer la structure. Chaque liaison présente des vibrations caractéristiques de fréquence bien déterminée. Dans les conditions normales de température et de pression, les atomes et les groupements fonctionnels constituant le composé sont exposés à un rayonnement électromagnétique. Sous l'effet d'un rayonnement électronique infrarouge, les liaisons moléculaires s'absorbent une partie de cette énergie et vibrent selon les mouvements de différents types (vibrations d'élongation ou de déformation). Le domaine infrarouge, dans lequel se trouvent les énergies de vibration des liaisons moléculaires, est divisé en trois zones [64] :

- Proche infrarouge : $\lambda = 0.8$ à 2.5 mm (ou $\nu = 4000$ à 12500 cm^{-1}).
- Moyen infrarouge : $\lambda = 2.5$ à 25 mm (ou $\nu = 400$ à 4000 cm^{-1}).
- Lointain infrarouge : $\lambda = 25$ à 1000 mm (ou $\nu = 10$ à 400 cm^{-1}).

La figure ci-dessous (Figure III.6) représente l'appareil de spectroscopie infrarouge



Figure III.6 : L'Appareil de Spectroscopie Infrarouge.

La figure ci-dessous (Figure III.7) représente les étapes de préparation des échantillons pour l'analyse de spectrophotomètre IR

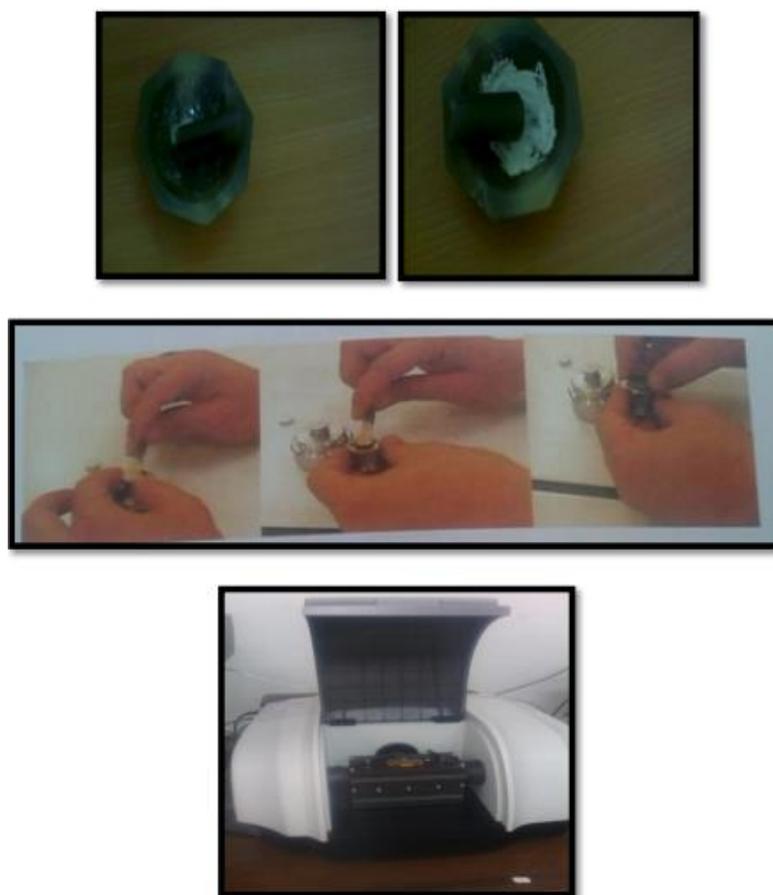


Figure III.7: les étapes de préparation des échantillons pour l'analyse de spectrophotomètre IR

III.5 Point de fusion :

Le point de fusion ou la température de fusion d'un corps représente la température à une pression donnée, à laquelle un élément pur ou un composé chimique passe de l'état solide à l'état liquide. Le point de congélation est la transition inverse. Elle est habituellement mesurée sous pression atmosphérique normale (1 atmosphère) et il y a coexistence entre état solide et état liquide entre ces deux points. Pour une substance pure, les points de fusion et de congélation sont théoriquement égaux et constants à pression fixe. Le point de fusion/congélation le plus connu est probablement celui de l'eau (0 °C), celui-ci ayant été pris comme zéro de l'échelle centigrade, souvent confondue avec l'échelle Celsius.

Il est possible de déterminer la nature d'une substance (identification) par la mesure de sa température de fusion. Toutefois, cette information n'est pas suffisante pour permettre une identification formelle, plusieurs molécules pouvant avoir une température de fusion très proche. Elle permet cependant d'éliminer du champ du possible des molécules ayant une température de fusion différente de celle mesurée. L'appareil de point de fusion est montré dans la figure suivante (Figure.III.8)

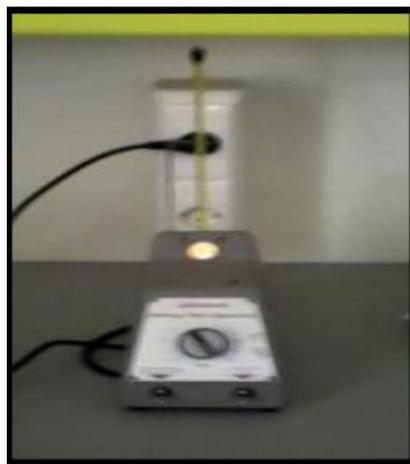


Figure III.8 : Schéma d'appareil point de fusion

III.6 Spectroscopie RMN :

Le terme RMN signifie Résonance Magnétique Nucléaire. C'est une technique spectroscopique utilisée en chimie analytique pour la détermination du contenu, de la pureté et des structures moléculaires présentes dans un échantillon. Cela nous donne des informations sur le nombre et les types d'atomes présents dans une molécule particulière. La base de la RMN est l'utilisation des propriétés magnétiques des noyaux atomiques. La RMN est l'un des outils les plus

puissants pouvant être utilisés pour déterminer la structure moléculaire de composés organiques. Il existe deux types courants de RMN : les RMN ^1H et ^{13}C . La principale différence entre les RMN ^1H et ^{13}C est que la RMN ^1H est utilisée pour déterminer les types et le nombre d'atomes d'hydrogène présents dans une molécule, tandis que la RMN ^{13}C est utilisée pour déterminer le type et le nombre d'atomes de carbone dans une molécule.

