



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE POPULAIRE

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 : sciences et technologie

Filière : industrie pétrochimique

Spécialité : génie de pétrochimique

Présenté Par :

Berdja Matira

Thème

**Optimisation des procédés de fabrication du PVC modifié par les ligands
Schiff Base et leurs applications**

Soutenu publiquement le :

04/06/2024

Devant le jury composé de :

Mr. Raouan Azz edine

M^{elle} Kandour zaouia

M^{elle} Zoubaidi Naoual

Professeur (UKM Ouargla)

MCA (UKM Ouargla)

MAA (UKM Ouargla)

Président

Examineur

Encadreur

Année universitaire :2023/2024

Remerciements

بسم الله الرحمن الرحيم، والصلاة والسلام على أشرف الخلق، سيدنا محمد، وعلى آله وصحبه أجمعين.

من ينهل من نبع الايمان يقطف ثمار النجاح، والحمد لله الذي هدانا طريق العلم، ووفقنا لإتجاز هذا العمل.

أجزل الشكر والامتنان أقدمه لدكتورة زبيدي نوال ، التي أشرفت على هذا العمل بنور علمها وتوجيهاتها السديدة .

وأتوجه بخالص العرفان للجنة المناقشة الموقرة، التي خصصت وقتها الثمين لقراءة وتقييم هذا العمل الذي نأمل أن يكون قد نال على استحسانهم.

لا يسعني إلا أن أعبر عن عميق امتناني لحبيبة انجبتها امي أختي نبيلة ذكار التي كانت خير داعم لي ولرفاق دربي، كل بإسمه ومكانه، ولمن شاركوني مشوار السعي والمثابرة، والى التي كانت معي طيلة هذا العمل رغم اختلاف سعينا طواهير اكرام التي دعمتني في كل خطوة.

لقد كان تعاونكم جميعاً شعلة أضاءت دربي، وجعلت من هذا العمل ثمرة ناجحة أهديتها لكم ولجميع من ساندني.

ختاماً، الحمد لله على نعمة العلم والمعرفة، والشكر لكم جميعاً على دعمكم وتعاونكم.





Dédicace

اهدي فرحتي لعظمة انجبتني لعلي بكلماتي هذه اوفي قليلا من بحر اثقل عمرك و لمن كانت لي اما و ابا و اظلت بجناحيها طريقا لولا
ظلمها ماكنت لامر به

بفضلك لبست حلة النجاح وجمعت جواهر الابداع والعلم

والى من كساني رداء الاخلاق حتى مضيت قدما بثبات رحمك الله يا ابي .

مطيرة



RESUME

Depuis l'Antiquité, l'humanité a fait de grands efforts pour développer des matériaux synthétiques qui offrent des avantages que n'offrent pas les matériaux naturels. Le PVC est l'un des matériaux synthétiques les plus anciens et a une longue histoire dans la production industrielle. Cependant, la modification chimique du PVC reste un véritable défi pour les chercheurs.

Le PVC avec un groupe de base de Schiff a montré une amélioration de la matrice polymère du PVC.

L'objectif de notre travail est d'étudier quatre façons de modifier chimiquement le PVC à partir de la base de Schiff afin de développer une nouvelle matrice de PVC et de déduire les conditions de laboratoire les plus rentables et les moins nocives pour l'homme et l'environnement.

Mots-clés : PVC, modification chimique, base de Schiff

ملخص

منذ العصور القديمة، بذلت البشرية جهودًا كبيرة لتطوير المواد الاصطناعية التي تقدم مزايا لا تتوفر في المواد الطبيعية. يعتبر PVC من أقدم المواد الاصطناعية وله تاريخ طويل في الإنتاج الصناعي. ومع ذلك، لا يزال التعديل الكيميائي للـ PVC يمثل تحديًا حقيقيًا للباحثين.

وقد أظهر بولي كلوريد الفينيل مع مجموعة قاعدة شيف تحسنًا في مصفوفة بوليمر بولي كلوريد الفينيل.

والهدف من عملنا هو دراسة أربع طرق لتعديل بولي كلوريد الفينيل كيميائيًا استنادًا إلى قاعدة شيف من أجل تطوير مصفوفة جديدة من البولي فينيل كلوريد (PVC) واستنتاج الظروف المخبرية الأكثر فعالية من حيث التكلفة والأقل ضررًا على الإنسان والبيئة.

الكلمة الرئيسية: بولي كلوريد الفينيل، التعديل الكيميائي، قاعدة شيف

Abstract

Since ancient times, mankind has made great efforts to develop synthetic materials that offer advantages not available in natural materials. PVC is one of the oldest synthetic materials and has a long history in industrial production. However, the chemical modification of PVC is still a real challenge for researchers.

PVC with a Schiff base group has shown an improvement in the PVC polymer matrix.

The aim of our work is to investigate four ways to chemically modify PVC based on the Schiff base in order to develop a new PVC matrix and deduce the most cost-effective and least harmful laboratory conditions for humans and the environment.

Keywords: PVC, chemical modification, Schiff base

Liste des Tableaux

Tableau I.01 : Propriétés électriques du PVC.....	7
Tableau I-2 : Propriétés thermiques du PVC.....	7
Tableau.1.3 : Les différents types des ligands base de Schiff.....	14
Tableau II.1 : propriété physico-chimique des Solvant utilise dans les synthèses.....	17
Tableau II. 2 : Produits utilisés de Synthèse de base de Schiff 1.....	19
Tableau. II.3 : Produits utilisés de Synthèse du film PVC modifié 1.....	20
Tableau. II. 4 : Produits utilisés de Synthèse du PVC 2 modifié.....	25
Tableau.II.5 : Bandes FTIR des films PVC 2 modifiés.....	27
Tableau. II. 6 : Écart entre les bandes de puissance.....	28
Tableau. II. 7 : Produits utilisés de Synthèse base de Schiff 3.....	29
Tableau. II.8 : Produits utilisés de Synthèse du film PVC modifié 3.....	30
Tableau. II. 9 : Produits utilisés de Synthèse de base de Schiff 4.....	34
Tableau.II.10. : Produits utilisés de Synthèse du film PVC modifié 4.....	35
Tableau.II.11. Données spectrales FT-IR pour le PVC 5 modifié	37
Tableau III.1 : Dangers des matériaux utilisés dans la méthode I.....	39
Tableau.III.2 : Dangers des matériaux utilisés dans la méthode II.....	40
Tableau.III.3 : Dangers des matériaux utilisés dans la méthode III.....	40
Tableau.III.4 : Dangers des matériaux utilisés dans la méthode IV.....	41
Tableau.III.5 : Coût des produits chimiques par expérience.....	42

Liste des Figures

Figure I .1 : Utilisations du PVC.....	11
Figure. II.1 : montage détaillé du mode opératoire PVC modifié 1.....	21
Figure.II.2 : Spectres IRTF des films de PVC (a) pré-irradiation et (b) post-irradiation 300 h.....	21
Figure.II.3 : Spectres FTIR du PVC+1 mélangé (a) avant irradiation (300 h) et (b) après irradiation (300 h).....	22
Figure.II.4 : Cartographie aux rayons X à dispersion d'énergie (EDX) d'un film de PVC pur post-irradiation.....	22
Figure.II.5 : Cartographie aux rayons X dispersifs en énergie (EDX) de PVC 1 après 300 h d'irradiation.....	23
Figure.II.6 : montage détaillé du mode opératoire PVC modifié 2.....	26
Figure.II.7 : Illustration schématique de la modification du PVC 3.....	31
Figure.II.8 : montage détaillé du Préparation du PVC modifié 3	31
Figure.II.9 : Modifications du spectre FTIR du film PVC-L-Cu (II) après exposition à une irradiation UV.....	32
Figure.II.10 : Graphique EDX de la composition élémentaire du film PVC-L-Cu.....	33
Figure. II .11 : détaillé du mode opératoire PVC modifié 4.....	36
Figure.II.12 : Spectres FT-IR du PVC 4 modifié pendant l'exposition à différentes températures	36
Figure.II.13 : Images au microscope optique du PVC 4 modifié à 25, 50 et 100 °C.....	37

Liste des schémas

Schéma.I.1 : FORMULE DE PVC.....	2
Schéma.I.2 : réaction d'élimination.....	10
Schéma.I.3 : formule de base de Schiff.....	12
Schéma.I.4 : schéma d'une Réaction générale de formation d'une base de Schiff.....	13
Schéma.II.1 : FORMULE DE THF.....	18
Schéma.II.2 : formule de pyridine	18
Schéma.II.3 : Composés des bases de Schiff 1.....	19
Schéma.II.4 : Structure de la base de Schiff 2.....	24
Schéma.II.5 : Structure du PVC-L-M.....	25
Schéma.II.6 : Schéma de la voie de synthèse de la base Schiff 3.....	29
Schéma.II.7 : Synthèse de la base de Schiff 4.....	34

