

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE EPOPULAIRE MINISTERE 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 : Science et Technologie

Filière : Industries pétrochimiques

Spécialité : Génie Pétrochimique

Présenté Par :

Zouzou Hadjer

Taba Zineeddine

Thème :

**Greffage de deux amines primaires aliphatique sur
un polymère PVC 4000M : caractérisation et
application**

14/06/2023

Soutenu publiquement le:
Devant le jury composé de:

Dr. Raoune Azeeddine
M^F. Aakrich Ahmed
Dr. Zobeidi Naoual

MCA (UKMOuargla)
MCA (UKMOuargla)
MAB (UKMOuargla)

Président
Examineur
Encadreur

Année universitaire 2022/2023





Remerciements

Je tiens à exprimer ma sincère gratitude à tous ceux qui ont contribué à la réalisation de mon mémoire. Tout d'abord, je souhaite remercier mon directeur de mémoire pour son soutien constant, ses conseils précieux et son expertise qui ont

Grandement enrichi mon travail. Je tiens également à remercier mes professeurs qui ont partagé leurs connaissances et m'ont guidé tout au long de ce projet. Mes sincères remerciements vont également à mes amis et ma famille pour leur soutien

Inconditionnel et leurs encouragements. Enfin, je suis reconnaissant envers toutes les personnes qui ont accepté de participer à mon étude et ont partagé leurs précieuses

Perspectives. Leur contribution a été essentielle pour la réussite de ce mémoire. Je suis profondément reconnaissant envers tous ceux qui ont apporté leur aide, leur expertise et leur soutien tout au long de ce parcours académique.



Dédicace

*Tout d'abord, je tiens à remercier DIEU
De m'avoir donné la force et le courage de mener à
bien ce modeste travail.*

Dédié à mes parents, ma famille, mes amis et mes professeurs, dont le soutien et l'inspiration ont été inestimables tout au long de ce parcours académique. Ce mémoire est un mélange de nos efforts collectifs et de votre encouragement constant. Merci du fond du cœur.

Par TabaZineeddine



Dédicace

Jedédiecettravailàmatrèschèremèreetàmonpère, qui m'ont vraiment soutenu, à ma grandefamilleetàmesfrèresetsœurs,ainsiqu'àmes amisetcamaradesd'études

Enfin,quetousceuxquiontparticipédeprèsoudeloindansl'élaboration

decetravailtrouventicil'expression

demareconnaissance:ilssereconnaîtront

Par ZouzouHadjer



Listedesfigures

ChapitreI: Généralité sur le Polychlorure de vinyle

FigureI.1 : Formule chimique du PVC

FigureI.2 : Polymérisation de PVC

FigureI.3 : Réaction de dégradation PVC

FigureI.4 :La formule chimique de PVC

FigureI.5 : Développement de PVC

FigureI.6 : Application industrielles PVC

FigureI.7 : Quelques produits en PVC

Chapitre II : Matériels et Méthodes

FigureII.1 : Schéma opératoire la modification du PVC

FigureII.2 : schéma opératoire des analyses

Chapitre III : résultats et discussion.

FigureIII.1 : Courbes de variation de la conductivité électrique avec le temps pour des solutions aqueuses de cations métalliques (Pb^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , et Ni^{+2} , $Mo + 2$) en contact

FigureIII.2 : conductivité P0

FigureIII.3 : conductivité P1

FigureIII.4 : conductivité P2

FigureIII.5 : Spectre infrarouge de P0

FigureIII.6 : Spectre infrarouge de P1.

FigureIII.7 : Spectre infrarouge de P1

ListedesTableaux

ChapitreI: Généralité sur le Polychlorure de vinyle

TableauI: Caractéristique PVC

TableauII: les groupes des polymères

TableauIII: les différentes techniques de polymérisations

Chapitre II :Matériels et Méthodes

TableauI : Les amines aliphatique

TableauII : caractéristique de THF

TableauIII : caractéristique de KI

Chapitre III : résultats et discussion.

TableauI : la conductivité

TableauII : Résultats de λ_{\max} (nm) et Absorbons par l'analyse UV- visible

TableauIII : Principales bandes infrarouge caractéristique du P1, P2

Listedesabréviations

PVC : Polychloruredevinyle.

ENIP : EntrepriseNationalede l'IndustriePétrochimique

THF : Tétrahydrofurane

KI : Iodure de potassium

UV :Ultra-Violet-Visible.

IR : Infrarouge.

P0 :Polychloruredevinyle non modifie

P1 : PVC modifie par (Bis(3-aminopropyl))

P2 : PVC modifie par (1.2 diamine benzène)

INTRODUCTION GENERAL :	9
CHAPITRE I :	12
GENERALITE SUR LE POLYCHLORURE DE VINYLE	12
I.1. INTRODUCTION :	13
I-2- DEFINITION DE PVC :	13
I-3- DEFINITION DE PVC 4000M :	13
I.4. STRUCTURE DU PVC :	14
I.5. PROPRIETE DE POLYCHLORURE DE VINYLE (PVC):	15
<i>I.5.1 propriétés chimiques :</i>	15
<i>I.5.2 propriétés mécaniques :</i>	15
<i>I.5.3 propriétés physiques :</i>	15
I.6- ELABORATION DU PVC :	15
I.7 DEGRADATION DE PVC :	16
I.7. GENERALITESURLEPOLYMERE:	16
<i>I.7.1 Polymère.....</i>	16
<i>I.7.2 les types de polymères :</i>	17
<i>I.7.3 La polymérisation :</i>	18
I.8 MODIFICATION DU POLYMERES (PVC) :	19
I.9 APPLICATION ET L'UTILISATION DE PVC :	20
<i>I.9.1 les principales application de Pvc au monde :</i>	20
<i>I.9.2 Consommation du PVC de ENIP Skikda :</i>	21
I.10 CONCLUSION :	22
CHAPITRE II : MATERIELS ET METHODE	23
II.1 INTRODUCTION :	24
II.2 RAPPELLE THEORIQUE :	24
<i>II.2.1. Définition d'amine :</i>	24
<i>II.2.2 Les types d'amine :</i>	24
II.3 LES PRODUITS CHIMIQUE UTILISES :	24
<i>II.3.1 les réactifs :</i>	24
<i>II.3.2 solvant utilise :</i>	25
<i>II.3.3 catalyseur utilise :</i>	25
II.3.4 MATERIELS :	25
II.3. 5 LE SCHEMA DU TRAVAIL :	26
II.3.6 MODE OPERATOIRE :	26
<i>II.3.6.1 préparation amino-PVC (avec Bis(3-aminopropyl)) :</i>	26
<i>II.3.6.2 préparation amino-PVC (avec 1.2diamine benzène) :</i>	26
II.3.7 REACTIONSDESMODIFICATIONS :	27
<i>II.3.7.1 bis(3-aminopropyl) :</i>	27
<i>II.3.7.2 1.2diamine benzène :</i>	27
II.3.7 RESULTAT DU MODIFICATION :	28
II.3.8 EXTRACTION D'IONS METALLIQUES :	28
<i>3.8.1 les produits chimique utilises :</i>	28
<i>3.8.2 Matériels :</i>	29
<i>3.8.3 le schéma du travail :</i>	29
<i>3.8.4 Mode opératoire :</i>	30
3.9 CONCLUSION :	31

CHAPITRE III: RESULTATS ET DISCUSSION	32
III.1 INTRODUCTION :	33
III.2 RAPPELLE THEORIQUE :	33
<i>III.2.1 La Spectroscopie IR</i> :	33
<i>III.2.2 La Spectroscopie UV</i> :	33
III.3 CARACTERISATIONS :	33
<i>III.3.1 Étude cinétique</i> :	33
<i>III.3.2 Consultation de résultat de la Conductivité</i> :	36
<i>III.3.3 Analyse d'UV</i> :	36
<i>III.3.4 Consultation de résultat d'UV</i> :	36
<i>III.3.5 Ana lyse IR</i> :	37
<i>III.3.6 Consultation de résultat d'IR</i> :	38
III.4 CONCLUSION :	39
CONCLUSION GENERALE :	37
BIBLIOGRAPHIE :	38

Introduction Général

Introduction Général

Le polychlorure de vinyle (PVC) est un polymère très présent dans notre vie quotidienne

Il couvre tous les secteurs d'activité économique. C'est aussi l'un des plus utilisés ces dernières années. Il est la deuxième matière plastique la plus utilisée dans le monde, après le Polyéthylène

Le PVC est un choix idéal pour les installations de traitement des eaux en raison de ses propriétés chimiques et physiques, de sa durabilité, de son installation facile et de son faible entretien

Le chlorure de polyvinyle (PVC) est l'un des polymères les plus importants et les plus polyvalents grâce à ses propriétés physico-chimiques et biologiques exceptionnelles. Le PVC est employé dans divers domaines d'application [1], notamment le domaine médical. En fait, de nombreux articles médicaux sont en PVC, tels que : les poches de sang, les cathéters à demeure et les cathéters urinaires.. Par conséquent, l'amélioration de la résistance bactérienne des surfaces polymères est une préoccupation majeure. La tendance actuelle pour atteindre cet objectif est la modification chimique des surfaces polymères. La modification de surface peut être réalisée par traitement physique tel que le plasma, ou par modification chimique directe telle que le greffage chimique [2]

Il est également écologique et économique, ce qui en fait un choix judicieux pour les entreprises qui cherchent à réduire leur impact environnemental tout en maintenant des normes élevées de qualité de l'eau.