1) Les différences entre RMN ^1H et RMN ^{13}C :

Le Tableau suivante représente les différentes RMN ^1H et RMN ^{13}C

Tableau III : Les différences entre RMN ^1H et RMN ^{13}C

RMN	RMN ^1H	RMN ^{13}C
La différence		
Définition	Est une méthode spectroscopique utilisée pour déterminer les types et le nombre d'atomes d'hydrogène présents dans une molécule.	Est une méthode spectroscopique utilisée pour déterminer les types et le nombre d'atomes de carbone présents dans une molécule.
Détection	Détecté les noyaux de protons.	Détecte les noyaux de carbone.
Gamme de changement chimique	La plage de déplacement chimique de la RMN ^1H est 0-14 ppm.	La plage de déplacement chimique de la RMN ^{13}C est comprise entre 0 et 240 ppm.
La méthode	Pour obtenir les spectres de RMN pour la RMN ^1H , on utilise la méthode des ondes continues.	Pour obtenir le spectre RMN, peut utiliser la méthode de la transformée de Fourier.
Progression	Le processus de RMN ^1H est lent.	Le processus de RMN ^{13}C est rapide.
Pic de solvant	Les spectres de RMN ^1H ne donnent pas de pic de solvant	La RMN ^{13}C donne un pic de solvant.

2) Principes généraux de la RMN :

- L'échantillon de composé est dissous dans un solvant approprié et placé dans un très fort champ magnétique. Le proton a deux niveaux d'énergie différents.

- L'échantillon est irradié par une brève impulsion de radiofréquence. Cela perturbe l'équilibre entre les deux niveaux d'énergie : certains noyaux absorbent de l'énergie et sont promus au niveau supérieur.
- On détecte l'énergie libérée par le retour des noyaux au niveau d'énergie inférieur.
- Les calculs, traités, sont présentés sous la forme d'un spectre.

3) Utilisations de la RMN :

- Identification de la structure chimique
- Analyse de composition chimique
- Empreinte des matières premières
- Détermination de la pureté de l'échantillon
- Assurance qualité et contrôle
- Identification et confirmation du composé
- Analyse quantitative
- Analyse du groupe d'extrémité du polymère
- Examen de la cinétique de réaction
- Enquête mécanisme de réaction

III.7 Les Métaux de transition :

Les métaux de transition ont été ainsi appelés parce qu'ils semblaient assumer la transition entre les éléments à caractères métalliques très prononcés et les non-métaux (Anciennement métalloïdes). Dans le tableau de Mendeleïeff, ils constituent un pont entre les deux classes d'éléments. La caractéristique principale des métaux de transition est de présenter une couche d'orbitales d incomplètement saturée en électrons. Les 5 orbitales de se remplissent progressivement par acquisition de 1 à 10 électrons, selon une des règles de Hund. [65]

1) Nickel:

a. Description:

Le nickel, de symbole Ni, est un élément métallique de numéro atomique 28. Sa masse atomique moyenne est de 58,69 et occupe le huitième groupe de transition avec le fer et le Cobalt. Il est représenté sur notre planète par 5 isotopes stables, dont les masses atomiques se situent entre 57,96 et 63,96. L'isotope le plus abondant est ^{58}Ni (68,25 % des atomes).

Le nickel est le Vingt deuxième élément le plus courant dans la croûte terrestre. On le trouve associé au fer et dans un certain nombre de minéraux arséniés et sulfurés. C'est un métal de couleur blanc argenté, très brillant par polissage, dur, malléable et ductile. La chimie de coordination du nickel regroupe une grande variété de ligands mono et polydentés, susceptibles de former des complexes avec le métal oxydé.

b. Utilisations

De par son importance et l'ampleur de ses bienfaits, il constitue nos jours, parmi les principaux éléments de base, utilisé pour différentes industries. En effet, il s'utilise dans des domaines aussi divers et variés que la métallurgie (fabrication de pièces de monnaie, adjuvant pour certains alliages), l'industrie chimique (élaboration de catalyseurs, fabrication des batteries...), la médecine (blindage électromagnétique des appareils médicaux) et l'électronique (constituants internes des téléphones mobiles).[66]

2) Le cobalt :

De symbole Co, de numéro atomique 27 et de masse atomique 59, le cobalt est un métal de transition proche du fer, de couleur gris argenté lorsqu'il est pur, Cet élément est utilisé dans de nombreuses applications industrielles sous forme de métal ou de composés (oxydes, sulfate, sulfure, chlorure). Il entre notamment dans la composition d'alliages résistants utilisés dans les industries électrique, aéronautique et automobile, d'aimants permanents, d'outils de coupe, d'alliages chirurgicaux (prothèses), de fertilisants agricoles et d'additifs alimentaires pour animaux. Les sels de cobalt sont employés comme pigments (verre, céramiques, peintures, vernis...)

3) Le Cuivre :

Le cuivre (symbole Cu, masse atomique 29) est un métal qui a une couleur rose très particulière, de structure électronique externe $3d^{10}4s^1$. Le cuivre est un très bon conducteur thermique et électrique ; il réagit très lentement avec HCl concentré. La plupart des composés de cuivre (II) se dissolvent facilement dans l'eau en donnant l'ion hydraté bleu ($Cu(H_2O)_6^{+2}$ et $(CuCl_2 \cdot 2H_2O)$).

Les propriétés déterminant les emplois du cuivre et de ses alliages sont par ordre d'importance : la conductivité électrique, la résistance à la corrosion, la conductivité thermique, la malléabilité, l'aptitude au soudage et au brasage, les propriétés fongicides.[67]

III.8 Conclusion :

Les méthodes d'analyses physico-chimiques tels que Spectroscopie d'adsorption dans l'UV Visible, CCM, spectroscopie IF, point de fusion et le Spectroscopie RMN, est d'une grande importance dans différents domaines car elle permet de déterminer la composition chimique d'une substance inconnue.

Nous avons présenté dans ce chapitre les métaux de transition et les techniques expérimentales. Utilisées pour la caractérisation et l'étude spectroscopique et électrochimique des électrodes modifiées.

Chapitre IV

*Etude expérimentale et discussions des
résultats*

IV.1 Introduction :

La modification chimique des polymères permet de préparer une large gamme de produits à partir d'un seul polymère. Elle devrait connaître un développement très important

Nous sommes intéressés à l'élaboration d'une nouvelle matrice de poly (chlorure de vinyle) par la modification chimique du PVC (de type 4000M fabriqué à l'ENIP SKIKDA par polymérisation en suspension), utilisant N, N'(salicylidene propylène triamine) Par Réaction simple substitution nucléophile

Afin d'identifier la composition de la nouvelle matrice de PVC et PVC 4000M on a effectué un analyse Spectroscopique UV-visible, RMN et IR.