Sommaire

Introduction générale.....	1
Chapitre I Généralité sur le Polychlorure de vinyle Et base de Schiff.....	2
I : POLYCHLORURE DE VINYLE.....	2
1.HISTORIQUE :.....	2
2. Définition de polyvinyle de chlorure :.....	2
3. Elaboration du PVC.....	3
4. Préparation du polychlorure de vinyle :.....	3
4.1. Réactions de polymérisation :.....	3
4. 2. Molécule de PVC :.....	4
II. Propriété de polychlorure de vinyle :.....	6
1. Propriétés chimiques :.....	6
2. Propriétés électriques :.....	6
3. Propriétés thermiques :.....	7
4. Dégradation et Stabilisation du PVC :.....	8
III. La modification chimique de PVC :.....	8
IV. Les Type de réactions de modification chimique du pvc :.....	9
1. Substitution nucléophile :.....	9
2. Substitution électrophile :.....	9
3. Élimination :.....	10
V. Application et utilisation du PVC :.....	10
VI. BASE DE SCHIFF.....	12
1.Généralité sur les Base de Schiff :.....	12
2.Définition d'une Base de Schiff :.....	12
3. Synthèse des bases de Schiff :.....	13
4. Classification des bases de Schiff :.....	13
5.Toxicité de base de Schiff :.....	15
6.Application des bases de schiff :.....	15
Chapitre II Les grands travaux de modification.....	17
I.1. Introduction :.....	17
I.2. Méthodologie de travail :.....	17
I.3. Les Solvant chimiques utilisés :.....	17
1. THF :.....	18
2. Pyridine :.....	18

II. Impact sur le poly (chlorure de vinyle) des bases Schiff du triméthoprimine en tant que stabilisateurs	19
II. 1. INTRODUCTION :	19
II. 2. Synthèse de base de Schiff 1 :	19
1. Produits utilisés :	19
2. Mode opératoire :	20
II. 3. Préparation du PVC modifié 1 :	20
1. Produits utilisés :	20
2. Mode opératoire :	20
II. 4. Analyse et résultats :	21
1. photodégradation du PVC par spectrophotométrie FTIR	21
2. Cartographie des rayons X à dispersion d'énergie :	22
III. étude spectrale, et micropique, synthèses et caractérisation de films de PVC contenant des complexes de base de Schiff.....	24
III.1. INTRODUCTION :	24
III. 2. Synthèse de base de Schiff 2 :	24
1. Produits utilisés :	24
2. Mode opératoire :	24
III. 3. Préparation du PVC modifié 2 :	25
1. Produits utilisés :	25
2. Mode opératoire :	25
III.4. Synthès of PVC-Ligand Complexes.....	26
III. 5. Analyse :	27
1. Spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) :	27
2. bande interdite optique :	28
IV. Base de Schiff renforcée de poly (chlorure de vinyle) comme alternative écologique Alternative écologique au PVC conventionnel	29
IV.1. INTRODUCTION :	29
IV .2. Synthèse de base de Schiff 3 :	29
1. Produits utilisés :	29
2. Mode opératoire :	30
IV .3. Préparation du PVC modifié 3 :	30
1. Produits utilisés :	30
2. Mode opératoire :	30
IV .4. Préparation de films de complexes PVC-ligand-Cu (II) :	31

IV.5. Analyse et résultats :	32
.1 Spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) :	32
2. Spectroscopie dispersive des rayons X (EDX) :	33
V.1.INTRODUCTION.....	34
V.2.Synthèse de base de Schiff 4 :	34
1. Produits utilisés :	34
.2 Mode opératoire :	35
V.3. Préparation du film PVC modifié 4 :	35
1. Produits utilisés :	35
2. Mode opératoire :	35
V. Analyse et résultats :	36
1.photodégradation du PVC par spectrophotométrie FTIR.....	36
2.Étudier la surface des échantillons à l'aide d'un microscope optique :	37
VI . Conclusion :	38
Chapitre III Etude comparative	39
I. Introduction :	39
II. Comparaison des quatre méthodes :	39
1. En termes de toxicité des produits :	39
2.En termes de coûts des produits	42
3.Comparaison des matériels utilisés :	43
4.En termes de consommation d'énergie :	45
5. Comparaison du temps nécessaire à la synthèse du produit :	45
6.Comparaison des résultats qualitatifs :	46
III. Analyse utilisée :	47
1.spectroscopie UV :	47
2.La spectroscopie infrarouge.....	47
3.Cartographie des rayons X à dispersion d'énergie :	48
IV. Préparer un Composé Chimique à Moindre Coût en Laboratoire :	48
1. Choisir des matières premières bon marché et adaptées :	48
2. Utiliser des conditions de réaction douces :	48
3. Préparer le laboratoire:	48
V. La meilleure methode :	48
VI. Conclusion :	48

INTRODUCTION GENERAL

Introduction générale

Le polychlorure de vinyle (PVC) est omniprésent dans notre vie quotidienne et marque de son empreinte divers secteurs de l'activité économique en raison de ses propriétés physiques, chimiques et mécaniques particulières.

Bien que les matériaux traditionnels tels que les polymères et les métaux possèdent des propriétés utiles, leur utilisation seule ne permet pas de répondre à toutes les exigences des applications modernes, c'est pourquoi les scientifiques et les ingénieurs se tournent de plus en plus vers les matériaux composites.

Ces matériaux sont un mélange de deux ou plusieurs matériaux aux propriétés différentes qui sont combinés ensemble pour obtenir un matériau moderne aux propriétés distinctes qui dépassent les propriétés de son composant unique.

Cette étude vise à modifier chimiquement les polymères, ce qui permet de préparer une large gamme de produits à partir d'un seul polymère. Elle devrait se développer très rapidement.

La modification chimique du poly (chlorure de vinyle) reste un véritable défi pour les chercheurs. Le PVC avec une base de Schiff attachée à la dernière molécule de la matrice semble offrir de nouvelles utilisations pour le PVC, telles que la préparation d'une membrane ionique sélective avec de bonnes propriétés, ainsi que la préparation d'électrodes à base de PVC.

Nous comparerons ensuite les quatre méthodes et conclurons sur la qualité et le coût des encriers, des instruments et des solutions.

Notre mémoire est organisé en quatre chapitres précédés par :

- une introduction générale

Chapitre I : Généralité sur le Polychlorure de vinyle Et base de Schiff

Chapitre II : les grands travaux de modification

Chapitre III : étude comparative

- Une conclusion générale

Chapitre I
Généralité sur le Polychlorure de vinyle
Et base de Schiff

CHAPITRE I : Généralité sur polychlorure de vinyle et base de Schiff

I : POLYCHLORURE DE VINYLE

1.HISTORIQUE :

Dès 1835, le chlorure de polyvinyle a été découvert par l'Américain F. Linnea. En irradiant le chlorure de vinyle avec la lumière du soleil, on obtient un solide blanc, le chlorure de polyvinyle.

Le PVC a été découvert à deux reprises au XIXe siècle, en 1835 par Henri Victor Regnault et en 1872 par Eugène Baumann. Dans les deux cas, le polymère est apparu dans un flacon de chlorure de vinyle placé au soleil et s'est transformé en un solide blanc. Au début du XXe siècle, le chimiste russe Ivan Ostromislinsky et le chimiste allemand Fritz Klatt de Griesheim Elektron tentent simultanément de commercialiser le PVC, mais la difficulté réside dans le traitement de ce polymère dur et parfois cassant.

En 1926, Waldo Simon de BF Goodrich aux États-Unis synthétise le PVC et dépose une demande de brevet aux États-Unis. En 1926, Waldo Simon et BF Goodrich ont mis au point une méthode de plastification du PVC à l'aide de divers additifs, ce qui l'a rendu plus souple et plus facile à traiter, et cette méthode a rapidement fait l'objet d'une large application commerciale .[1]

2. Définition de polyvinyle de chlorure :

Le chlorure de vinyle est un composé chimique synthétique largement utilisé dans la fabrication du plastique, notamment du PVC. Ce dernier est constitué de chlore (57% en poids) et d'éthylène, un hydrocarbure composé de carbone et d'hydrogène (43%), qui est dérivé du pétrole. Le chlore est généralement obtenu par électrolyse du sel de table (chlorure de sodium, Na Cl). Le PVC est une résine thermoplastique fabriquée par la polymérisation du monomère de chlorure de vinyle. Il se présente sous forme de poudre, est inerte, sans odeur et non inflammable .[2]