La modification de PVC est un processus important dans l'industrie des polymères qui permet d'améliorer les propriétés du matériau . Les modifications peuvent être apportées à la structure moléculaire ou physique du PVC pour améliorer sa résistance, sa durabilité et sa flexibilité

Dans ce bref mémoire, notre objectif est : c'est préparer une bonne modification par deux type d'amines primaires aliphatique de haute qualité pour modifier la matrice PVC

4000M à utiliser comme support. Et s'agit de l'utilisation du composé final dans le traitement de l'eau émise par la source pour capter les métaux toxiques

Il se compose sur 3 chapitres.

Chapitre I :

Généralité sur le Polychlorure de vinyle

I.1.Introduction :

Dans la vie quotidienne on utilise le pvc comme un produit essentiel dans une grande variété d'applications, allant des tuyaux d'eau aux revêtements de sol en passant par les fenêtres et portes

C' est l'un polymères les plus produits au monde , son ubiquité sa facilité de mise en œuvre et son faible cout , garantissent encore de nombreuses application

I-2- Définition de PVC :

Le PVC (polychlorure de vinyle) est un matériau thermoplastique largement utilisé dans diverses applications industrielles et domestiques. Il est fabriqué à partir de chlorure de vinyle monomère, qui est polymérisé pour former des chaînes moléculaires longues et stables. Il est préparé à partir de deux matières premières : à 57 % de sel de mer (Na Cl) et à 43 % de pétrole ; c'est la seule matière plastique constituée par plus de 50 % de matière première d'origine minérale.

Le PVC se présente sous forme de poudre et a plusieurs types. Selon la modification finale décomposée à utiliser, certaines substances sont ajoutées à cette poudre (produits chimiques, stabilisants, plastifiants, etc.)

I-3- Définition de PVC 4000M :

Chlorure de polyvinyle (PVC 4000 M). Produits vendus par l'entreprise Industries pétrochimiques nationales de Skikda (ENIP). (PVC 4000M) est un polymère Thermoplastique, fabriqué par un procédé de polymérisation en suspension. Il apparaît dans Sous forme de poudre blanche dont les caractéristiques essentielles sont définies dans le(tableau I.1) Suivant[3] :

Tableau I.1 caractéristiques du PVC4000M

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.4. Structure du PVC :

Le PVC est une sorte de matériau polymère qui utilise un atome de chlore pour remplacer un atome d'hydrogène dans le polyéthylène. C'est un polymère amorphe avec un petite quantité de structure cristalline. la structure de ce matériau est la suivante : $-(CH_2-CHCl)_n-$ [4]

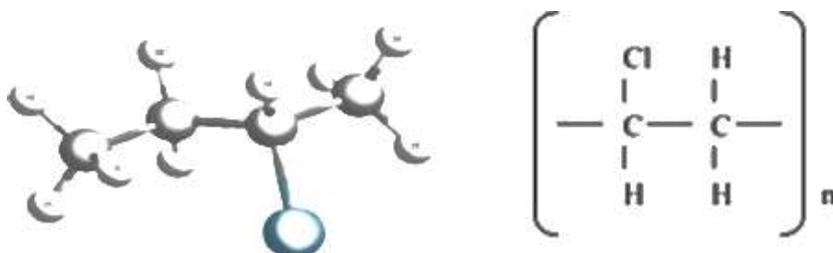


Figure I .1 Formule chimique du PVC

I.5. Propriété de polychlorure de vinyle (PVC):**I.5.1 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 [5.6]

I.5.2 propriétés mécaniques :

Le PVC présente une bonne rigidité à température ambiante, ainsi qu'une excellente résistance à l'abrasion il présente par contre une certaine fragilité au froid, notamment une fragilité au choc à température inférieure à -10 °C dans le cas du PVC plastifié, le seul de température où apparaît cette fragilité peut être abaissée [7]

I.5.3 propriétés physiques :

Le PVC est un polymère amorphe qui présente une très faible cristallinité (de l'ordre de 7%) dont la masse volumique est de : 1.4 g/cm³ pour les mélanges non plastifiés : 1.2 à 1.3 g/cm³ pour les mélanges plastifiés [8]

I.6- 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 de sel (chlorure de sodium: NaCl) 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 la figure [9]

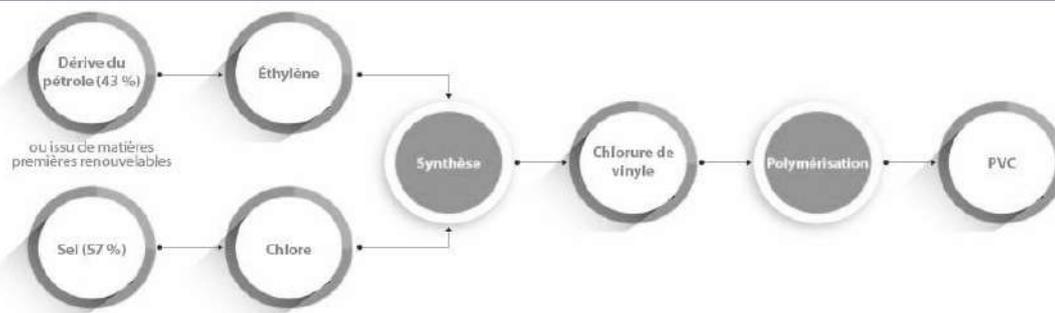


Figure II .2. Développement de PVC

I.7 Dégradation de pvc :

La dégradation est une dehydrochloration spontanée qui se produit lors de mise en œuvre à des températures relativement, la dégradation commence par une réaction d'initiation sur des points faibles de la structure de PVC par le changement indésirable des propriétés (mécanique, électrique, optique), est à deux types de dégradations sur cette polymère ce sont :

Dégradation thermique (thermolyse) [10]

Dégradation par la lumière (photolyse)

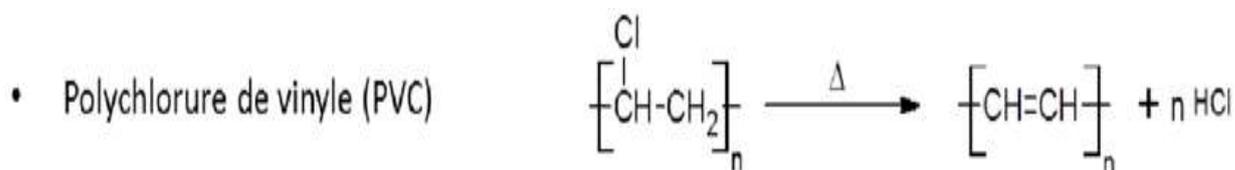


Figure I.3 réaction de dégradation pvc Thermolyse

I.7.Généralité sur le polymère:

I.7.1 Polymère :

Un polymère est une molécule de grande taille composée de répétitions de petites unités appelées monomères. Les polymères sont souvent synthétisés à partir de produits pétrochimiques et sont utilisés dans une variété d'applications, notamment dans les plastiques, les adhésifs et les fibres. Les polymères ont des propriétés physiques et chimiques uniques qui les distinguent des autres matériaux. Par exemple, ils peuvent être moulés en différentes formes, résister à la chaleur et aux produits chimiques, et être très légers et résistants.

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

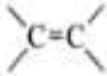
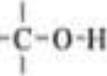
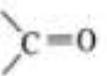
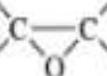
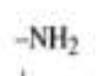
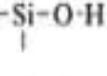


Figure III.4 La formule chimique d'un polymère

M=motif monomère(motif de répétitions)

N =degré de polymérisation ; nombre de fois que l'on rencontre M dans la molécule [11]

Tableau II .2 les groupes des polymères

Groupes	Structures	Fonctionnalité
Groupe vinyle		2
Groupe hydroxyle		1
Groupe carbonyle		2
Groupe oxirane		2
Groupe amine		1 ou 2(a)
Groupe silanol		1

I.7.2 les types de polymères :

Il existe deux types de polymères : les polymères naturels et les polymères synthétiques. Les polymères naturels sont produits par des organismes vivants, tels que les protéines, les glucides et

l'ADN. Les polymères synthétiques sont fabriqués à partir de matières premières pétrochimiques, telles que le pétrole et le gaz naturel.