Ce chapitre est consacré sur les résultats et on va analyser et interpréter les résultats que nous avons essayé de fournir autant des essais que possible.

IV.2 Mode opératoire :

Selon une procédure publiée dans la littérature par Kumer et Mathew [68], préparation de polymère polystyrène modifié par base de schiff N, N'bis (salicydenepropylènetriamine), dans notre travail nous avons changé le polystyrène par du PVC (4000M) et basé sur la modification d'un PVC (4000M) par N, N'bis (salicydenepropylènetriamine), nous suivons la réaction à l'œil nu pour remarquer le changement de couleur, et suivons la pureté des réactifs par technique CCM, et suivons la point de fusion de PVC et PVC modifié.

En fin de réaction on récupère le PVC en utilisant de l'éthanol.

1) Le Montage de synthèse à reflux :

La figure ci-dessous (Figure IV.1) représente le montage de synthèse à reflux et le matériel utilisé dans notre étude :

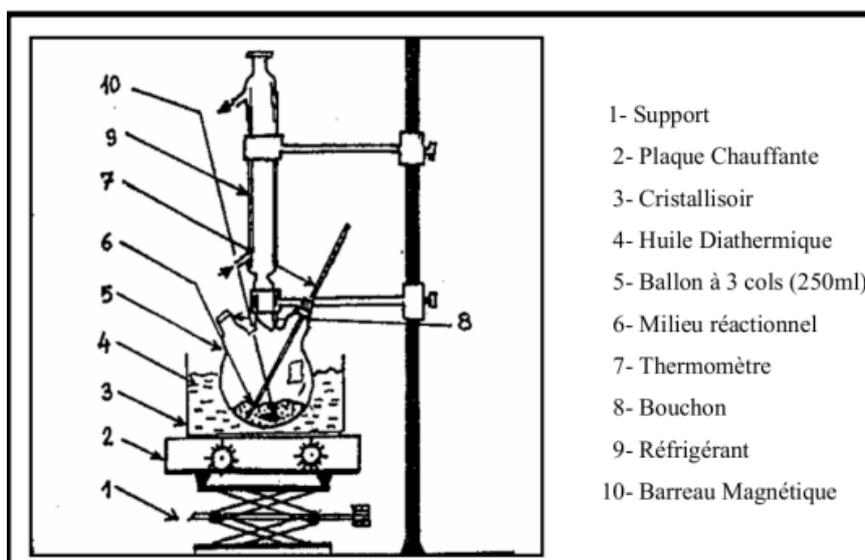


Figure IV.1 : Le montage de synthèse à reflux [69].

2) Les étapes de la modification chimique de pvc :

L'étape suivies sont résumés dans le schéma suivant (Figure IV.2) :

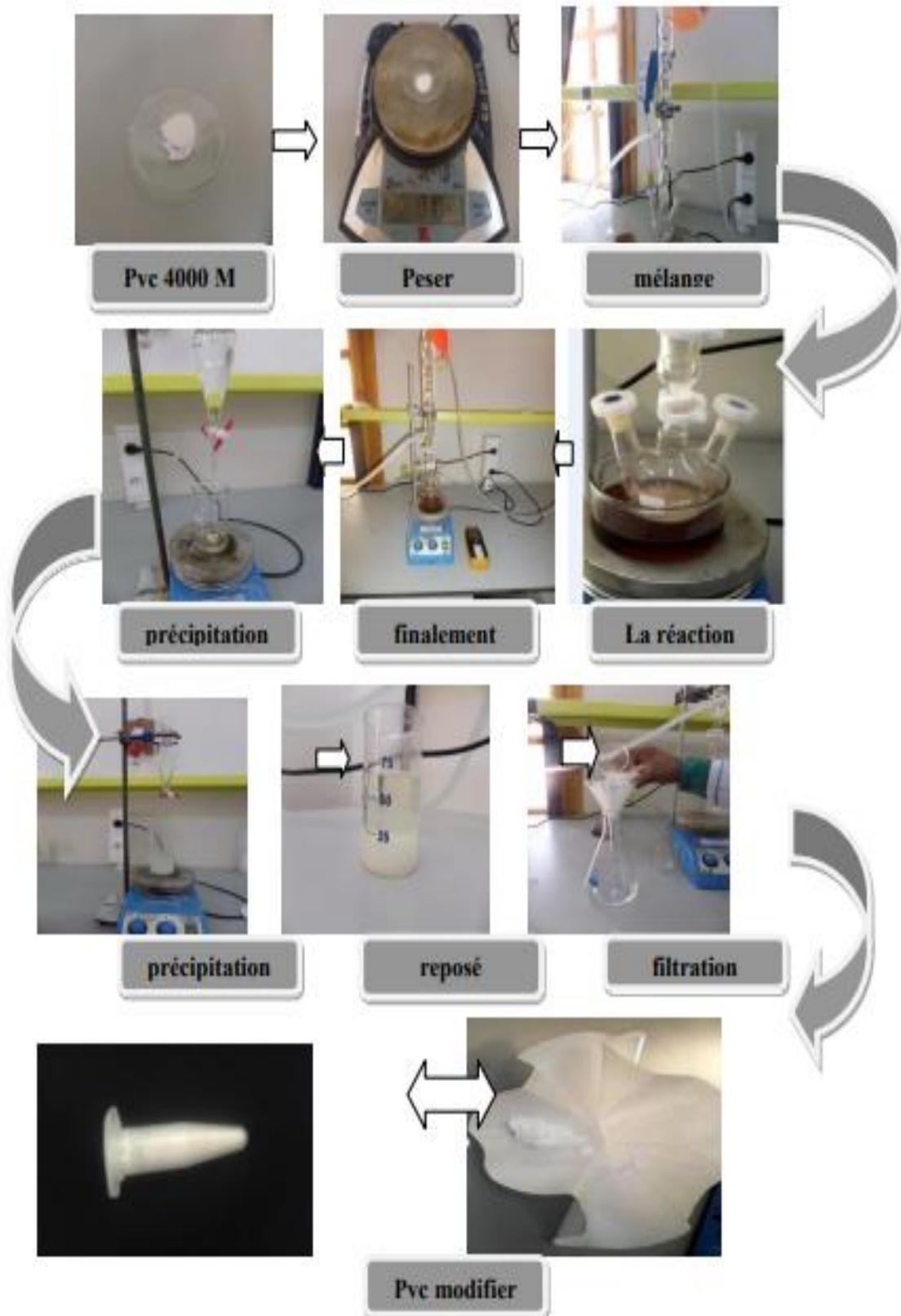


Figure IV.2 : Schéma des étapes de travail [70].