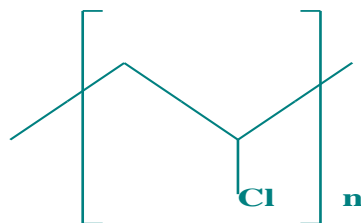
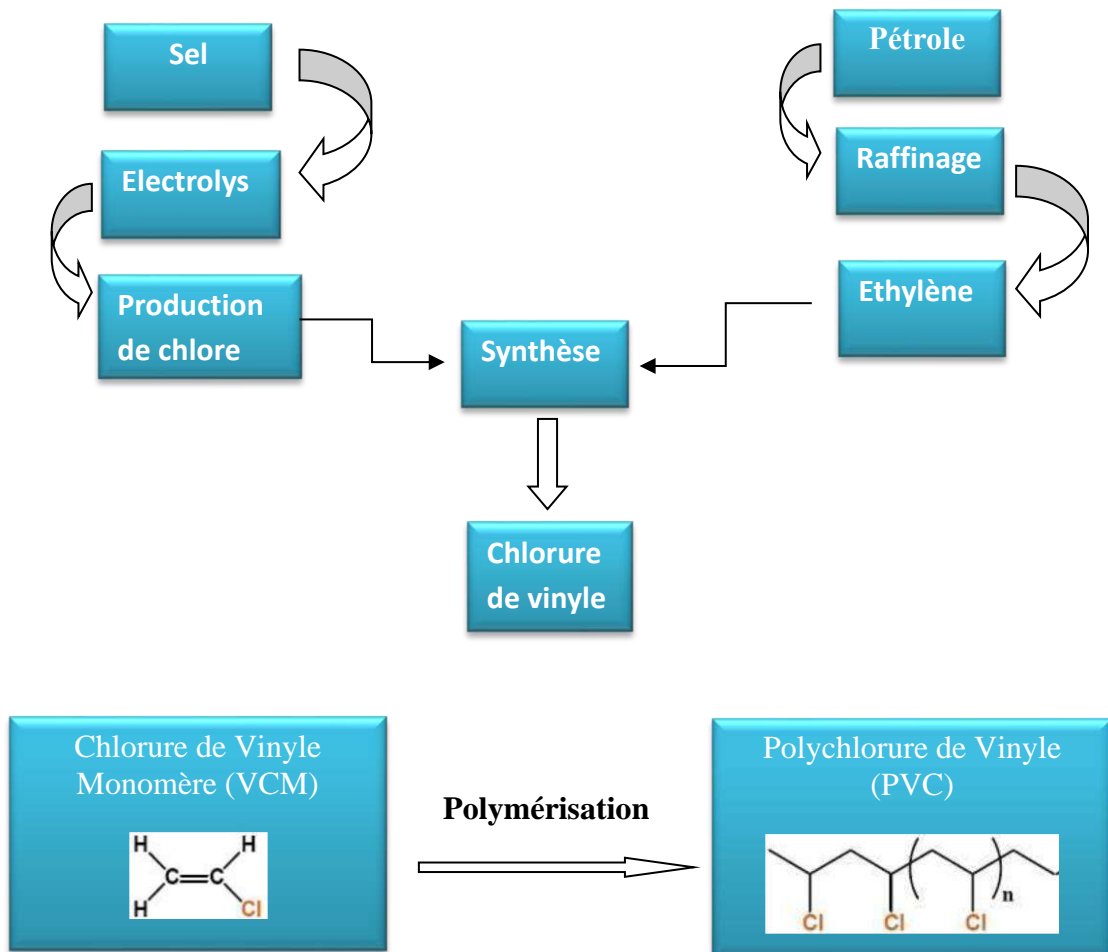


Schéma.I.1 : FORMULE DE PVC

CHAPITRE I : Généralité sur polychlorure de vinyle et base de Schiff

3. Elaboration du PVC

La matière plastique est une matière synthétique, constituée essentiellement de macromolécules, élaborées chimiquement à partir du pétrole et du sel.

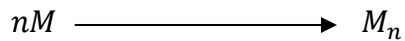


4. Préparation du polychlorure de vinyle :

4.1. Réactions de polymérisation :

Processus de polymérisation consiste à assembler en une longue chaîne un grand nombre de molécules identiques du produit de base, formant ainsi des molécules géantes ou macromolécules constituant un nouveau produit (polymère) aux propriétés spécifiques. Ce processus se déroule sous l'effet d'une température et d'une pression élevées, éventuellement en présence d'un catalyseur. Le processus peut être exprimé par :

CHAPITRE I : Généralité sur polychlorure de vinyle et base de Schiff



Où M est la molécule monomère, M_n celle du polymère (macromolécule) et n le nombre de motifs monomères de la macromolécule (degré de polymérisation) .

4. 2. Molécule de PVC :

La polymérisation du chlorure de vinyle conduit à la formation de la molécule de PVC. Cette polymérisation peut être réalisée de différentes manières et permet d'obtenir des résines aux propriétés particulières. La nature de la polymérisation dépend de divers facteurs.

La polymérisation dépend :

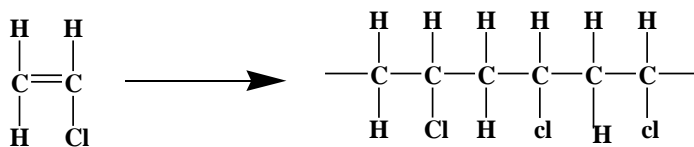
- Du procédé d'obtention : polymérisation en suspension, en masse ou en émulsion.
- De la longueur de la chaîne c'est-à-dire le nombre n de motifs monomères qui

Figurent dans cette dernière.

- De l'insertion dans la chaîne de motifs monomères autres que le chlorure de vinyle

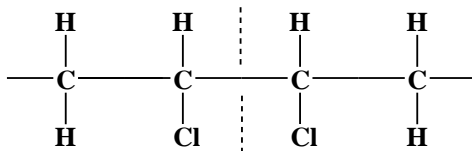
Pour modifier certaines caractéristiques.

La polymérisation peut être décrite approximativement à l'aide de la formule suivante :

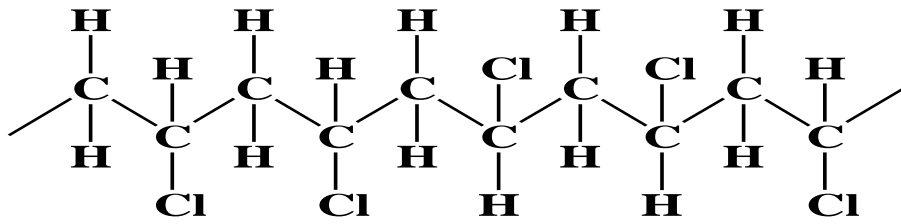


Cette polymérisation peut se faire par plusieurs enchaînements: [3]

- enchaînements tête à tête :



CHAPITRE I : Généralité sur polychlorure de vinyle et base de Schiff



Sa disposition aléatoire des atomes de chlore (molécule tactique) dont le diamètre est plus grand que celui des atomes d'hydrogène empêche la formation de zones cristallines : le PVC est essentiellement amorphe.

II. Propriété de polychlorure de vinyle :

1. Propriétés chimiques :

- **Résistance aux agents chimiques**

Le PVC non plastifié possède une résistance remarquable à bon nombre de produits chimiques, produits chimiques, le PVC plastifié est sensible à certains solvants organiques (aromatiques, cétoniques et chlorés).[4]

- **Tenue à la lumière : (Résistance photochimique)**

Grâce au soin extrême apporté lors des phases de construction et de transformation des composants, les matériaux PVC présentent une excellente résistance au vieillissement naturel. Cette résistance peut être encore améliorée en ajoutant des conservateurs et en sélectionnant des couleurs ou des colorants spécifiques adaptés à des utilisations spécialisée. [4]

2. Propriétés électriques :

Le PVC possède d'excellentes propriétés isolantes, comme indiqué dans le (Tableau I-1) Cependant, il présente également des pertes électriques significatives, ce qui le rend approprié pour le soudage par haute fréquence. [5]

CHAPITRE I : Généralité sur polychlorure de vinyle et base de Schiff

Tableau I-1 : Propriétés électriques du PVC .[5]

Propriétés	PVC rigide	PVC souple
Constante diélectrique à 60 Hz	3,2–3,6	5–9
Constante diélectrique à 103 Hz	3–3,3	4–8
Constante diélectrique à 106	2,8–3,1	3,3–4,5
Résistivité transversale (Ω .Cm)	>10	10^{11} – 10^{13}
Facteur de pertes diélectriques (50à100kHz)	1,4–1,8.10	0,1–0,15

Les propriétés électriques des matières plastiques sont remarquables, ce qui entraîne leur substitution croissante aux matériaux traditionnels, notamment dans le domaine de l'isolation. Les plastiques extrudables sont largement utilisés depuis longtemps pour le gainage des fils électriques.

3. Propriétés thermiques :

Le PVC a une température de transition vitreuse située entre 75 et 80 °C. À température ambiante, il reste rigide, mais il devient caoutchouteux au-delà de 90 °C. L'incorporation de plastifiants réduit cette température de transition vitreuse, ce qui confère au PVC une souplesse à température ambiante . [6]

Tableau I-2 : Propriétés thermiques du PVC [6]

Propriétés	PVC rigide	PVC souple
Température de fragilisation (°C)	-	-30
Température de TFC (1.85 MPa) (°C)	60- 70	-
Température de résistance en continu (°C)	70 à10	35 à 00
Retrait (%)	0.5à 0.1	3 à 0.8
Conductibilité thermique W (m.k)	0.16	0.16

CHAPITRE I : Généralité sur polychlorure de vinyle et base de Schiff

4. Dégradation et Stabilisation du PVC :

La durabilité des matériaux polymères revêt une importance capitale. Ces matériaux subissent une détérioration progressive au fil de leur utilisation, et le processus de dégradation dépend de la durée des agressions chimiques et physiques lorsque le polymère est exposé à différents facteurs tels que la lumière, la chaleur, l'humidité et l'oxygène. Quelle que soit la source de la dégradation, elle entraîne toujours une altération des propriétés des matériaux polymères, ce qui réduit leur durée de vie .[7]

La température

L'élévation de la température, que ce soit pendant l'utilisation ou la fabrication du matériau, conduit à une dégradation thermique des matières plastiques. Cette dégradation est due à la modification de la structure des chaînes macromoléculaires. Ainsi, plus l'énergie thermique appliquée est élevée, plus le polymère subit une déstabilisation . [7]

- **L'humidité, pluie**

Pour les polymères hydrophiles, les effets de l'eau se combinent à ceux de la lumière. Le nettoyage des surfaces par la pluie peut accélérer la migration d'adjuvants par extraction .

- **L'oxygène de l'air**

Pour les polymères hydrophiles, les effets de l'eau s'ajoutent à ceux de la lumière. Le nettoyage des surfaces par la pluie peut accélérer la migration d'adjuvants par extraction .[7]

- **La lumière**

La lumière porte de l'énergie, dont l'ampleur dépend de la longueur d'onde correspondante. Lorsque cette énergie est suffisamment élevée, elle peut provoquer la dégradation du polymère. Le rayonnement UV, qui possède de courtes longueurs d'onde et donc une énergie élevée, est particulièrement préjudiciable .[7]

III. La modification chimique de PVC :

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 instaurations en bout de chaîne, sur les chaînes latérales ou au niveau du squelette principal des polymères.