Les polymères synthétiques peuvent être classés en fonction de leur mode de polymérisation, de leur structure moléculaire et de leurs propriétés physiques. Les exemples comprennent les polyéthylènes, les polystyrènes, les polyamides et les polyuréthanes

I.7.3 La polymérisation :

est un processus chimique qui consiste en la transformation des molécules simples en molécules plus complexes appelées polymères. Ce processus est généralement initié par une réaction d'ouverture de cycle ou de rupture de double liaison, suivie d'une réaction de propagation qui permet la formation de liaisons covalentes entre les monomères. La polymérisation peut être réalisée à partir de différents types de monomères, tels que les alcènes, les alcynes, les diènes, les époxydes, les acides carboxyliques, etc.

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 [13]



Figure I.5 Développement de PVC

Tableau III.5 les différent technique de polymérisation

Techniques	Avantages	Inconvénients
En masse	<ul style="list-style-type: none"> • Simplicité • Le polymère obtenu est pur 	<ul style="list-style-type: none"> • Difficulté d'évacuation des calories produites par la réaction
En solution	<ul style="list-style-type: none"> • Bonne maitrise de la température de réaction 	<ul style="list-style-type: none"> • Nécessite généralement l'élimination de du solvant après la polymérisation • Réaction assez lente • Méthode peu adaptée à l'obtention de masses moléculaires élevées
En suspension	<ul style="list-style-type: none"> • Bonne maitrise de la température de réaction • Généralement la réaction à lieu en milieu aqueux, ce qui évite l'emploi d'un solvant organique couteux. • Le polymère est produit sous forme de granulées faciles à isoler 	<ul style="list-style-type: none"> • Réaction assez lente • Méthode peu adaptée à l'obtention de masses moléculaires élevées <p>Le polymère obtenu contient des traces d'argent émulsifiant et du diluant (eau) dont il est difficile de le débraser.</p>
En émulsion	<ul style="list-style-type: none"> • masses moléculaires élevées • Réaction rapide • Bonne maitrise de la température de réaction. 	<ul style="list-style-type: none"> • Le polymère est difficile à séparer du savon
En phase gazeuse	Baisse des couts	

[14]

I.8 Modification du polymères (PVC) :

La modification est consisté le changement de la nature des groupements réactifs portés par une chaîne polymère. La modification peut avoir lieu sur les groupes fonctionnels ou les instauration en bout de chaîne, sur les chaînes latérales ou au niveau de structure principal des polymères La modification chimique des polymères peut avoir lieu avec une augmentation de la masse molaire du polymère, avec diminution de cette masse (dépolymérisation] dégradation des polymères, coupure de chaîne, etc.) ou sans variation de cette masse .

Comme c est le pvc un polymères aussi subir à plusieurs réactions pour la modification comme la deshydrochloration[15] et la dégradation[16,17], greffage de réticulation[118.19.20] ... , chaque réaction et modification a des conditions opératoires (température , pression, masse moléculaire, solvant , réactifs ...) spéciale ,elle devrait connaitre un développement très important [21]

I.9 Application et l'utilisation de PVC :**I.9.1 les principales application de Pvc au monde :**

Le PVC est largement présent dans notre quotidien. Il existe autant de formulations spécifiques de PVC que d'applications industrielles. Ainsi selon que le PVC soit utilisé pour des produits dans les secteurs de la puériculture, du médical, de la papeterie, du bâtiment, de l'automobile ou encore du nucléaire, les formulations seront différentes afin de s'adapter aux cahiers des charges et aux réglementations concernant chaque famille de produits. Les principales applications sont les suivantes :

- Dans l'habitation et la construction : revêtements de sols et de murs, ameublement, fenêtres, cloisons, volets, canalisations d'adduction et d'évacuation, clôtures, profilés divers, etc... Les produits phares dans le secteur de la construction restent les tubes et fenêtres dans le bâtiment [22]

- Dans l'emballage : bouteilles, flacons, films souples et rigides, boîtes pour corps gras, boîtes pour pâtisseries etc. Dans ce secteur industriel de l'emballage, le PVC représente 5% du marché contre 85% du PET (polyéthylène téréphtalate) et 10% pour le verre.

- Dans le domaine électrique : on retrouve du PVC dans les câbles, gaines, chemins de câbles, boîtiers, etc...

- Dans les biens de consommation courante : textile, maroquinerie, chaussures, bottes, habillement, articles de bureaux, papeterie, jouets etc.

- Dans l'industrie automobile : pièces techniques,¹ garnitures intérieures, tableaux de bord etc.

- Dans le domaine médical : matériel hospitalier (tubes de transfusion, poches à sang et à perfusion, gants médicaux, alèses, etc...) [23]

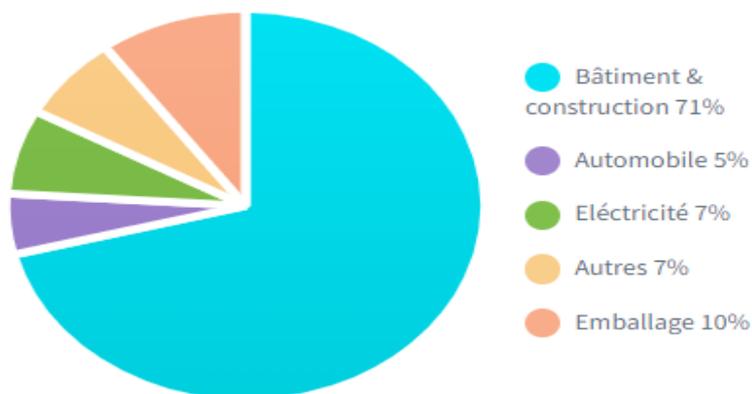


Figure I.6 : Application industrielles de PVC



Figure .7 : Quelques produits en PVC

I.9.2 Consommation du PVC de ENIP Skikda :

La consommation nationale résines de base est estimée à 150.000 tonnes/an sur laquelle l'entreprise nationale ENIP fournit 20.000 tonnes de résines PVC et 32.000 tonnes de résines PEBD. Le PE et le PP sont importés en attendant le démarrage de production du projet Sonatrach-Total de vapocraquage à Arzew. Globalement les 2/3 des matières premières sont importées. Les plastiques composites sont de plus en plus développés dans les pays occidentaux et les composants plastiques standard continuent à migrer vers les pays à bas salaires. Ceci nous amène à dire que le positionnement de l'Algérie doit être mixte : développer la production de matière première (EIP Skikda et projet vapocraquage d'Arzew avec TOTAL) pour répondre à la forte demande locale qui boostera l'industrie manufacturière et dégagera une part à l'exportation. Mais aussi, créer une industrie de plastique composite et de matériaux innovants de dernière génération à forte valeur ajoutée, respectueuse d'un développement durable.[24]

I.10 Conclusion :

Dans ce chapitre nous avons connu les polymères et la procédure de fabrication le types de polymères un matière thermoplastique c est polychlorure de vinyle (PVC) et PVC4000M nous avons fait connaissance a ces propriétés et caractéristiques et les possibilités de la modification et les réactions pour donne le polymère modifie qui en trouve dans plusieurs applications et utilisations de cette matière dans la vie quotidien , et aussi donne ce chapitre nous présentons L'entreprise nationale de la pétrochimie(ENIP) de Skikda qui commercialisent le PVC 4000M et sa consommation de ce polymère .

Chapitre II : Matériels et Méthodes

II.1 Introduction :

Après la recherche de bibliographie sur les polymères et sur le polychlorure vinyle(PVC), la modification qui possible a faire sur le PVC 4000 M l'ENIP SKIKDA et possibilité de greffage des groupes d amines sur le PVC 4000 M pour modifie de ce polymère. Dans ce travail nous somme intéressé à l'application de produit utilise.

II.2 Rappel théorique :

II.2.1. Définition d'amine :

Une amine est un composé chimique organique qui dérive théoriquement de l'ammoniac par substitution de chaînes hydrocarbonées aux atomes d'hydrogène de l'ammoniac.

II.2.2 Les types des amine :

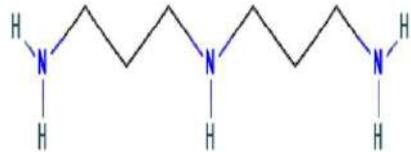
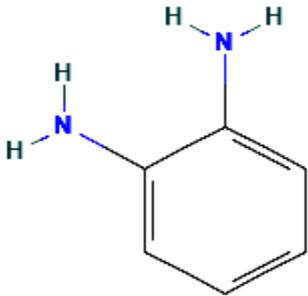
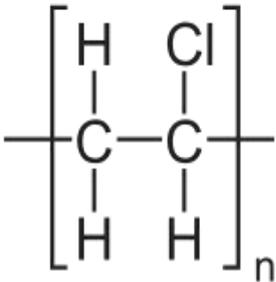
Il y a trois types sont : amines primaires, amines secondaires et amines tertiaires, sont respectivement substitués d'une molécule d'hydrogène, deux ou trois.