IV.3 Réaction de modification :

Le mécanisme réactionnel de pvc modifie est illustré dans la figure suivante (Figure.IV.3)

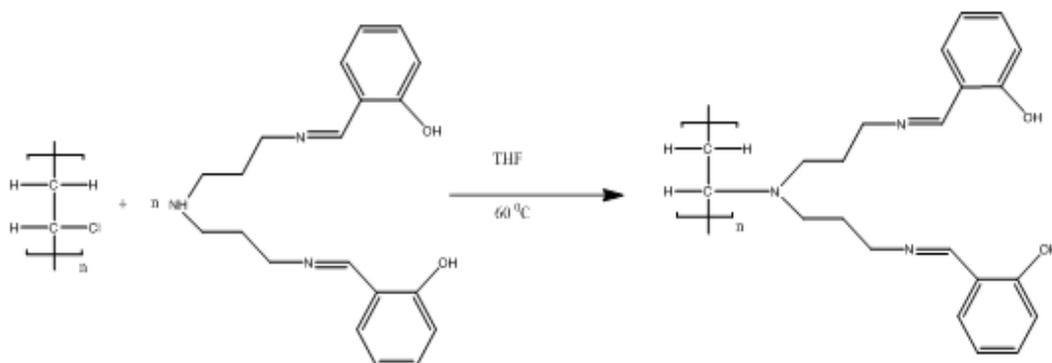


Figure IV.3 : mécanisme réactionnel de (PVC 4000M+ N, N'bis (salicylidenepropylènetriamine) (logiciel ChemDraw)

IV.4 Résultats des modifications :

1) Etude spectroscopique IRTF :

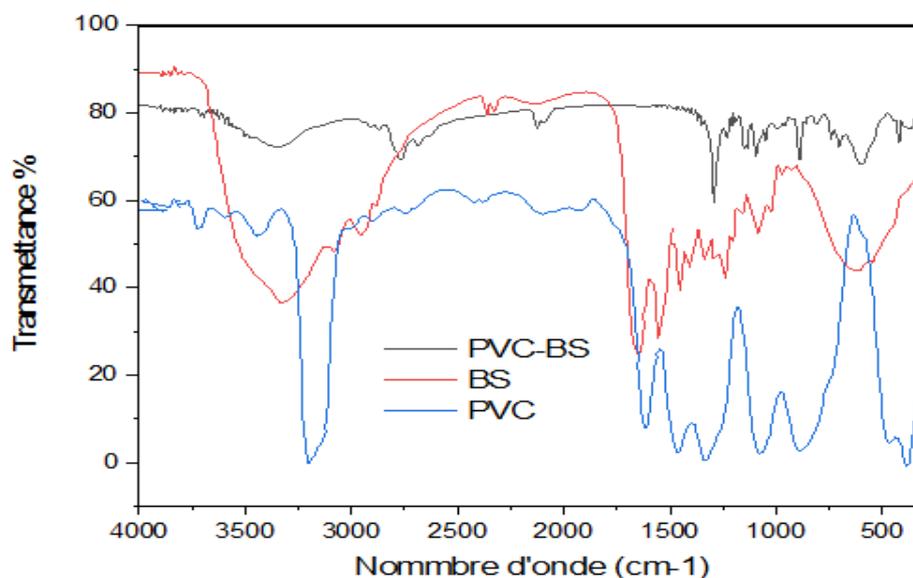


Figure IV.4 : Spectre infrarouge de : PVC (4000M), et de base de schiff, et Pvc (4000M) +base de Schiff [71]

Le tableau ci-dessous (Tableau IV. 1) résume les principales bandes de vibration du PVC (4000M) et base de Schiff et PVC (4000M) +base de schiff.

Tableau I : Principales bandes infrarouges caractéristiques du PVC (4000M) et base de Schiff et PVC (4000M) +base de schiff.

Composés synthétisés	Bande d'absorption (cm ⁻¹)					
	(C=N)	(C-O)	(O=H)	(C=C)	(C-H)	(C-Cl)
Base de schiff	1650	1200	3432	15488	2941	—
PVC (4000M)	—	—	—	—	2920	756
PVC (4000M) +base de schiff	1507	1350	3432	1550	2941	—

Les spectres infrarouges et les résultats obtenus présentent ci-après, ont permis d'exposer les principales bandes caractéristiques de vibration qui concernent le ligand base de Schiff et PVC (4000M) et PVC (4000M) +base de Schiff

Le spectre infrarouge de base de Schiff représenté sur la (figure 4) ci-après, montre une intense bande d'absorption au voisinage de 1650 cm⁻¹ correspond au groupe azométhine (C=N) ceci confirme la formation de ligand base de Schiff, et une large bande d'intensité moyenne dans la gamme 3100–3432 cm⁻¹ attribuée aux liaisons inter et intramoléculaires des groupes phénoliques (OH...NH). On observe ainsi une bande moyenne à 1548 c m⁻¹ montrée la vibration d'élongation de la double liaison aromatique (C=C) et une bande d'intensité moyenne observée vers 1200 cm⁻¹ représente la vibration d'élongation de la liaison (C-O). Comme on observe aussi un pic moyen vers 3100 cm⁻¹ indiqué la vibration de (C-H) aromatique et deux pics situés au voisinage de 2940 cor cm⁻¹ correspondants à la vibration d'élongation de (C-H) asymétriques et symétriques, une autre bande intense au voisinage de 1400 cm⁻¹ attribuée à la vibration d'élongation (C-N). Le spectre infrarouge de PVC (4000M) montre une intense bande au voisinage de 2920 cm⁻¹ dû à la vibration d'élongation de la liaison (C-H), comme on observe aussi un pic moyen vers 756 cm⁻¹ indiqué la vibration de (C-Cl).

Le spectre infrarouge de PVC (4000M) +base de Schiff montre une intense bande au voisinage de 1507 cm⁻¹ dû à la vibration de la liaison (C=N) du groupe azométhine,

La présence d'une bande aux alentours de 3432 cm⁻¹ correspondant aux vibrations de la liaison (O-H), et une bande intense à 1550 cm⁻¹ due aux vibrations de la double liaison

aromatique (C=C), et deux pics d'intensité moyenne apparaissent à 2941 cm⁻¹ montrent les vibrations d'élongations des liaisons aliphatiques (C-H), et des liaisons (C-O) à 1350 cm⁻¹, outre on observe l'absence de la bande caractéristique (C-Cl).