CHAPITRE I : Généralité sur polychlorure de vinyle et base de Schiff

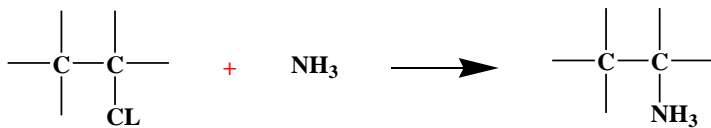
IV. Les Type de réactions de modification chimique du pvc :

1. Substitution nucléophile :

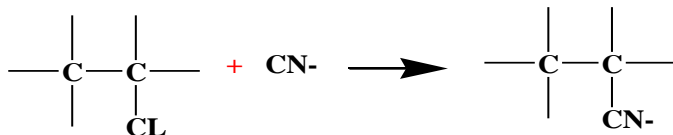
Une réaction de substitution nucléophile se caractérise par l'attaque d'un nucléophile (une entité riche en électrons) sur un site électrophile (pauvre en électrons) d'une molécule.

Les nucléophiles typiques comprennent[8]

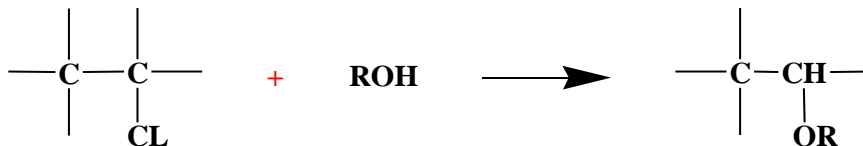
les amines (NH₂)



Les ions cyanure (CN⁻)



Les alcools (ROH)



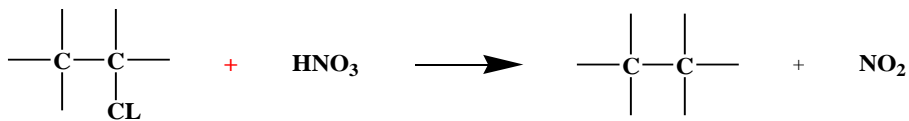
2. Substitution électrophile :

Une réaction de substitution électrophile est une réaction chimique dans laquelle un électrophile attaque une molécule pour remplacer un atome ou un groupe fonctionnel. Un électrophile est une espèce chimique ayant une charge positive partielle ou complète, ou une région électroniquement déficiente [9].

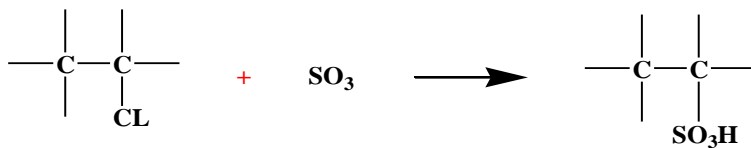
CHAPITRE I : Généralité sur polychlorure de vinyle et base de Schiff

Quelques exemples de telles réactions :

L'acide nitrique (HNO₃)



Trioxyde de soufre (SO₃)



3. Élimination :

L'élimination est un processus chimique au cours duquel une molécule perd des atomes, des groupes d'atomes ou des ions pour former de nouveaux produits. Plus précisément, dans le cadre des réactions électrophiles, on parle d'élimination électrophile lorsqu'un groupe électrophile et un substrat nucléophile réagissent, entraînant la formation de nouveaux produits par la perte spécifique d'atomes ou de groupes d'atomes . [9]

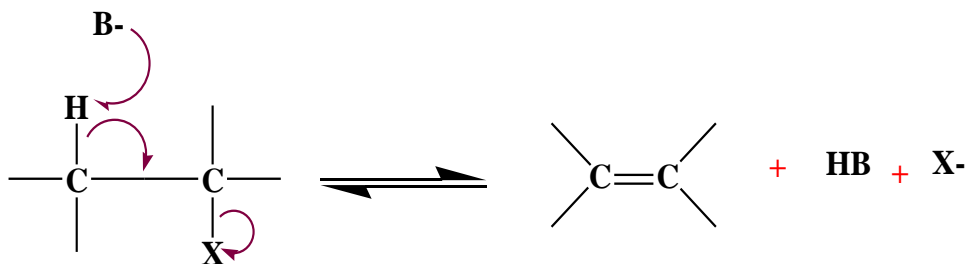


Schéma.I.2 : réaction d'élimination

V. Application et utilisation du PVC :

Actuellement, nous vivons dans un monde où les matières plastiques occupent une place Prépondérante. Elles se retrouvent sous différentes formes dans de nombreux aspects de notre Vie quotidienne. Tels que :

CHAPITRE I : Généralité sur polychlorure de vinyle et base de Schiff

- Industrie électrique lourde et électroménager
- Industrie chimique
- Ameublement
- Téléphones portables étanches
- Transports
- Serres agricoles

. Ces exemples mettent en évidence la prévalence des matières plastiques dans notre vie Quotidienne et leur utilisation étendue dans divers domaines.

Notre objectif est d'explorer les différentes utilisations du PVC dans le traitement des eaux



Le transport



L'emballage



Serres agricoles



Téléphones portables étanches

Figure I.1 : Utilisations du PVC

CHAPITRE I : Généralité sur polychlorure de vinyle et base de Schiff

VI. BASE DE SCHIFF

1. Généralité sur les Base de Schiff :

Les bases de Schiff, baptisées ainsi en l'honneur de Hugo Schiff en 1864, sont des ligands largement utilisés dans divers domaines de la chimie, notamment la chimie médicale et la chimie de coordination. Leur popularité découle de leur simplicité de préparation et de la diversité de leurs applications, dues à la stabilité relative de leurs complexes avec la plupart des métaux de transition.

Ces ligands présentent un intérêt considérable dans de nombreux domaines interdisciplinaires tels que la biologie, la médecine, la pharmacie, la catalyse, la magnétisme et l'industrie. [10]

2. Définition d'une Base de Schiff :

Une base de Schiff est définie comme tout composé contenant une fonction imine, où l'un des constituants est lié au carbone ou à l'azote, formant ainsi un groupement aromatique. Ce composé résulte de la réaction entre une amine primaire, agissant comme agent nucléophile, et un composé carbonyle (aldéhyde ou cétone) présentant un centre électrophile sur l'atome de carbone de la fonction carbonyle. Cette réaction est suivie par l'élimination d'une molécule d'eau du milieu réactionnel pour favoriser la formation de la base de Schiff. [11]

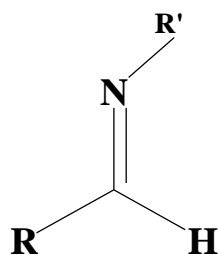


Schéma.I.3 : formule de base de Schiff

CHAPITRE I : Généralité sur polychlorure de vinyle et base de Schiff

3. Synthèse des bases de Schiff :

La réaction de synthèse des bases de Schiff est souvent caractérisée par la présence des molécules d'eau qui pourraient conduire à une réaction réversible (hydrolyse). Cette réaction est réalisée habituellement dans un milieu alcoolique ou parfois à reflux .[11]