Nous avons utilisé deux amines primaires aliphatiques pour le greffage sur le PVC 4000 M

II.3 les produits chimique utilises :

II.3.1 les réactifs :

Tableau II.1 les réactifs

Réactifs	Bis(3-aminopropyl)	1,2 diamine benzène	PVC 4000M
formule	$C_6H_{17}N_3$	$C_6H_8N_2$	$(CH_2-CHCl)_n$ <i>n : 700 à 1500</i>
Structure			
Masse molaire	131,28 g/mol	108,14 g/mol	/
L état	Solide	solide	solide
T° ébullition	150°C	150°C	/

II.3.2 solvant utilise :

Le **tétrahydrofurane (THF)** est composé organique hétérocyclique utilisé en synthèse organique comme solvant et comme précurseur pour la synthèse de polymères

Tableau II.2 Caractéristique de THF

Solvant	THF
Formule	C ₄ H ₈ O
Masse molaire	72,11 g/mol
L'état	liquide
T° ébullition	67°C

II.3.3 catalyseur utilise :

L'**iodure de potassium** est un composé inorganique de formule chimique **KI** et utilise pour catalyseur nucléophile pour l'alkylation de chlorures d'alkyle, bromures d'alkyle ...

Tableau II.3 Caractéristique de KI

Catalyseur	iodure de potassium
Formule	KI
Masse molaire	166g/mol
L'état	solide
T° ébullition	67°C

II.3.4 Matériels :

Spatule	Tube Dégagement,
Cristalliseur	Fiole A Vide
Bécher	Barreau magnétique
Entonnoirs	ampoule a décante.
Réfrigérant	Erlenmeyer
Ballon Bicol	Montage a Reflux
Balance	Plaque Chauffant
Agitateur	Thermocouple.

II.3. 5 le schéma du travail :

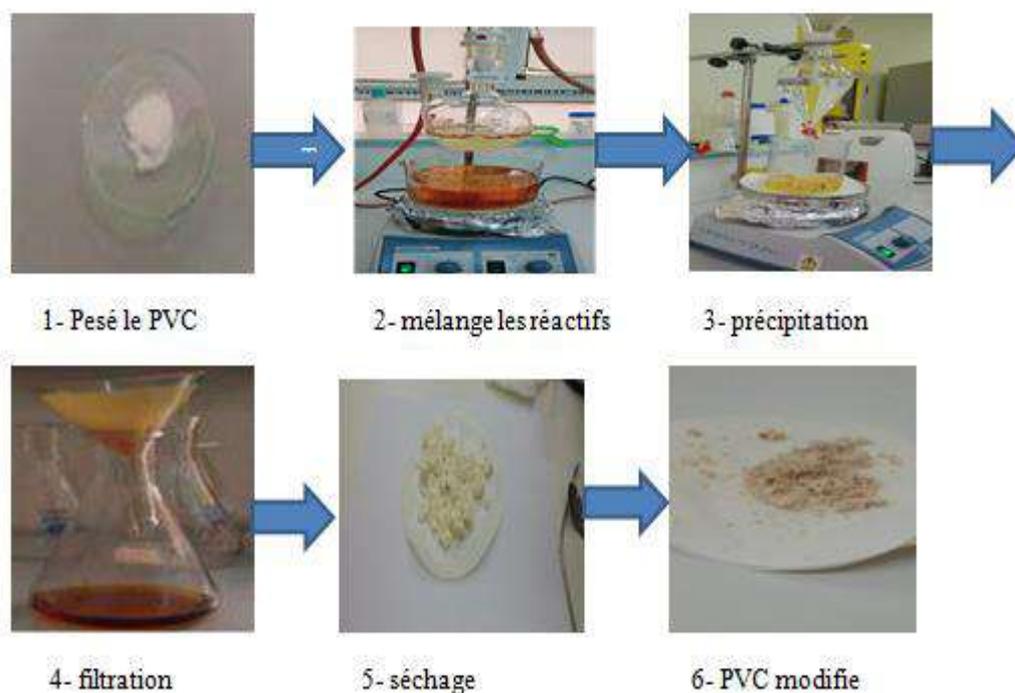


Figure II.1 Schéma opératoire la modification du PVC

II.3.6 Mode Opératoire :

II.3.6.1 préparation amino-PVC (avec Bis(3-aminopropyl)) :

4.8 g de polymère PVC 4000M ont été dissous dans 70 ml de THF après 1h :22 min ajoutons Bis(3-aminopropyl) 14.8 g , 1.48 g de KI et 10 ml de THF ont ensuite été ajoutée. Le mélange réactionnel a été agité à 150°C pendant 24 h puis refroidi à température ambiante. Le composé a été recueilli par filtration, traité avec une solution aqueuse THF , filtré et lavé plusieurs fois à l'eau distillée. Le polymère modifié a été séché pendant 24 h à température ambiante, broyé et lavé avec l'eau distillée. Enfin, le polymère obtenu P1

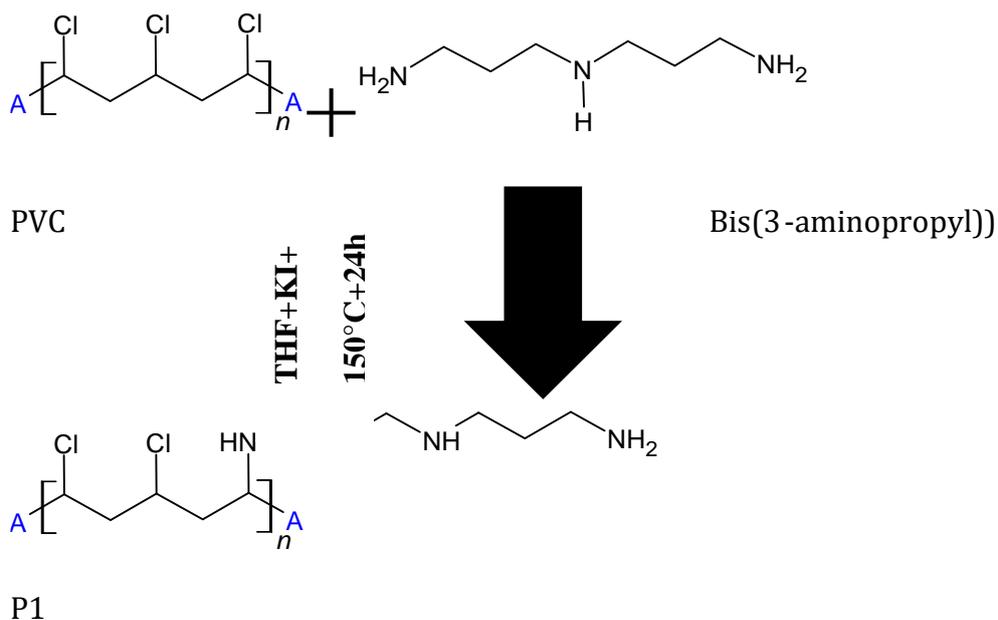
II.3.6.2 préparation amino-PVC (avec 1,2-diamine benzène) :

2 g de KI et 1g de 1,2 amine benzène dans 10 ml de THF après 30 min nous réglons la température à 80°C et ajoutons 2 g de PVC 400M et encore 10 ml de THF, le mélange réactionnel a été agité 80°C pendant 24h h puis refroidi à température ambiante. Le composé a été recueilli par filtration, traité avec une solution aqueuse THF, filtré et lavé plusieurs fois à l'eau distillée. Le

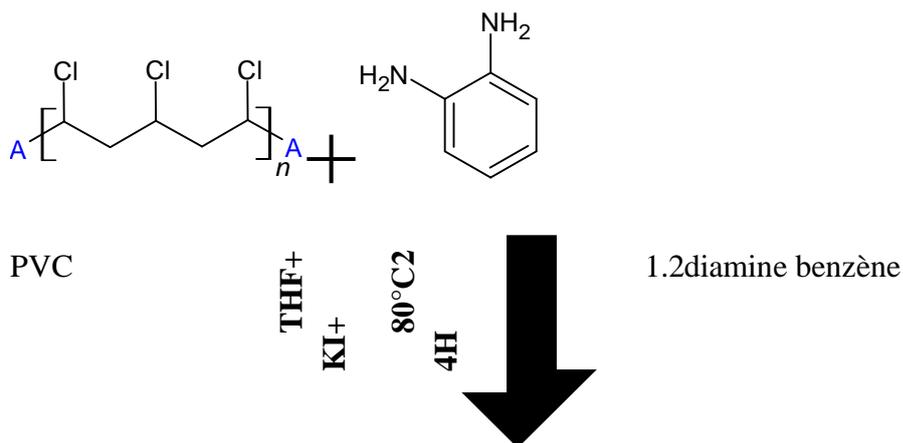
polymère modifié a été séché pendant 24 h à température ambiante, broyé et lavé avec l'eau distillée. Enfin, le polymère obtenu P2