2) Résultat d'analyse RMN H1 :

La figure (IV.5) montre les spectres RMN H1 de pvc (4000M) :

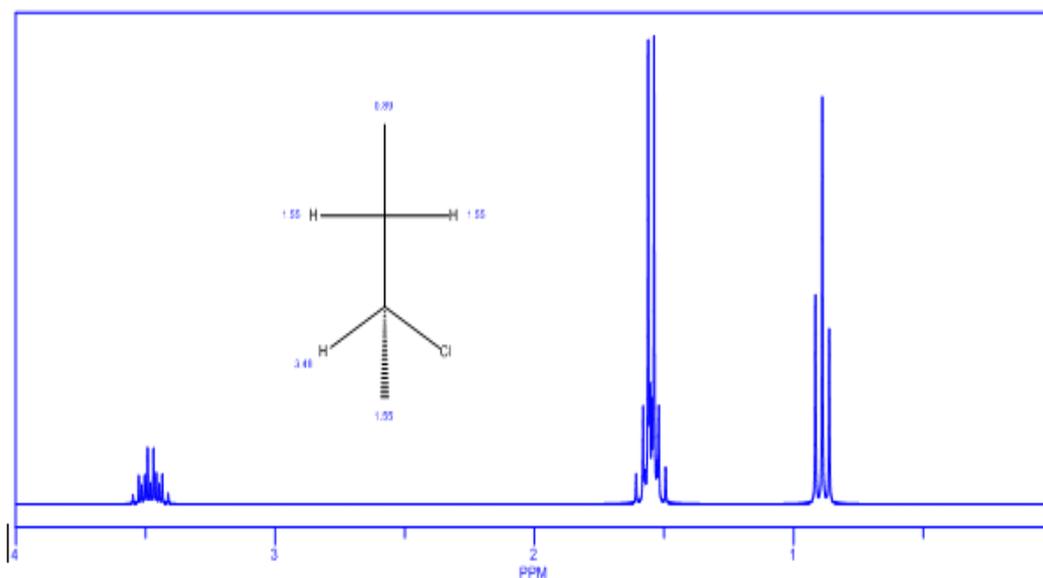


Figure IV.5 : Spectre RMN H1 de pvc (4000M) (logiciel ChemDraw).

La figure (IV.6) montre le Spectre RMN H1 de base Schiff :

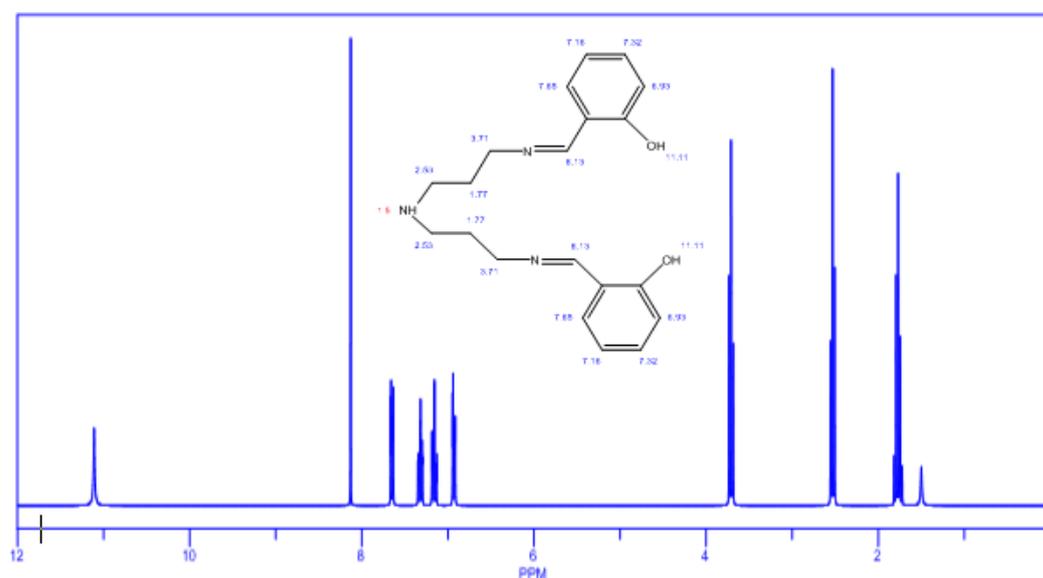


Figure IV.6 : Spectre RMN H1 de base Schiff (logiciel ChemDraw)

La figure (IV.5) montre le Spectre RM N H1 de pvc+ base des Schiff.

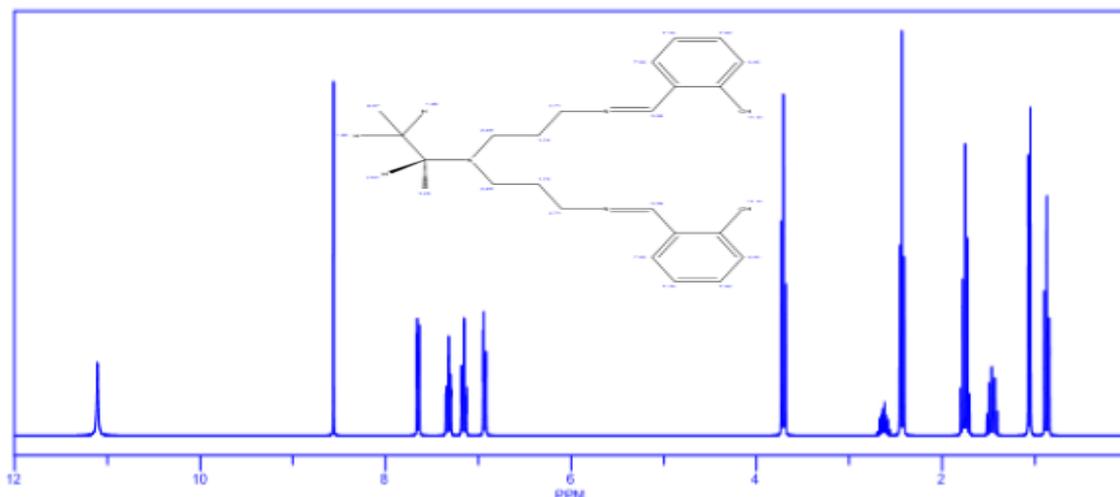


Figure IV.7 : Spectre RMN H1 de pvc+ base Schiff (logiciel ChemDraw).