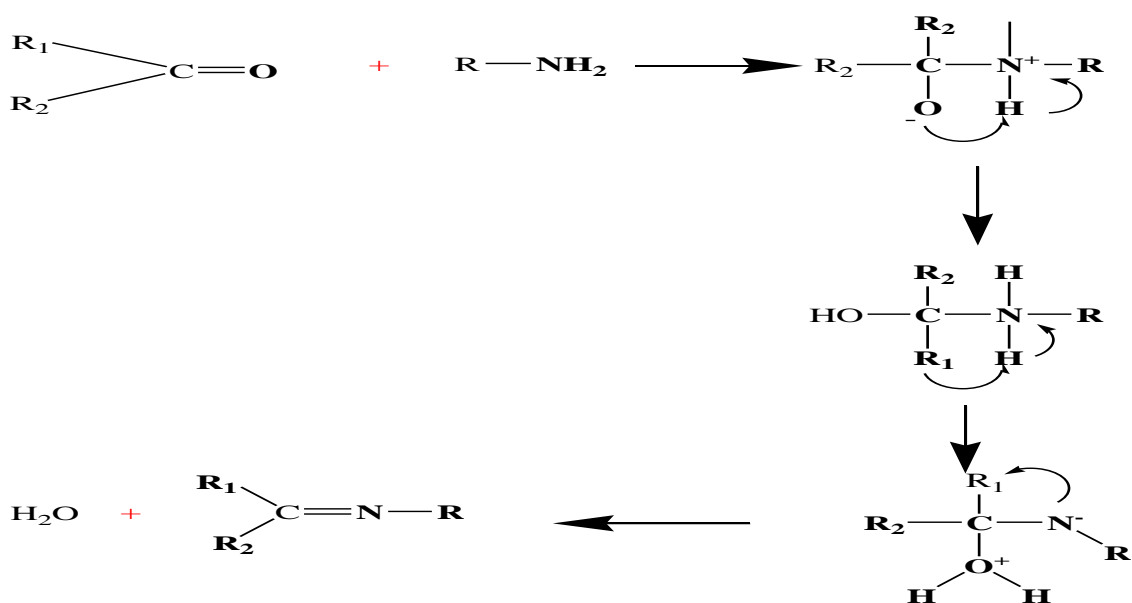


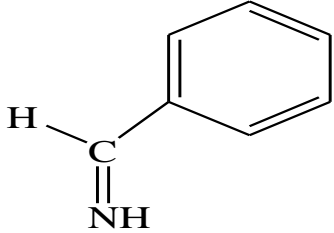
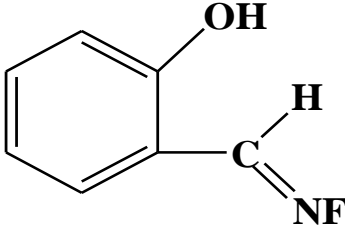
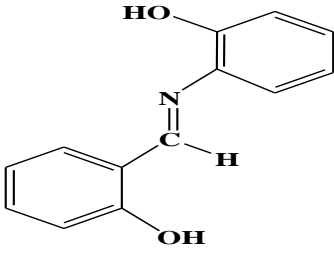
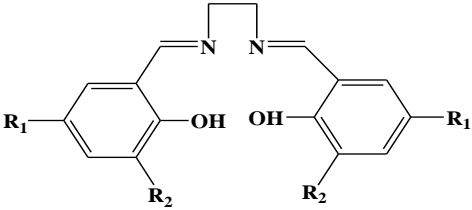
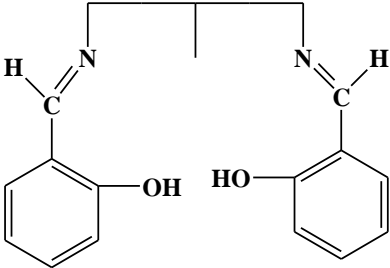
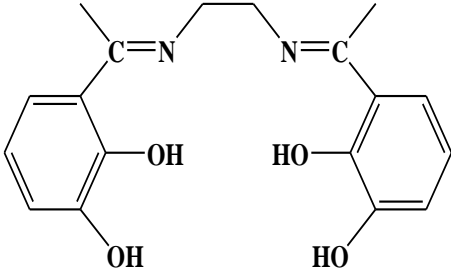
Schéma.I.4 : schéma d'une Réaction générale de formation d'une base de Schiff.

4. Classification des bases de Schiff :

Les ligands de Schiff peuvent être classés en fonction du nombre de sites de coordination qu'ils offrent, variant ainsi de mono, bi, tri, tétra [12].

CHAPITRE I : Généralité sur polychlorure de vinyle et base de Schiff

Tableau.I.3. Les différents types des ligands base de Schiff.

 <p>Base de Schiff monodetente (N)</p>	 <p>Base de Schiff bidentates (NO)</p>
 <p>Base de Schiff tridentates (ONO)</p>	 <p>Base de Schiff tetradentate (NNOO)</p>
 <p>Base de Schiff pentadentate (NNNO)</p>	 <p>Base de Schiff hexadentate (NNOOOO)</p>

CHAPITRE I : Généralité sur polychlorure de vinyle et base de Schiff

5.Toxicité de base de Schiff :

Les bases de Schiff sont des composés organiques azotés formés par la condensation d'une amine et d'un composé carbonylé. On les trouve dans une large gamme d'applications, notamment en tant que catalyseurs, agents complexants et produits pharmaceutiques.

Cependant, certaines bases de Schiff peuvent être toxiques. La toxicité d'une base de Schiff particulière dépend de sa structure chimique et de la voie d'exposition.

Effets toxiques potentiels des bases de Schiff

Les effets toxiques potentiels des bases de Schiff comprennent :

- **Cancérogénicité** : Certaines bases de Schiff ont été démontrées comme étant cancérigènes chez l'animal. Par exemple, la base de Schiff 4-diméthylamino-2,9-diméthyl-1,10-phenanthrazinediimine (DMDI) a été classée comme cancérogène possible pour l'homme par le Centre international de recherche sur le cancer (CIRC).
- **Génotoxicité** : Certaines bases de Schiff peuvent endommager l'ADN et provoquer des mutations. Cela peut entraîner un cancer et d'autres problèmes de santé.
- **Toxicité pour la reproduction** : Certaines bases de Schiff peuvent être toxiques pour le système reproducteur et peuvent nuire à la fertilité ou au développement du fœtus.
- **Toxicité pour le système nerveux** : Certaines bases de Schiff peuvent être toxiques pour le système nerveux et peuvent provoquer des symptômes tels que des tremblements, des convulsions et la mort.
- **Toxicité pour le foie** : Certaines bases de Schiff peuvent être toxiques pour le foie et peuvent provoquer des lésions hépatiques.

6.Application des bases de schiff :

La chimie des métaux de transition a connu un essor remarquable grâce aux propriétés physico-chimiques riches de ces éléments, ouvrant ainsi la voie à une multitude d'applications. Les caractéristiques des complexes métalliques varient en fonction à la fois du métal central et du ligand utilisé, offrant ainsi une grande flexibilité pour obtenir des propriétés spécifiques. Ces dernières années, l'importance des complexes métalliques s'est manifestée dans divers domaines :

CHAPITRE I : Généralité sur polychlorure de vinyle et base de Schiff

- **Activité biologique :** Les complexes métalliques sont étudiés pour leur activité antifongique et antibactérienne, ainsi que pour leur potentiel dans le traitement de maladies comme le cancer, où l'accumulation de cuivre dans certains tissus peut être exploitée.
- **Optimisation des batteries :** Ils jouent un rôle crucial dans l'amélioration du taux de décharge et de la capacité des batteries, contribuant ainsi au développement de technologies de stockage d'énergie plus performantes.
- **Chimie analytique :** Les complexes métalliques sont utilisés dans diverses techniques analytiques telles que le titrage, la précipitation et la séparation des métaux, offrant des outils précieux pour l'identification et la quantification des composés dans les échantillons.
- **Catalyse :** Ils sont largement exploités dans des réactions catalytiques telles que l'oxydation des hydrocarbures. Ces réactions catalytiques peuvent être adaptées en fonction de la nature des composés organiques impliqués, ce qui permet des applications variées telles que l'oxydation des alcools, la carboxylation des halogénures, l'oxydation des amines primaires, des phénols et des hydrocarbures.
- **traitement des eaux usées :** Les bases de Schiff sont très utiles pour la protection de l'environnement, notamment dans le traitement des eaux usées. Elles possèdent une grande capacité de complexation des métaux de transition, y compris les métaux lourds dans les effluents industriels et les éléments radioactifs dans les déchets nucléaires.

Chapitre II

Les grands travaux de modification

CHAPITRE II : les grands travaux de modification

I.1. Introduction :

Après avoir effectué une recherche bibliographique sur le polychlorure de vinyle (PVC), nous nous sommes intéressés à la modification chimique du PVC et à la synthèse de produits à base de PVC.

Nous nous sommes intéressés à la modification chimique du PVC par les bases de Schiff.

Nous avons étudié et comparé un certain nombre de documents de recherche sur cette modification du PVC et nous avons sélectionné les expériences les plus réussies .

I.2. Méthodologie de travail :

La méthodologie suivie dans cette étude est basée sur :

Synthétiser 4 composés à partir de bases de Schiff et les utiliser pour optimiser le PVC

Effectuer des analyses pour étudier le PVC amélioré, Dériver une méthode de modification avec un coût minimal, un impact environnemental minimal et un temps minimal, Proposer des possibilités d'application.

I.3. Les Solvant chimiques utilisés :

Tableau II.1 : propriété physico-chimique des Solvant utilise dans les synthèses

Solvant	L'éthanol	Méthanol	THF	Acide acétique Glacial	Pyridine
Formule brut	CH ₃ CH ₂ OH	CH ₃ OH	C ₄ H ₈ O	CH ₃ COOH	C ₅ H ₅ N
L'état	Liquide	Liquide	Liquide	Liquide	Liquide
T° ébullition	78°C	64.7°C	66 °C	117 ,9°C	115°C

CHAPITRE II : les grands travaux de modification

1. THF :

C'est un composé organique hétérocyclique qui appartient à la classe des éthers, et il est connu pour sa polarité élevée. Il est couramment utilisé en synthèse organique comme solvant de polarité moyenne.

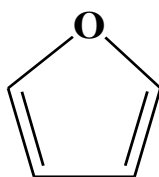


Schéma.II.1 : formule de THF

2. Pyridine :

La pyridine est un liquide incolore à l'odeur désagréable. Elle peut être fabriquée à partir de goudron de houille brut ou d'autres produits chimiques. La pyridine est utilisée pour dissoudre d'autres substances.

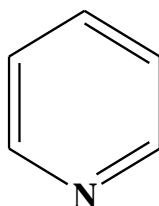


Schéma.II.2 : formule de pyridine

CHAPITRE II : les grands travaux de modification

II. Impact sur le poly (chlorure de vinyle) des bases Schiff du triméthoprime en tant que stabilisateurs

II. 1. INTRODUCTION :

Dans cette étude, une nouvelle base de Schiff contenant du triméthoprime de type triméthoprime a été étudiée en tant que photostabilisateurs du poly (chlorure de vinyle) contre la photodégradation. Seulement 0,5 % en poids de ces bases de Schiff ont été mélangées au polymère pour former des films mélangés.

Pour former des films mélangés. Les films ont été irradiés pendant une période allant de 0 à 300 heures.