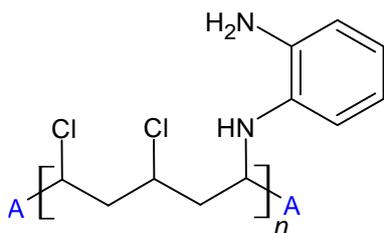
II.3.7 Réactions des modifications :

II.3.7.1 bis(3-aminopropyl) :



II.3.7.2 1.2diamine benzène :





P2

II.3.7 Résultat du modification :

Dans ce résultat nous pesons la masse des PVC 4000M avant et après la modification et comparant l'augmentation de la masse donc on a trouvé les résultats :

Le montage de bis (3-aminopropyl) :

m modifier PVC = m (flaconplein) – m (flacon vide)

m modifier PVC = 17,4336 – 8,179309 = 9,254291g

Le montage de 1.2 diamine benzène :

m modifier PVC = m (flacon plein) – m (flacon vide)

m modifier PVC = 10, 2099 – 8,9937 = 1,2162g

II.3.8 Extraction d'ions métalliques :

3.8.1 Le produit chimique utilise :

Le produit chimique	Les Matériels
P0	Agitateur
P1	Des fioles 500 ml
P2	Papier filtre
L'eau distille	spectrophotomètre de paillasse UV
Pb	conductimétrie
MoNa	
CoCl ₂	
Zn	
Ni	

DMS	
-----	--

3.8.3 le schéma du travail :

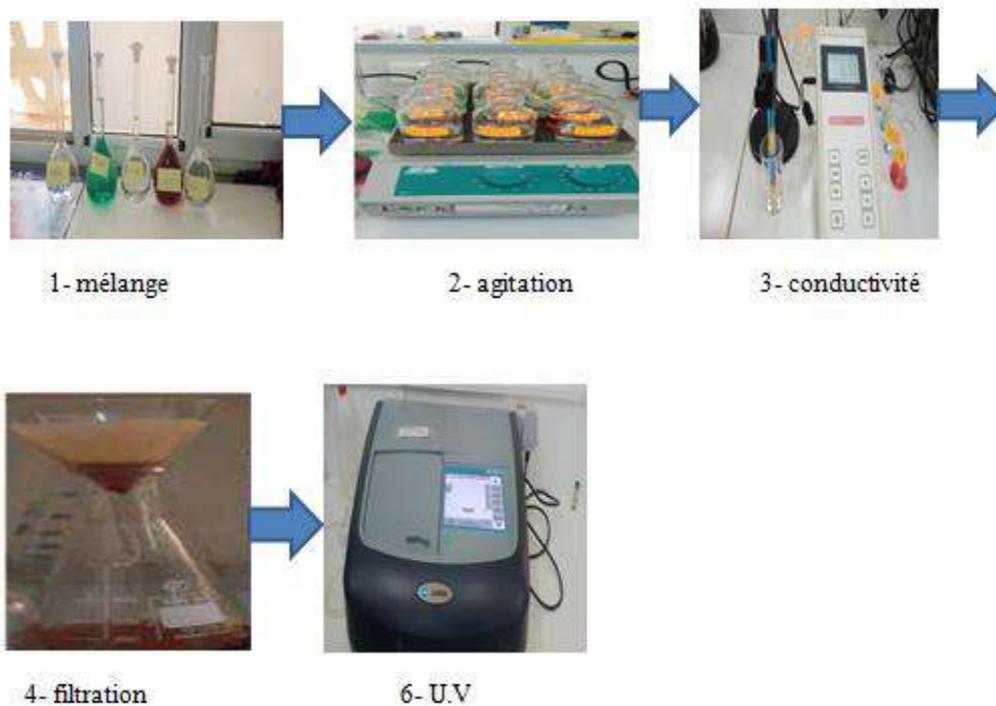


Figure II.2 schéma opératoire des analyses

3.8.4 Mode opératoire :

Le travail consiste à utiliser les polymères modifiés (P0 ,P1 ,P2) pour éliminer les ions des (Zn , Pb, CoCl ,MoNa, , Ni) en phase solide méthode d'extraction

On a préparé des solutions aqueuses de sels métalliques de(Zn , Pb, CoCl ,MoNa, , Ni) avec des quantités connues :

$$M(\text{Pb}) = 33.12 \text{ g}$$

$$M(\text{Ni}) = 23.76 \text{ g}$$

$$M(\text{Zn}) = 28.75 \text{ g}$$

$$M(\text{CoCl}) = 23.79 \text{ g}$$

$$M(\text{MoNa}) = 24.195 \text{ g}$$

Puis 0.01g de chaque PVC (P0, P1, P2) a été lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée pour enlever tout éventuels sels présents. Le polymère lavé a été directement

Ajouté de la solution d'ions métalliques à température ambiante et soumis à l'agitation pendant 30 min sur l'agitateur afin de déterminer l'extraction optimale en fonction de la variation de conductivité (σ) de la solution aqueuse avec le temps. Enfin, la suspension a été filtrée et la teneur en

métal du filtrat évaluée par l'analyse par spectrométrie d'émission atomique à plasma à couplage inductif.

3.9 Conclusion :

Dans ce chapitre nous avons détaillé la procédure de greffage de deux amines sur un PVC 400M sur le labo et le mode opératoire et les produits chimiques utilisés et les matériels utilisés pour modifier le PVC et après la modification nous avons soumis le PVC modifié et non modifié sur un milieu ionique pour éliminer.

Chapitre III: résultats et discussion.

III.1 Introduction :

Après le greffage du PVC 4000M par des amines il faut analyser le résultat et de la modification est ce que cette modification a donné des augmentations sur les caractéristiques du PVC dans les traitements des eaux est ce que peu élimine les polluants toxiques des déchets d'eau et (Spectroscopie Ultra violette (UV-visible), La spectroscopie infrarouge, la conductivité), dans ce travail on étudie les caractérisations des produits modifiés.

III.2 Rappel théorique :

III.2.1 La Spectroscopie IR :

La spectroscopie infrarouge est un type de spectroscopie qui fonctionne sur un intervalle d'ondes bien définies : celles des infrarouges. Elle fonctionne de manière simple en analysant les modes vibratoires des molécules soumises aux ondes infrarouges.

III.2.2 La Spectroscopie UV :

Dans une molécule, les transitions électroniques UV- visibles mettent en jeu les énergies les plus importantes de la chimie (environ de 13000 à 50000 cm^{-1} soit 160 à 665 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). L'ordre de grandeur des énergies mises en jeu est celui des énergies de liaison des molécules et ces rayonnements peuvent parfois provoquer des ruptures de liaisons. Plus généralement, ils provoquent des transitions électroniques entre les différents niveaux d'énergie des molécules [25].

III.3 Caractérisations :

III.3.1 Étude cinétique :

L'étude cinétique a montré que l'absorption optimale temps obtenu avec les polymères P0, P1 et P2 est d'environ 2 h. Les résultats d'extraction sont la moyenne de trois expériences. (la figure III.1) montre les courbes de variation de la moyenne électrique conductivité avec le temps pour les cations métalliques (Pb^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Mo^{2+} , Ni^{2+}) en contact avec les polymères modifiés et non modifiés (P1 et P2, P0) La conductivité caractérise la capacité des matériaux à diffuser la chaleur, conduire l'électricité ou laisser passer un fluide, sous l'effet d'un gradient de température, de potentiel

Tableau III.1 la conductivité

Pvc4000 M+ZN	Pvc4000 M+cocl	Pvc4000 M+Mona	Pvc4000 M+nickel	Pvc4000 M+Pb	P1+Zn	P1+cocl	P1+MoNa	P1+nickle	P1+pb	P2+zn	P2+cocl	P2+MoNa	P2+nickle	P2+pb
8.07	13.91	91.5	13.30	20.3	6.2	11.4	76.7	12.43	16.2	6.58	13.31	81.2	13.01	11.97
6.32	11.39	83.9	11.19	21.3	5.1	9.4	43.3	9.1	14.7	5.13	9.30	64.6	9.41	11.19
5.36	8.45	64.7	7.84	14.1	3.5	6.7	31.3	6.3	11.3	3.66	6.89	43.5	6.47	9.51
4.23	6.21	49.7	5.91	11.6	3.2	5.5	23.9	5.02	9.08	3.05	5.29	24.2	5.03	8.21