3) Résultat d'analyse UV-VISIBLE :

La figure (IV.8) représenté le Spectre UV-Visible de : pvc et base de schiff et pvc+base de Schiff.

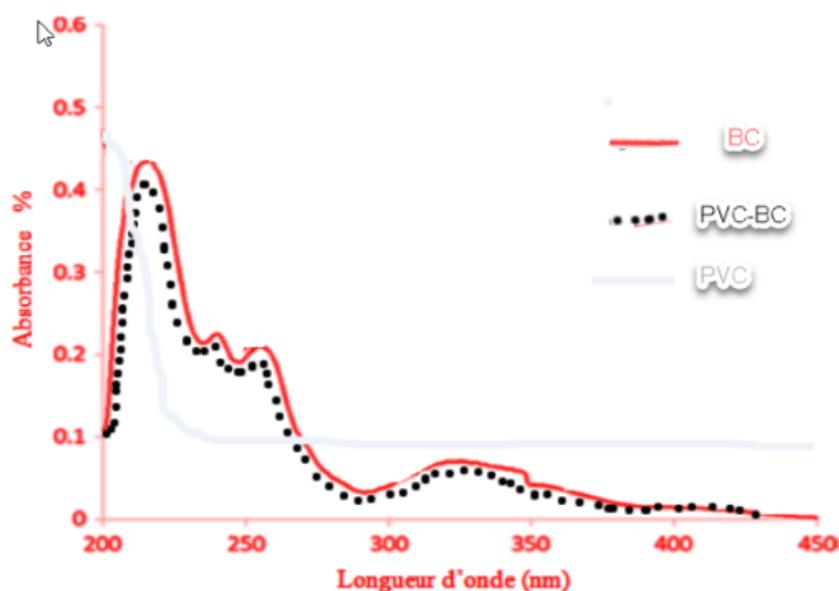


Figure IV.8 : Spectre UV-Visible de : pvc et base de schiff et pvc+base de Schiff (Arulantony et al., 2013 ; Harinath et al., 2013). [72]

Les résultats et les données de spectres sont regroupés dans le (Tableau IV .2) suivant :

Tableau II : Résultats de λ_{\max} (nm) et Absorbon par l'analyse UV-visible de : pvc et base de schiff et pvc+base de schiff.

	λ_{max}	A %
Base de Schiff	216	0,434
	240–252	0,224 - 0,205
	325	0.069
PVC - Base de Schiff	216	0,410
	240–256	0,211- 0,190
	325	0,059
PVC	298	négligeable

L'analyse UV-vis montrer que la molécule de chlore de PVC substituée par une amine Secondaire (N, N'bis (salicylidene)propylène) a partir d'absorption remarquable dans les graphes schématisée les résultats de la bande d'absorption en fonction de la longueur d'onde λ qui donne une valeur maximum qui montre une différence entre PVC blanc et PVC modifier.

IV.5 Taux d'absorption des ions métalliques en fonction du temps de contact :

En 2009 , Charef,N et Al [73] ont examiné l'adsorption de différent ions métalliques divalents (Ni^{+2} , Cu^{+2} , Pb^{+2} et Zn^{+2}) sur le polymère en solution aqueuse en fonction du temps de contact , ont été étudié avec une méthode d'équilibrage par lots , et a montré qu'un temps de 5 à 10 h était suffisant pour atteindre une sorption maximale des ions métalliques et que l'étendue de l'absorption des ions métalliques suivait l'ordre suivante : $Cu^{+2} > Zn^{+2} > Ni^{+2} > Pb^{+2}$. Les profils de capacité de liaison au PH ont monré que l'absorption d'ions métalliques de la résine augmentait avec l'augmentation du PH et atteignait un maximum à PH=06, l'effet de la masse de résine , de la concentration en ions métalliques et de la température sur l'étendue de l'absorption des ions métalliques a également été étudié .

Les résultats de cette étude indiquent également que ce polymère modifié peut être utilisé efficacement pour éliminer les métaux lourds .

IV.6 Conclusion :

Ce Chapitre se consacre généralement sur les résultats obtenus à partir des analyses physico-chimiques, l'analyse IR de PVC et PVC modifié montre que l'atome de chlorure du PVC est substituée par une amine secondaire.

A partir des spectres de la spectroscopie RMN et la spectrophotométrie UV-Visible montrent La différence entre les longueurs d'ondes de produit de départ et ceux des produits synthétisés ce qui confirme l'obtention des nouveaux produits.

Conclusion générale

Cette étude nous a permis d'avoir une idée générale sur le polychlorure de vinyle et de conclure qu'il existe une littérature très riche et variée sur l'intérêt de la modification de PVC 4000M produit par l'unité ENIP-CMPK de Skikda.

Au cours de notre étude, nous avons mis le point sur la méthode de modification de polymère organique (PVC) par bases de Schiff, La modification chimique de PVC sous faire plusieurs manières, l'une de ces manières est la substitution nucléophile d'un atome de chlore liée à la chaîne du PVC par N, N'-bis(salicylidènepropylène)triamine) Cette série des expériences nous permette d'obtenir d'une nouvelle matrice de PVC lie avec une amine secondaire à la place de chlore. et c'est le but de ce travail.

La structure de polyvinyle de chlorure modifier peut-être démontrée en utilisant IR et UV vis. La spectrophotométrie infrarouge a été utilisé pour voir s'il y a l'apparition de nouvelles fonctions dans les molécules synthétisées c'est-à-dire identifier les principaux nouveaux groupement fonctionnels (NO, N=C, OH phénolique ...etc.). L'examen des spectres permet de faire une première prédiction sur l'obtention de ce que nous cherchons.

L'UV Visible a été exploité dans l'analyse qualitative, par la comparaison de spectres des produits de départ avec le spectre de produit synthétisés, les résultats trouvés indiquent l'obtention de spectre différent de celles des produits de départ.

L'immobilisation de bases de Schiff sur des membrane de PVC a été signalée comme une excellente méthode de préparation d'électrodes sélectives d'ions pour la détermination et la séparation de cations tels que le chrome (III), fer (III), cuivre (II) mercure (II), nickel (II), cobalt (II) et l'argent (I).

Le pvc modifié est utilisé dans différents domaines tels que l'industrie pharmaceutique, la médecine ainsi que la biologie, de la chimie particulièrement dans l'oxydation d'oléfines les traitements des eaux et dans les réactions d'époxydations. Leur stabilité et leur efficacité catalytique offrent des applications potentielles ces dernières années, ce qui fait que leur développement ne cesse de s'accroître.