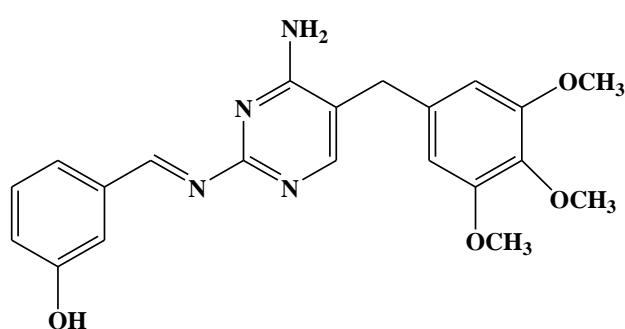
L'effet de l'irradiation sur la stabilité du PVC a été contrôlé toutes les 50 heures. [[13] . [14].

II. 2. Synthèse de base de Schiff 1 :

1. Produits utilisés :

Tableau II. 2 : Produits utilisés de Synthèse de base de Schiff 1

Produits	Triméthoprime	D'aldéhyde aromatique (3hydroxybenzaldéhyde)	Méthanol	Acide acétique glacial
Quantité	2,9 g, 10 mmol	10 mmol	25 ml	0.5 ml



1(meta arrangement)

Schéma.II.3 : Composés des bases de Schiff 1

CHAPITRE II : les grands travaux de modification

2. Mode opératoire :

- Mélanger le triméthoprimé et le dérivé d'aldéhyde dans un mélange bouillant de méthanol et d'acide acétique glacial pendant 6 heures.
- Refroidir le mélange.
- Filtrer le précipité obtenu et le laver au méthanol.
- Recristalliser le précipité à partir de méthanol pour obtenir les bases de Schiff purifiées (composés 1, voir **Schéma.II.3**).

II. 3. Préparation du PVC modifié 1 :

Les films de PVC mélangés ont été fabriqués en mélangeant 0,5 % en poids des bases de Schiff préparées (par rapport au poids du polymère) pour obtenir des films d'une épaisseur de 40 μm .

1. Produits utilisés :

Tableau II.3 : Produits utilisés de Synthèse du film PVC modifié 1

Produits	PVC	THF	base de Schiff
Quantité	0,5 g	100 ml	25 g

2. Mode opératoire :

Voici la procédure de fabrication détaillée :

- Dissoudre 0,5 g de PVC dans 100 mL de THF (Tétrahydrofuranne).
- Ajouter 25 mg de base de Schiff 1.
- Agiter le mélange à température ambiante jusqu'à dissolution complète pour obtenir une solution homogène.

Moulage des films

- Verser la solution sur des plaques de verre de.
- Laisser sécher la solution toute la nuit à température ambiante.

Séchage final

- Placer ensuite les films dans un séchoir sous vide pendant 24 heures

CHAPITRE II : les grands travaux de modification

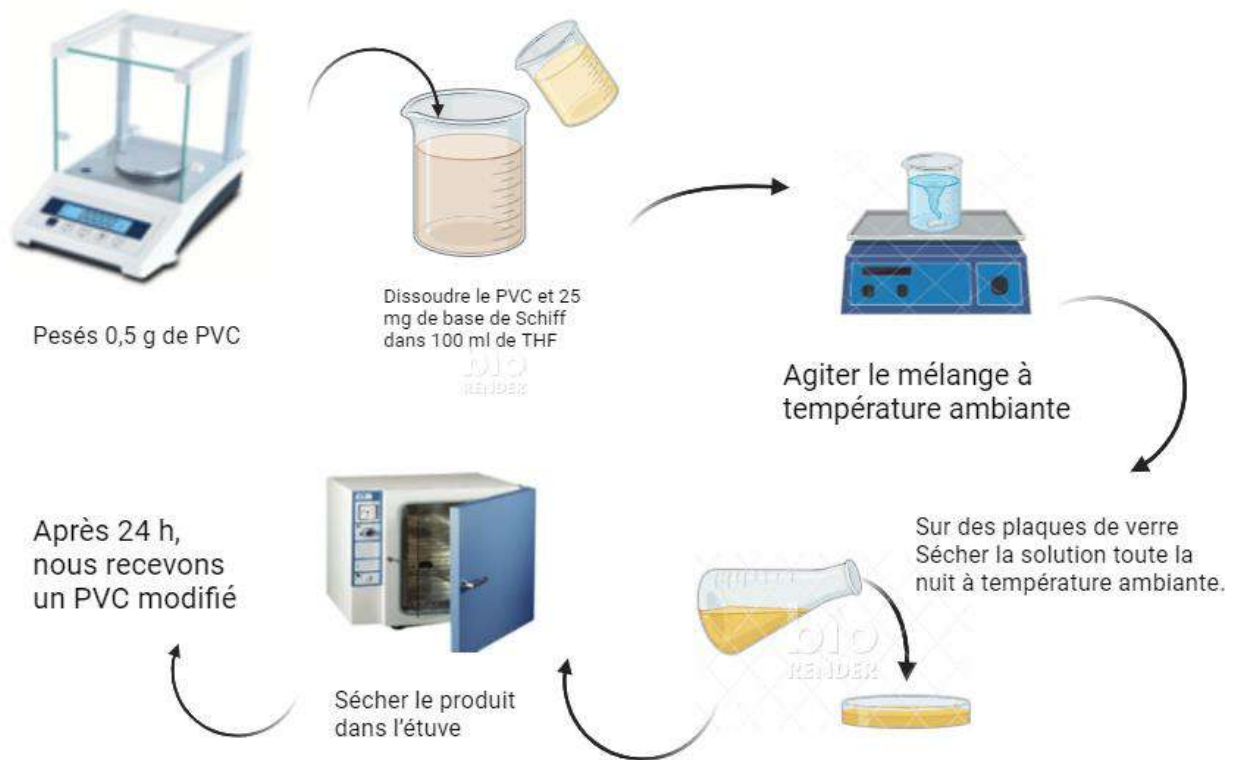


Figure. II.1 : montage détaillé du mode opératoire PVC modifié 1

II. 4. Analyse et résultats :

1. photodégradation du PVC par spectrophotométrie FTIR

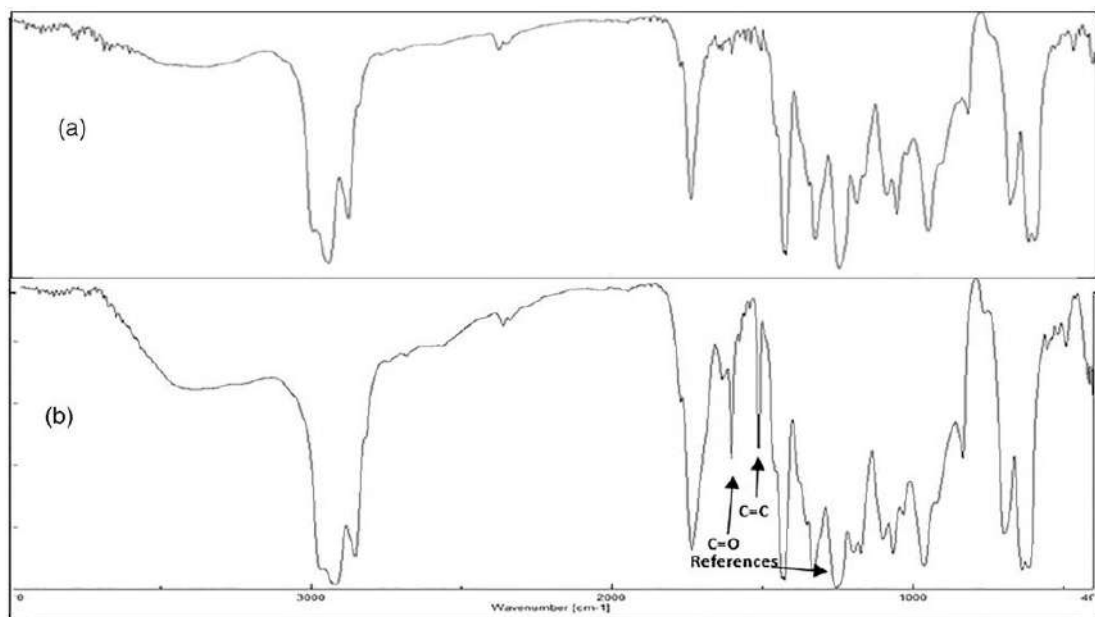


Figure.II.2 : Spectres IRTF des films de PVC (a) pré-irradiation et (b) post-irradiation 300 h

CHAPITRE II : les grands travaux de modification

Les données montrent que les indices IC=O et IC=C des films de PVC brut (sans additifs) après toutes les 50 heures d'irradiation sont plus élevées que ceux du mélange (PVC + base de Schiff 1). Par exemple, à la fin de l'irradiation (300 heures), les indices IC=O et IC=C du PVC brut étaient respectivement de 1,19 et 1,18. Les indices des deux groupes fonctionnels, après la même période d'irradiation, étaient respectivement de 0,6-0,7 et 0,59-0,7 pour le mélange.

$$I_S = \frac{A_S}{A_r}$$

equation (1).