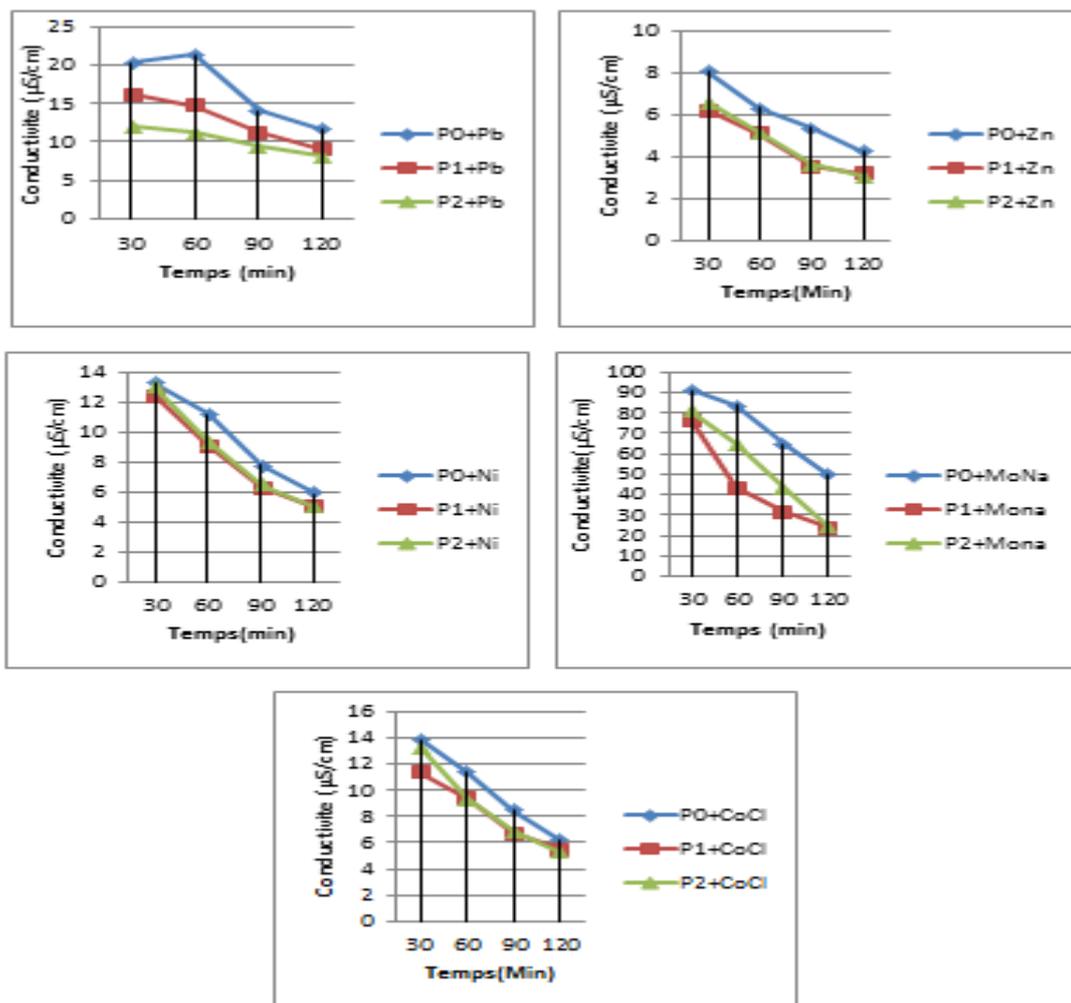


Figure III.1 Courbes de variation de la conductivité électrique avec le temps pour des solutions aqueuses de cations métalliques (Pb^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , et Ni^{2+} , $Mo + 2$) en contact

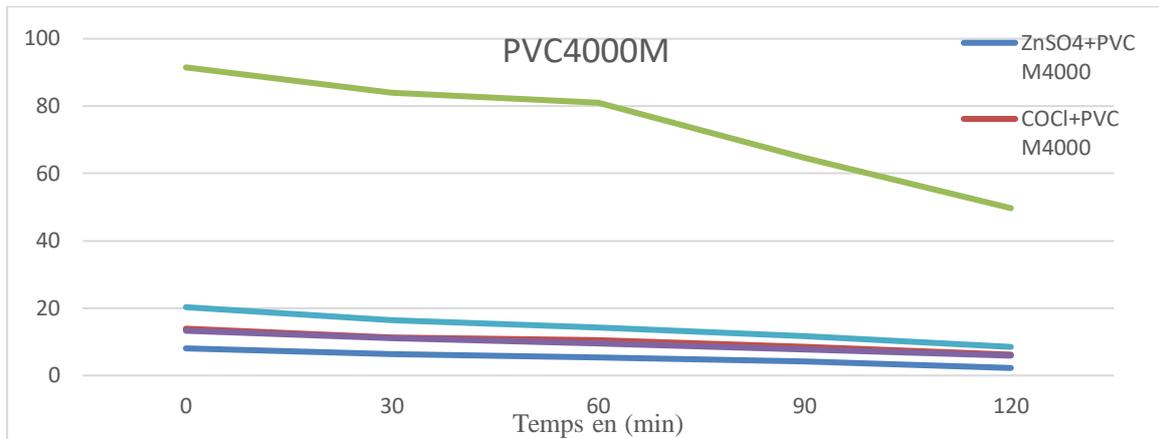


Figure III.2 Conductivité P0

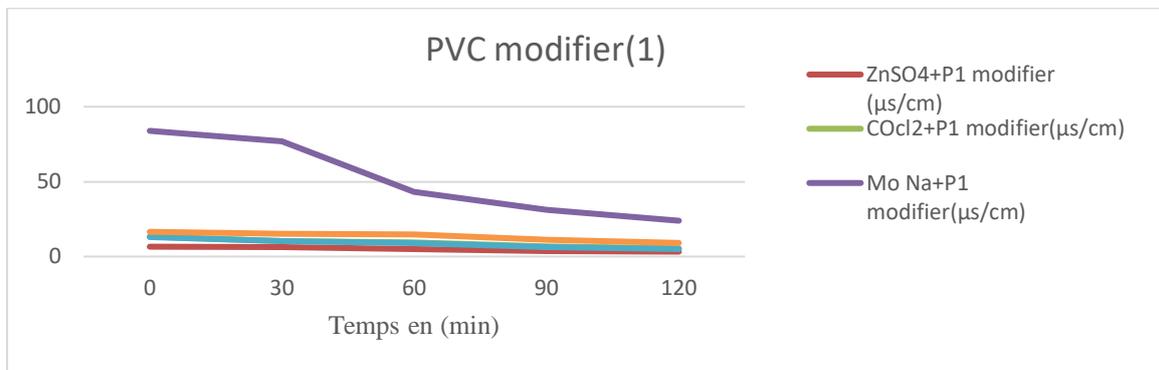


Figure III.3 Conductivité P1

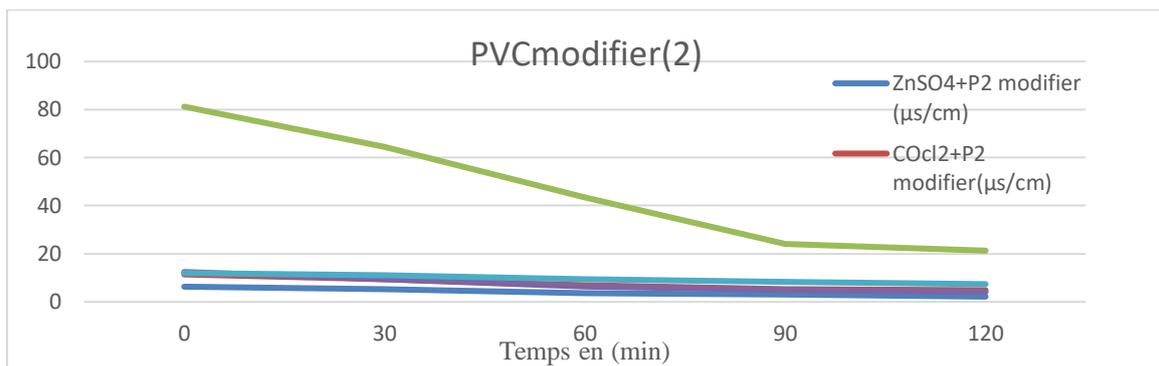


Figure III.4 Conductivité P2

III.3.2 Consultation de résultat de la Conductivité :

D'après les résultats de conductivités de P0, P1 et P2 avec le temps pour des solutions aqueuses de cations métalliques la courbe de conductivités est dégradée par rapport au temps avec certains produits et certaines solutions comme la courbe de P1 est très forte dans la dégradation de la conductivité par rapport à P2 et P0 avec les métaux lourds.