Bibliographie

Bibliographie

- [01]. Abdoulaye Seyne « propriétés physico chimique et d'usage de matériaux composites à charge dégradable produits par cobroyage », Doctorat de Toulouse, l'institut national polytechnique de toulouse, 2008.
- [02]. Les matières plastiques, « Livre Blanc du Chlore », capture par mémo web à partir de : <http://www.belgochlor.be/fr/H306.htm>
- [03]. Doctorat Paris Tech. T H È S E pour obtenir le grade de docteur délivré par l'École nationale supérieure des mines de Paris Spécialité — Science et Génie des Matériaux I. François Besson. Mélanges de polymères thermoplastiques à matrice biosourcée : amélioration de la résistance au choc d'un dérivé cellulosique. Le 18 décembre 2013
- [04]. Service de Sciences des Polymères, « Printemps des Sciences 2010 - Les polymères - Université libre de Bruxelles » [archive] [PDF], sur infosciences8.ulb.ac.be, mars 2010 (consulté le 3 novembre 2015)
- [05]. Société Francophone de Biomatériaux Dentaires P. WEISS © Université Médicale Virtuelle Francophone (le Date de création du document 2009-2010)
- [06]. Structure et propriétés des matériaux. Polymères et composites (une courte introduction).
- [07]. Plastiques biosourcés : étude de leur performance Environnementale comparativement aux plastiques pétrochimiques Par Laurent Gélinas Essai présenté au Centre universitaire de formation en environnement en vue de l'obtention du grade de maître en environnement (M. Env.) Sous la direction de Monsieur marc olivier maîtrise en environnement université de Sherbrooke mai 2013.
- [08]. « chloroéthylène » ESTS, consulté le 15février 2009.
- [09]. Etienne, D. Laurent, « Introduction à la physique des polymères », Edition DUNOD, Science sup, Paris (2002)
- [10]. George Odian, « Principals of polymerization», Polytechnic a, Paris, (1994), 823
- [11]. Dubord S., Introduction to plastics, IAPD, 9th edition, (2006)
- [12]. Martinez JMG, Taranco J., Laguna O., Collar EP., “Modification of polypropylene by maleic anhydride”, International polymer processing, 9 (3), (1994), p. 246-251.
- [13]. IARC Working Group on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, «Evaluations Globales de la Cancérogénicité pour l'Homme, Groupe 3 : Inclassables quant à

Bibliographie

leur cancérogénicité pour l'Homme » sur <http://mon.graphs.iarc.fr>, CIRC, 16 janvier 2009. Consulté le 22 août 2009

[14]. IP. Mercier et E. Marechal. Chimie des Polymères, Presses Polytechniques et Universitaires, Ramandes, Suisse (1996), 12,1

[15]. F. Z. Boukehil. Etude de la polymérisation de quelque dérive de 4-vinyle chlorure de benzyle et la modification du polymère obtenue, Mémoire de master en chimie. Université Oum El Bouaghi, 2012, PP 5,6 3

[16]. R. Perrin. J-P. Scharff. Chimie industrielle, deuxième édition, pp 584-585,588.

[17]. E.M. Fettes. Chemical reactions of polymers, New-York. Interscience (1984), Hight Polymers, vol (19).

[18]. J.M.C. Merry. Organique chemistry, by Wadsworth, Inc., (1984), p 215.

[19]. A. Haddad. Industries de. Chimie organique, Tome (2), OPU Université d'Alep, (1991)

[20]. K. Boudraa Eddine. Elaboration et caractérisation de réseaux de polymères interpénétrés à base de monomères d'acrylate de butyle (ABu) et d'éthyle-héxylacrylate (EHA) : Gonflement dans des solvants isotropes, Mémoire de magister, Université de Tlemcen, année 2006, p 9

[21]. Norman E., Allen S., Fundamentals of Polymer Degradation and Stabilisation, pp.1-19, (1992).

[22]. Titow V., PVC Plastics Properties, Ed. Elsevier Applied Science, pp. 103-110, (1926).

[23]. Pimpert S., Plastiques, risque et analyse thermique, l'Institut national de recherche et de sécurité (INRS), (1968).

[24]. Verdu. J, "Stabilisants", Techniques de l'Ingénieur, 1992, Vol. AM 3232, Pages : 1-13.

[25]. Bost. J, " Matière plastique" Tome I : Chimie et application, technique et documentation, Paris, 1974, Pages : 121-174.

[26]. Les matières plastique page : 09.

[27]. Membres de pvc INFO, mai 2006

[28]. Chafik Guerzi, « Scénarii d'Incendie –Explosion au niveau du complexe pétrochimique de Skikda Etude de cas unité éthylène », Mémoire de Magister, Université d'Oran le 09/01/2011. Page : 10, 11, 20, 21, 26, 30 – 37, 45 – 60, 62.

[29]. Abdelkrim Amrani, « Sonatrach opte pour la solution facile la complexe matière Plastiques de Skikda sera ferme », L'Expression, le 30 - 11 – 2013.

[30]. Amel Adda, « L'usine des matières plastiques n'est pas rentable : Sonatrach ferme le Complexe de Skikda », Le Financier, 29-11-2013 ;