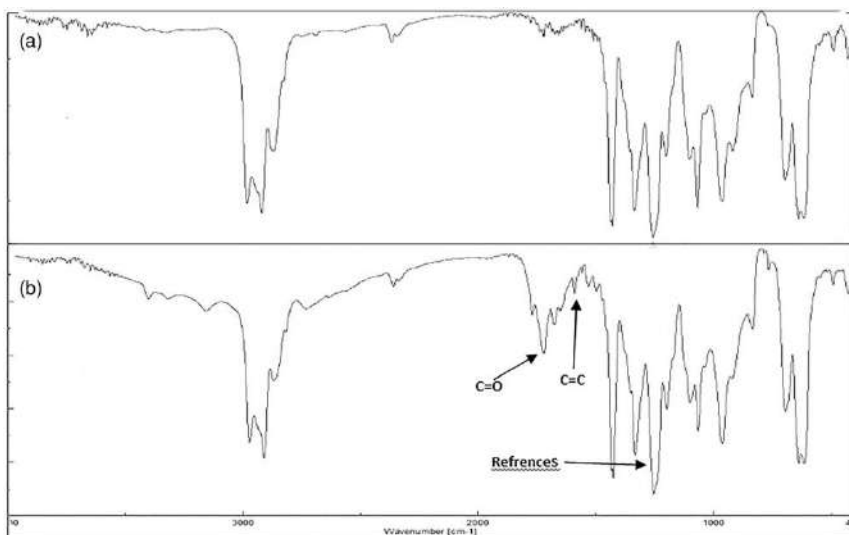


Figure.II.3 : Spectres FTIR du PVC+1 mélangé (a) avant irradiation (300 h) et (b) après irradiation (300 h).

2. Cartographie des rayons X à dispersion d'énergie :

La technique d'analyse par rayons X à dispersion d'énergie (EDX) a également été utilisée pour analyser la composition chimique des films de PVC vierges et mélangés, avant et après exposition aux rayons UV. La cartographie EDX indique que les base de Schiff 1 préparées étaient distribuées de manière homogène .

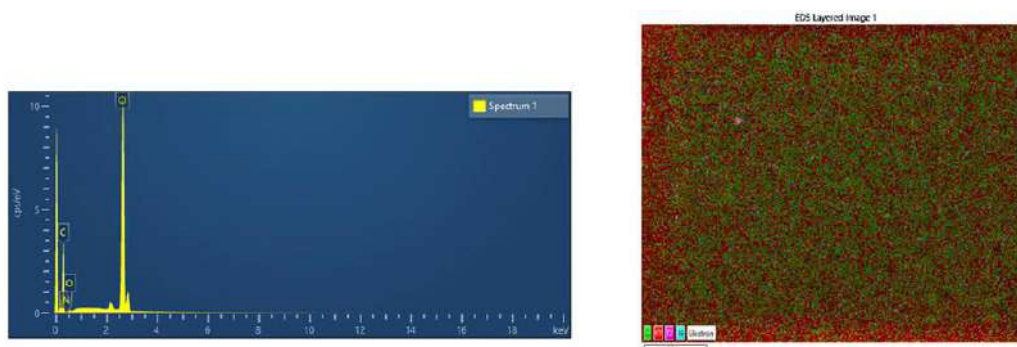


Figure.II.4 : Cartographie aux rayons X à dispersion d'énergie (EDX) d'un film de PVC pur post-irradiation

CHAPITRE II : les grands travaux de modification

Les spectres de cartographie du PVC vierge (Figure.II.4) et de ceux contenant des base de Schiff (Figure.II.5) ont révélé des bandes correspondant aux atomes d'azote, d'oxygène, de carbone et de chlore en pourcentage élevé. Après irradiation, la teneur en carbone des films de PVC a augmenté, avec une réduction équivalente de la teneur en chlore. La diminution de la teneur en chlore est attribuée à l'élimination de HCl en raison de la photodégradation et de la photo-oxydation du PVC. De même, les de PVC contenant des additifs possèdent un pourcentage de chlore plus élevé que celui du PVC pur . Ces observations concordent avec des résultats antérieurs.

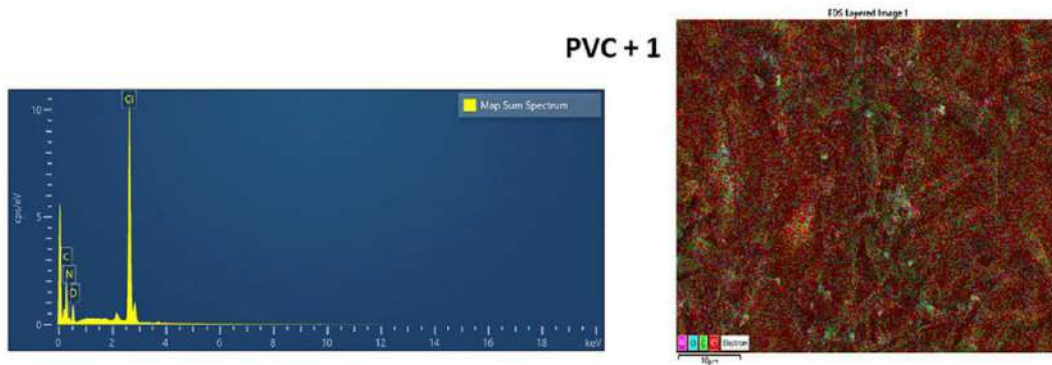


Figure.II.5 : Cartographie aux rayons X dispersifs en énergie (EDX) de PVC 1 après 300 h d'irradiation.

CHAPITRE II : les grands travaux de modification

III. étude spectrale, et micropique, synthèses et caractérisation de films de PVC contenant des complexes de base de Schiff

III.1. INTRODUCTION :

Dans ce travail, la synthèse de membranes polymères conductrices, des films minces de PVC contenant une base de Schiff (L) avec Cu^{2+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , ainsi que l'étude des possibilités de mesurer les valeurs de l'écart énergétique dans le PVC-L-M avec différents ions métalliques ont été réalisées. Ces nouvelles membranes polymères (PVC-L-M) ont été caractérisées par spectroscopie FTIR et mesure de l'écart énergétique [15] .[16]

III. 2. Synthèse de base de Schiff 2 :

1. Produits utilisés :

- biphenyl-3,3',4,4'- tetraamine
- 3-hydroxybenzaldéhyde
- Acide acétique glacial (comme catalyseur)

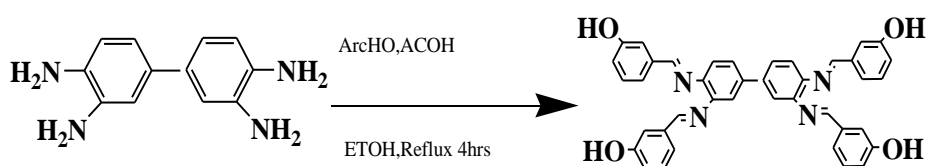


Schéma.II.4 : Structure de la base de Schiff 2.

2. Mode opératoire :

- Mélanger la tétraamine diphenyle avec 4 moles d'un des trois aldéhydes (3-hydroxybenzaldéhyde) dans une solution d'éthanol.
- L'acide acétique est ajouté comme catalyseur de la réaction.
- Le mélange est chauffé à reflux pendant 4 heures.
- Le mélange est filtré et évaporé pour donner un précipité solide.
- Recristalliser le précipité à partir d'éthanol pour obtenir une base de Schiff pure.

CHAPITRE II : les grands travaux de modification

III. 3. Préparation du PVC modifié 2 :

1. Produits utilisés :

Tableau II. 4 : Produits utilisés de Synthèse du PVC 2 modifié

Produits	PVC	base de Schiff 2	THF
Quantité	0,1 g	0,05 mol	20 ml

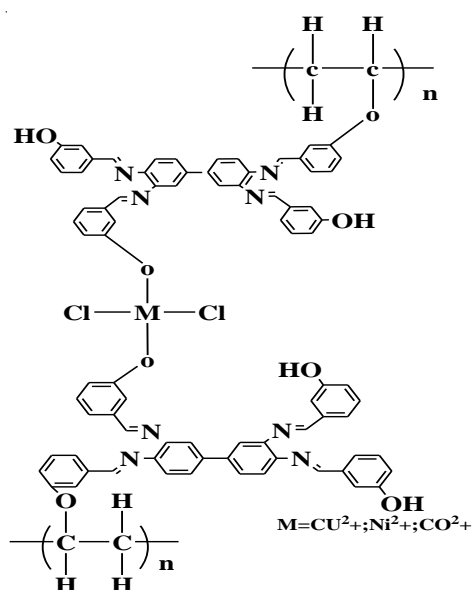


Schéma.II.5 : Structure du PVC-L-M

2. Mode opératoire :

- Ajouter une base de Schiff au PVC : Dissoudre 0,1 g de résine de chlorure de polyvinyle (PVC) dans 20 ml de solvant tétrahydrofurane (THF).
0,05 mol de base de Schiff (L) est ensuite ajouté à la solution.

CHAPITRE II : les grands travaux de modification

- Reflux : Le mélange préparé est chauffé jusqu'à ébullition, la vapeur est condensée et renvoyée dans le mélange pendant 3 h.
- Verser la solution : Après reflux, verser le mélange chaud dans une boîte de Pétri propre. un précipité blanc se forme. Ce précipité représente le polymère modifié
- Sécher le film : La boîte de Petri contenant le précipité de polymère modifié est placée sous vide pour le séchage.

III.4. Synthèse of PVC-Ligand Complexes

0,3 g de polymère modifié synthétisé (PVC-L) et 0,05 g de sel métallique ont été dissous.

(PVC-L) et 0,05 g de sel métallique ont été dissous dans 5 ml de THF.

Le mélange a été chauffé à reflux pendant 3h afin de former le complexe PVC-L-M(II) par la technique d'évaporation.

Technique d'évaporation pendant 24 h à température ambiante.