Le P1 est plus fort que P2 et P0 dans le métal MoNa.

Le P2 est plus fort que P1 et P0 dans la solution aqueuse métallique légère Pb.

Par contre les autres solutions aqueuses de métaux la conductivité de P1 et P2 est presque la même valeur et même puissance d'absorption et les deux sont plus puissantes que le P0 le PVC non modifié.

C'est-à-dire la modification du polymère avec un groupe amine a augmenté sa puissance d'absorption dans les solutions aqueuses.

III.3.3 Analyse d'UV :

Tableau III.2 Résultats de λ_{max} (nm) et Absorbance par l'analyse UV-visible

	P1+ CoCl	P1+ MoNa	P1+ Ni	P1+ Zn	P1+ Pb	P2+ CoCl	P2+ MoNa	P2+ Ni	P2+ Zn	P2+ Pb	P0
Abs (Max) %	0.021	0.017	0.016	0.017	0.026	0.028	0.022	0.017	0.036	0.035	Négligeable
Longueur de D'onde (nm)	190-450	190-450	190-450	190-495	495-450	190-495	190-495	190-495	190-495	190-495	298

III.3.4 Consultation de résultat d'UV :

L'analyse UV-vis montre que la molécule de chlorure de PVC substituée par les groupes amines (Bis(3-aminopropyl) et 1,2-diamine benzène) à partir d'absorption remarquable dans (le tableau III.2) la bande d'absorption en fonction de la longueur d'onde λ qui donne des valeurs différentes entre P0, P1 et P2 sur la longueur d'onde λ par rapport à P0 qui est stable sur 298 nm par contre le P1 et P2 de 190 à 450 nm de longueur d'onde.

Donc la modification de PVC avec les amines primaires a augmenté l'absorption d'après l'analyse UV.

III.3.5 Analyse IR :

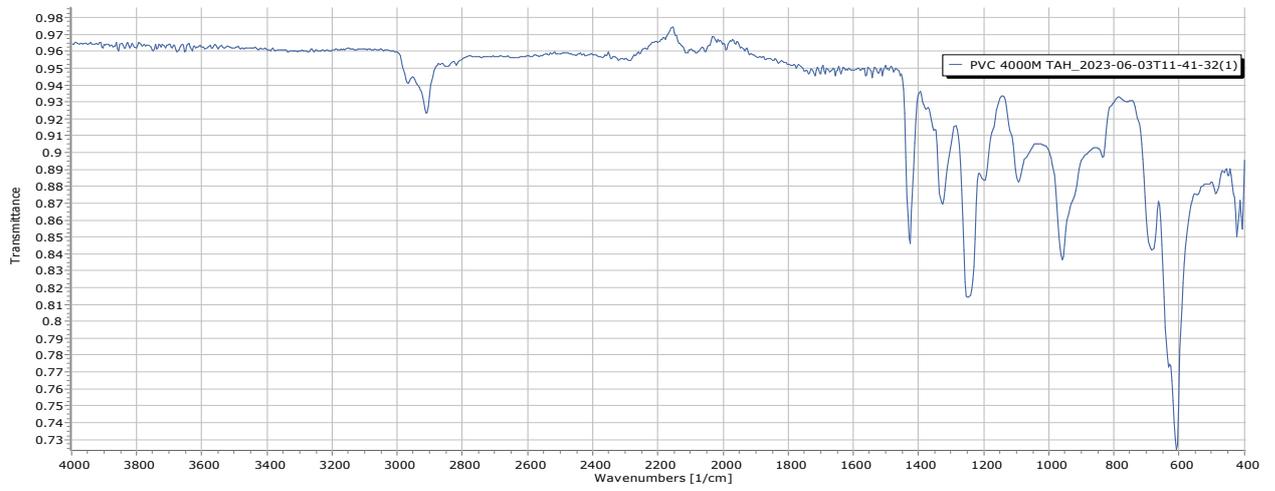


Figure III.5 Spectre infrarouge P0

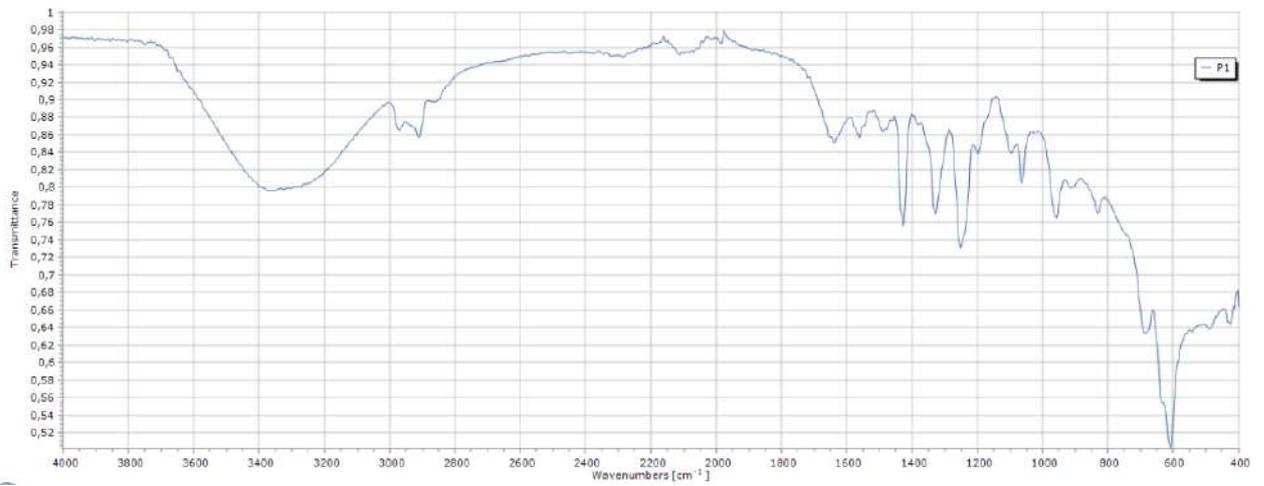


Figure III.6 spectre IR P1



Figure : III.7 spectre IR P2

III.3.6 Consultation de résultat d'IR :

Tableau III.3 Principales bandes infrarouges caractéristique
Du P1, P2

Caractéristique de vibration	Banded'absorption (cm ⁻¹)		
	P1	P2	P0
-CH2	2930-2860	2930-2860	2930-2860
-NH2	3450-3350	/	/
N-H	1560-1640	/	/
-C-Cl	760-580	760-580	760-580
C-H	1450/1350/1250	1450/1350/1250	1450/1350/1250

L'analyse par spectroscopie IR du polymère modifié (P2) montre clairement qu'une réaction de substitution a lieu, comme indiqué par l'apparition de bandes caractéristiques des groupements aminés à 3434 et 3350 cm⁻¹ correspondent respectivement à NH₂ et NH, les deux polymères modifiés ont des caractéristiques de vibration sur la bande d'absorption les mêmes vibrations sur CH₂ de 2930 de 2860 cm⁻¹ et sur -C-Cl de 760 à 580 cm⁻¹ et aussi sur C-H(1450/1350/1250)cm⁻¹ mais il y a des vibrations moyennes faites sur les liaisons de -NH₂ et N-H dans l'analyse de P1.

.Cette constatation a confirmé le greffage des amines sur les polymères

III.4 Conclusion :

Ce chapitre nous avons consulté les analyses des PVC modifié et non modifié et la confirmation du greffage des amines sur le PVC comparant les différentes caractéristiques des polymères après et avant la modification tout ça avec : La Spectroscopie UV, La Spectroscopie IR et l'étude cinétique.

La Spectroscopie IR qui confirme le greffage des amines sur le PVC 4000M avec la vibration sur la bande d'absorption car les liaisons qui découvrent avec cette analyse

L'étude cinétique la présence de conductimètres qui mesure la conductivité électrique de P0, P1, P2 avec le temps pour des solutions aqueuses de cations métalliques et nous comparons l'extraction des polymères modifié et non modifié

La Spectroscopie UV dans cette méthode d'analyse pour comparer l'absorbance dans les solutions aqueuses de cation métalliques de P1 et P2 et nous avons trouvé que l'absorbance P1 est mieux que P2 et PVC 4000M

Conclusion Générale

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 PVC4000M produit par l'unité ENIP de Skikda.