Bibliographie

<http://www.djazairess.com/fr/lefinancier/40303>

- [31]. Roumadi Melissa, « Les arguments de Yousfi Fermeture du complexe CP1K », El Watan, 30-11-2013 ; <http://www.djazairess.com/fr/elwatan/436884>
- [32]. Khider Ouahab « Sonatrach veut reprendre le complexe pétrochimique de Skikda », Journal EL Watan, 16-12-2015 ; [https://www.agm.net/news/sonatrach-veut-reprendre-le-Complexe-pétrochimique-de-Skikda](https://www.agm.net/news/sonatrach-veut-reprendre-le-Complexe-petrochimique-de-Skikda)
- [33]. Wail Al Zoubi. (2013). Article du journal scientifique « Solvent extraction of metal ions by use of Schiff bases », Yeungnam University
- [34]. Melle. DERAFA WASSILA mémoire pour l'obtention du diplôme de magister option : chimie appliquée présente a la faculté des sciences département de chimie page 11.14.18
- [35]. Baronas R., Juozas K. ; Sensors, 8(8), pp.4800-4820, (2008).
- [36]. Schiff, H. « EineneueReiheorB.F. Watkins, J.R.Behling, E. Karic et A.L. Miller, J. An. Chemie », Pharmaceutics chimique, 35,49série 97, 1975
- [37]. C Schiff, H. EineneueReiheorB.C.Y. Wong et R.Mc Donald ; « la chimie Inorganique », Pharmaceutics chimique, 35, série 325, 1996.
- [38]. Schiff, H. « En ce qui concerne l'effet du phosphore sur einigeanorganischeSäuren Super chlorure (en allemand) », Justus Liebig. En génie Chimique, 102, 111–118, 1857.
- [39]. wail elzoubi, Journal of Coordination Chemistry, 2013
- [40]. P. Arnaud. Cours de chimie organique. 11ème édition ; Bordas, Paris (1978).
- [41]. C. Ouahes. Chimie Organique, Edition OPU (1988) 307.
- [42]. KADRI Mohammad Chaouki et LAKHEDARI Mohammed Amine. (2011). Mémoire de master « Acylation d'une amine primaire en vue de l'obtention d'un précurseur de base de Schiff » Faculté des sciences et de la technologie et science de la matière-Département de génie des procédés, Université Kasdi Merbah Ouargla.
- [43]. HENNI Abd El Hak. (2013). Mémoire de Magister « Synthèses et Caractérisations des Ligands,Complexes de Zinc et Complexes de Zinc-Alcalino-terreux »-Faculté des sciences Département de Chimie- Laboratoire de Chimie Inorganique et Environnement, Université Abou Bekr-Be-Lkaid – TLEMCEM.
- [44]. Université de Fribourg ; Chimie générale, campus virtuel suisse (CVS) (2005).
- [45]. S. Dutta et A. Chakratvorty. Polyhedron 13 (1994) 1811.
- [46]. C.Y.Wong et R.Mc Donald. Inorg. Chem. 35 (1996) 325.
- [47]. Y.Li, Y. Liu, W. Buo, J. Guo, et Y.Wang. Chem. Commun (2000) 155.
- [48]. V.Barda, J.Varquez, F.Lopez, R.Santillan, et N.Farfan.J.Org.-met.Chem. 23 (2005) 690.
- [49]. R.Manchauda; Coord. Chem. Rev. 1 (1995) 144.

Bibliographie

- [50]. T.L.Sidall, N.Miyaura, J.C.Huffman et J.K.Kochi. *J. Chem. Soc. Chem.Com.* (1983)
- [51]. M.S.Ray, R.BhaHacharya, S.Chaudhuri, L.Rigi, G.Bocelli, et G.Mukhopadhyay, A.Ghsosh. *Polyhedron* 22 (2003) 617.
- [52]. M.Mikuriya et A.Kawamori. *Chem.Lett.* (1995) 1095.
- [53]. M.Amirnasr, K.J.Schenk, Schenk, S.Meghdani, et M.Morshedi; *Polyhedron* (2005).
- [54]. L.Salmon et al. *Chem. Com.* (2003) 762.
- [55]. T.Le Borgne et al. *Chem, Eur, J.* 8 (2002) 773.1185.
- [56]. S. Dutta et A.Chakravorty, «hydrosolubles manganese (iii) et manganese (iv) complexes de tridenté onco ligands polyèdre », *polyhedron*, 13 série 1811, 1994.
- [57]. R. ROBSON, *AUST, J. CHEM*, 23, 2217 (1970)
- [58]. F. Z. Chiboub Fellah, thèse de doctorat, « Synthèse et détermination structurale de complexes », Université de Tlemcen, Algérie, 2008.
- [59]. C. Y.Wong et R.McDonald. «boronates dimères issus de la réaction de bases de SCHIFF et des acides boroniques», *Chimie inorganique*. 35, 325, 1996.
- [60]. Laidler Keith J. et Meiser John H., *Physical Chemistry* (Benjamin/Cummings 1982), p. 424
- [61]. Geismann, C.; Yaroshchuk, A.; Ulbricht, M. *Langmuir* 2007, 23, 76.
- [62]. A. Garici, N. Baouta, Mémoire de fin d'étude (DEUA), Université FERHAT-ABBES, Sétif, 1997.
- [63]. BOUNAB Nawal. Synthèse de nouveaux complexes de bases de Schiff de métaux de transition asymétriques de cuivre et de nickel contenant un résidu pyrrolique électropolymérisable, mémoire magister. UNIVERSITE FERHAT ABBAS-SETIF. Mai 2011
- [64]. Laboratoire de Chimie des Polymères, Département de Chimie, Faculté des Sciences, Université d'Oran Es-Senia, BP N° 1524, El M'Naouer, Oran 31000, Algérie Received 2 April 2007; accepted in revised form 21 June 2007
- [65]. M. GERLOCH ET EC.CONSTABLE ; *transition metal chemistry*, editions vch., weinheim ,new York, Tokyo, 211 (2000).
<http://www.lenntech.fr/data-perio/pb.htm#ixzz4gnuii6pi>
- [66]. A. M. EYAL, A. M. BARIEL, K. HAJDU and J. MIZRAH. (1990). *Solvent.Extractant and Ion Exchange*.
- [67]. FENANIR Fares. (2009). Mémoire Magister en génie pharmaceutique « Synthèse et caractérisation de nouvelles molécules à effet thérapeutique contenant des ligands base de Schiff » Université Ferhat Abbas de SETIF.
- [68]. Kumar, G.S.V. and Mathew, B. (2004) *J. Appl. Polym. Sci.*, 92, 1271

Bibliographie

- [69]. Rouane, A, Etude de l'huile tournesol époxydée comme bio-plastifiant du PVC , thèse magister , Sétif 2008 .
- [70]. Bennamia.z, modification chimique de poly(chlorure de vinyle) 4000M D'ENIP Skikda 2015 .60 : 34
- [71]. S, Fouzia Synthèse, Caractérisation et activités biologiques d'un ligand chélateur des ions métalliques, p65, 2018.
- [72]. Leelavathy C, Arulantony S (2013). Synthesis, spectral characterization and biological activity of metal (II) complexes with 4-aminoantipyrine derivatives, Spectrochemical acta part A: Molecular and biomolecular spectroscopy, 113, 346-355.
- [73]. N. CHAREF, L. ARRAR, A. OURARI, RUBA.M. ZALLOUM Et M. MUBARAK, Synthesis and Chelating Properties of Polystyrene Supported Schiff Base (N, N'-salicylidenepropylenetriamine) Resin Toward Some Divalent Metal Ions (2013) p 183.
- .