D'après l'étude et les idées que nous trouvons sur les polymères et les possibilités des réactions qui subissent sur le PVC pour leur modification, ces réactions montrent l'importance de la modification chimique pour la synthèse de longue chaîne polymère matériaux fonctionnalisés

Les réactions de substitution du PVC commercial 4000 M par groupes aminés et les groupes de greffage sur l'amino-PVC montrent l'importance de la modification chimique pour la synthèse de matériau fonctionnalisé à longue chaîne polymère. Dans ce travail, ces nouveaux matériaux contenant des atomes donneurs d'électrons tels que l'azote utilisés pour les charges lourdes extraction des métaux. La technique basée sur des adsorbants polymères s'est avérée efficace procédé d'extraction d'ions métalliques à partir de phases aqueuses [Mo (II), Zn (II), Ni(II), Co (II) ou Pb(II)]. Le pouvoir d'extraction de P1 aussi le P2 c'est le même mais le puissance de élimination est moins que le P1. Ce travail nous a permis d'évaluer l'extraction des métaux lourds en nouveaux adsorbants à base de polymères PVC modifiés.

Après les comparaisons entre les PVC 4000M et les PVC modifié par le greffage avec les groupement des amines aliphatique primaires nous concluons que cette méthode est améliorée les caractéristiques dans les domaines de traitements des eaux pour éliminer les polluants toxiques des déchets eau.

Le travail de modification des polymères est un projet en termes de perspectives de développement futur de ces travaux ainsi que de son faible coût.

Bibliographie

- 1** :ZHANG, Xiulan et WEI, Zhong. Jiamei Hu, Xin Jia, Cuihua Li, Zhiyuan Ma, Guoxiang Zhang, Wenbo Sheng. J Mater Sci, 2014, vol. 49, p. 2943-2951.
- 2** : LAFARGE, Jerome, KEBIR, Nasreddine, SCHAPMAN, Damien, et al. Design of self-disinfecting PVC surfaces using the click chemistry. Reactive and Functional Polymers, 2013, vol. 73, no 11, p. 1464-1472.
- 3** : ETIENNE, Serge et DAVID, Laurent. Introduction à la physique des polymères-2e éd. Dunod, 2012.
- 4** : [6] : باهي, الدينصالح, حوية, et al. Etude de l'effet de quelques paramètres sur la capacité de filtration des eaux polluées en utilisant un filtre composite à base d'une matrice polymère. 2019.
- 5** : ROUANE, Azeddine. Etude de l'huile de tournesol époxydée comme bio-plastifiant du PVC. 2022. Thèse de doctorat.
- 6** : Dobraczynski. A, Piperaud. M, Trotignon. J. P, Verdu. J, " Les matières plastiques" Edition de l'usine nouvelle, Paris, 1982
- 7** : Marc. Matériaux industriels, Matériaux polymères. Dunod, 2000.
- 8** :]Christopher D. Anderson et Eric S Daniels « Emulsion polymerization and Latex Application », SmothersRaprapublishing. (2003). 160p
- 9** :]. Etienne, D. Laurent, « Introduction à la physique des polymères », Edition DUNOD, Sciencesup, Paris (2002)
- 10** : Marcellis-Warin, N., Peignier, I., Alvarez, P., Leroux, M. H., & Trépanier, M. (2009). Les enjeux de la santé et la sécurité du travail pour les entreprises utilisant des matières dangereuses au Québec. Montréal, Québec, Canada: CIRANO, Centre interuniversitaire de recherche en analyse des organisations.
- 11** : Structure et propriétés des matériaux. Polymères et composites (une courte introduction) **13** : Société Francophone de Biomateriaux Dentaires P. WEISS © Université Médicale Virtuelle Francophone (le Date de création du document 2009-2010)
- 14** : Patrick combette, Isabelle Ernoult. Physique des polymères: I. Structure ,Fabrication, Emploi. Collection Enseignement des sciences. 2005. p204. **15** : KAKUTA, Noriyoshi, SHIMIZU, Atsushi, OHKITA, Hironobu, et al. Dehydrochlorination behavior of polyvinylchloride and utilization of carbon residue: effect of plasticizer and inorganic filler. Journal of material cycles and waste management, 2009, vol. 11, p. 23-26.
- 16** : YOUSIF, Emad et HASAN, Ali. Photostabilization of poly (vinylchloride)–Still on the run. Journal of Taibah University for Science, 2015, vol. 9, no 4, p. 421-448.
- 17** : BOROWSKA, A. N. N. A., STERZYŃSKI, Tomasz, et PISZCZEK, Kazimierz. Ocenę degradacji PVC-U poddanej przyspieszonemu starzeniu fotooksydacyjnemu. Polimery, 2010, vol. 55, no 4, p. 306-313..

Bibliographie

- 18** :BIGOT, Sandra, LOUARN, Guy, KÉBIR, Nasreddine, et al. Facile grafting of bioactive cellulose derivatives onto PVC surfaces. *Applied Surface Science*, 2013, vol. 283, p. 411-416.
- 19** : TOOMA, Manal A., NAJIM, Tariq S., ALSALHY, Qusay F., et al. Modification of polyvinylchloride (PVC) membrane for vacuum membrane distillation (VMD) application. *Desalination*, 2015, vol. 373, p. 58-70.
- 20** CASTAÑEDA-FACIO, A., BENAVIDES, R., et MARTÍNEZ-PARDO, M. E. Thermal stability of PVC formulations gamma irradiated at different dose rates. *Radiation Physics and Chemistry*, 2014, vol. 97, p. 75-80.
- 21** : J.P.MERCIER, E.MARECHAL « Chimie des polymères : synthèses, réactions, dégradations », Presses polytechnique et universitaire ROMANDES, Paris, (1993).
- 22** :DAMIEN, Alain. Guide du traitement des déchets. Paris : Dunod, 2004.
- 23** CHEN, Chih-Jou et HUNG, Shiu-Wan. To give or to receive? Factors influencing members' knowledge sharing and community promotion in professional virtual communities. *Information & management*, 2010, vol. 47, no 4, p. 226-236.
- 24** :HADJADJ, Lamia et AMRAOUI, Djamel. *Greffage des amines primaires aliphatique sur une matrice polymérique polychlorure de vinyle 4000M (PVC 4000M) synthèse-caractérisation et application*. Thèse de doctorat. UNIVERSITE KASDI-MERBAH OUARGLA.

Résumé :

Le PVC c'est l'un polymère les plus produit et important au monde en raison de sa diversité d'utilisant dans des plusieurs domaines. et son excellente propriétés physique et chimique sur tt le domaines de traitement des eaux , le PVC subir à plusieurs réactions comme la deshydrochloration et la dégradation , greffage de réticulation,. tous cette modification a jouer le rôle important dans le développement de la chimie , cette travail réalise la fonctionnalisation du PVC par substitution nucléophile réactions avec des groupes amines primaires aliphatiques (1,2 amine benzen et Bis 3 aminopropyl amine) et par greffage chimique dichlorodieyhyl et donne deux nouveaux produit à la base de PVC et peut éliminer les polluants toxique des déchets eau .

Mots clé : PVC 4000M, amine aliphatique, polymère modifiée.

Abstract :

PVC is one of the mostproduced and important polymers in the world because of itsdiversity of uses in severalfields. and its excellent physical and chemicalproperties on all the fields of water treatment, PVC undergoeseveralreactionssuch as dehydrochlorination and degradation, crosslinkinggrafting,.allthis modification has played an important role in the development of chemistry, thisworkachieves the functionalization of PVC by nucleophilic substitution reactionswithaliphaticprimary amine groups (1,2 amine benzen and Bis 3 aminopropyl amine) and by chemicalgraftingdichlorodiethyl and givestwo new productsbased on PVC and caneliminatetoxicpollutantsfromwaste water.

Key Words : PVC 4000M, aliphatic amine, modifiedpolymer.

المخلص :

بولي كلوريد الفينيل هو واحد من البوليمرات الأكثر إنتاجا وأهمية في العالم بسبب تنوع استخداماته في العديد من المجالات. وخواصه الفيزيائية والكيميائية الممتازة في جميع مجالات معالجة المياه, بولي كلوريد الفينيل تخضع العديد من ردود الفعل مثل ديهيدروكلوريناتيون والتدهور, يشابك التطعيم,. وقد لعبت كل هذا التعديل دورا هاما في تطوير الكيمياء , وهذا العمل يحقق فونكتيفيزاتيون من بك عن طريق تفاعلات الاستبدال نوكليو فيليك مع مجموعات الأمين الأولية الأليفاتية (1 ، 2 أمين بنزن و مكرر 3 أمينو بروبييل أمين) والتطعيم الكيميائي ثنائي كلوروإيثيل ويعطي اثنين من المنتجات الجديدة على أساس بك ويمكن القضاء على الملوثات السامة من مياه الصرف الصحي

الكلمات الرئيسية: بولي فنيل كلوريد 4000م ، تعديل البوليمر .الأمينات الأولية أليفاتية