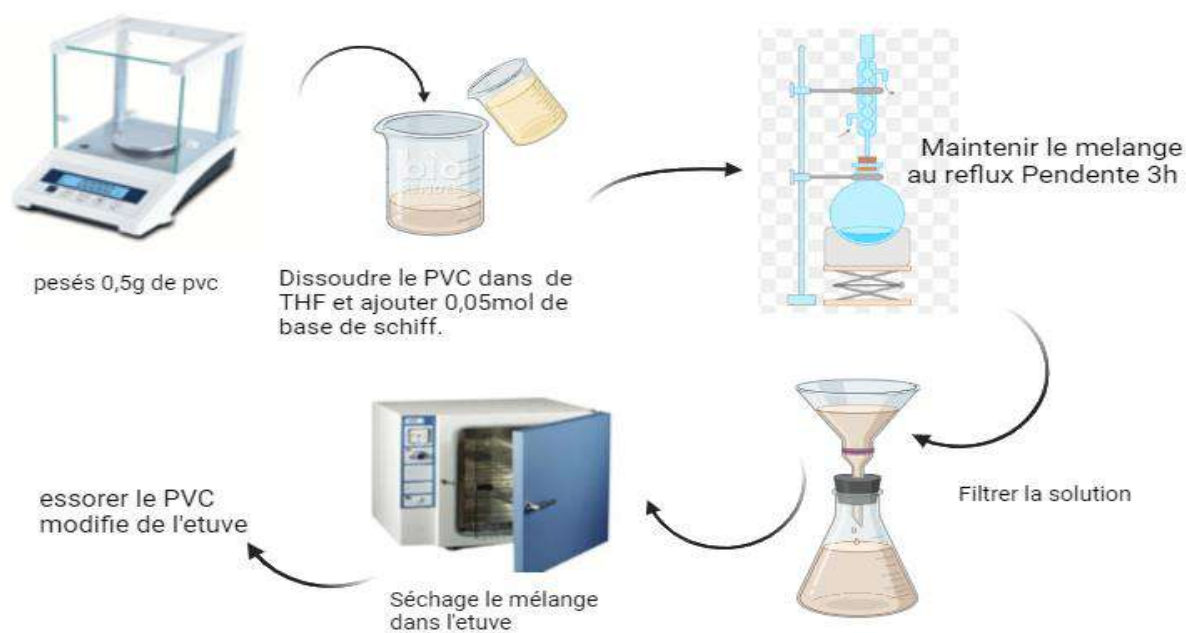


Figure.II.6 : montage détaillé du mode opératoire PVC modifié 2

CHAPITRE II : les grands travaux de modification

III. 5. Analyse et résultats :

1. Spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) :

Tableau.II.5 : Bandes FTIR des films PVC 2 modifiés.

Film	C-O	C=N	ν (M-O)	ν (M-N)	ν (C-Cl)
PVC-L	1251	1593	694
PVC-L-Cu (II)	1247	1611	546	456	689
PVC-L-Cr (III)	1249	1616	540	491	670
PVC-L-Ni (II)	1250	1593	535	451	691
PVC-L-Co (II)	1251	1593	538	430	694

les résultats de l'analyse FTIR :

- Le tableau 2 montre les bandes de vibration des liaisons chimiques (C-O, M-O et C-Cl) dans le PVC 2 modifié et non modifié.
- Dans le PVC 2 modifié (PVC-L), une forte bande est observée à 694 cm^{-1} .
- Cette bande est attribuée à la vibration de la liaison C-Cl et indique qu'elle est différente de la liaison C-Cl dans le PVC non modifié (616 cm^{-1}).

CHAPITRE II : les grands travaux de modification

2. bande interdite optique :

Tableau II. 6 : Écart entre les bandes de puissance

Film	Eg (eV)
PVC-L	5.39
PVC-L-Cu	3.7
PVC-L-Cr	3.6
PVC-L-Ni	3.5
PVC-L-Co	3.1

Les résultats présentés dans le tableau 3 montrent que l'ajout de métaux au PVC-L réduit l'écart énergétique du matériau. Les résultats et leurs implications sont détaillés ci-dessous :

- La direction de l'écart énergétique : La tendance observée va du PVC-L pur (écart le plus élevé) au PVC-L additionné de métaux (Cu, Cr, Ni, Co) avec un écart progressivement plus faible.
- Un écart plus faible, une meilleure conductivité : En général, un écart énergétique plus faible dans un matériau se traduit par une meilleure conductivité électrique. Cela signifie que l'ajout de ces métaux peut rendre le PVC-L plus conducteur

CHAPITRE II : les grands travaux de modification

IV. Base de Schiff renforcée de poly (chlorure de vinyle) comme alternative écologique Alternative écologique au PVC conventionnel

IV.1. INTRODUCTION :

Une nouvelle base de Schiff (L) a été fabriquée. Le PVC modifié a été synthétisé avec la nouvelle base de Schiff (L) pour produire un mélange homogène (PVC-L). Le mélange homogène a été ajouté au chlorure de cuivre pour produire du PVC-L-Cu (II).

Pour produire du PVC-L-Cu (II). Les films de PVC modifiés par UV ont été irradiés pendant une longue période, ce qui a été confirmé par la spectroscopie UV et la spectroscopie de dispersion des rayons X (EDX). [17] .

IV .2. Synthèse de base de Schiff 3 :

1. Produits utilisés :

Tableau II. 7 : Produits utilisés de Synthèse base de Schiff 3

Produits	2-(4-amino-5-mercapto-4H-1,2,4-triazole-3-yl)	3,-dihydroxycyclohexa-1	Éthanol	Acide acétique glacial
Quantité	0,1 g	0,1 g	Quantité stœchiométrique	...

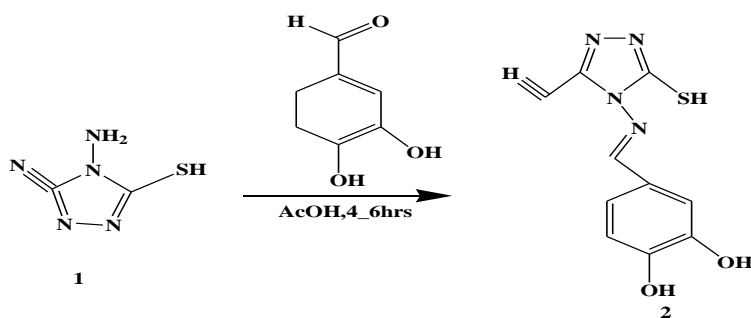


Schéma.II.6 : Schéma de la voie de synthèse de la base Schiff 3

CHAPITRE II : les grands travaux de modification

2. Mode opératoire :

- Mélanger 0,1 g 2-(4-amino-5-mercaptop-4H-1,2,4-triazole-3-yl) , 3dihydroxycyclohexa-1 (quantité stœchiométrique) dans un ballon de réaction.
- Ajouter de l'éthanol dans le ballon en quantité suffisante pour dissoudre les composants.
- Refroidir le ballon à l'aide d'un refroidisseur d'eau, Ajouter lentement de l'acide acétique glacial au mélange réactionnel, en agitant continuellement à l'aide d'un agitateur magnétique.
- Le mélange réactionnel est laissé sous agitation continue pendant 6 h à température ambiante.
- Refroidir le mélange réactionnel après la fin de la période de réaction, Le précipité orange obtenu est filtré, Le précipité est lavé avec de l'éthanol pour éliminer les impuretés, Purifier le précipité par recristallisation à partir d'éthanol.

IV .3. Préparation du PVC modifié 3 :

1. Produits utilisés :

Tableau II.8 : Produits utilisés de Synthèse du film PVC modifié 3

Produits	PVC	base de Schiff 3	THF	Pyridine
Quantité	0,25 g	0,05 g	Quantité appropriée	Quelques gouttes

2. Mode opératoire :

- 0,25 g de PVC et 0,05 g de base de Schiff 3 dans du tétrahydrofurane (THF).
- Quelques gouttes de pyridine ont été ajoutées au mélange précédent
- Le solvant a été mélangé et porté à reflux pendant 3 h.
- La solution de PVC préparée a été versée sur une plaque de verre propre.
- Laisser la plaque de verre revêtue se déposer dans un environnement contrôlé à 25°C pour évaporer le solvant. Le solvant THF se volatilise progressivement, laissant une fine couche de PVC-L sur la plaque de verre.

CHAPITRE II : les grands travaux de modification

IV .4. Préparation de films de complexes PVC-ligand-Cu (II) :

0,3 g de polymère modifié synthétisé (PVC-L 3) et 0,05 g de chlorure de cuivre ont été dissous dans 5 ml de THF.

de chlorure de cuivre ont été dissous dans 5 ml de THF. Le mélange a été refluxé pendant 3 h afin de former le complexe.

Le mélange a été chauffé à reflux pendant 3 h afin de former le complexe PVC-L-Cu (II) par évaporation pendant 24 h à température ambiante.

PVC-L-Cu (II) par évaporation pendant 24 h à température ambiante.

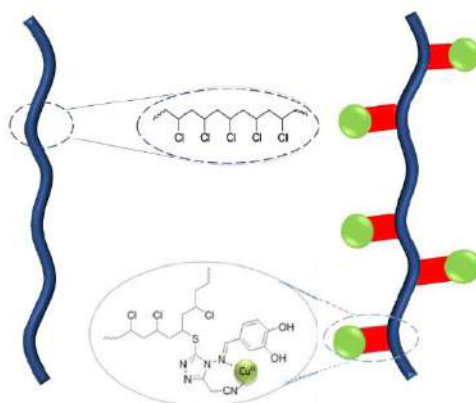


Figure.II.7 : Illustration schématique de la modification du PVC 3

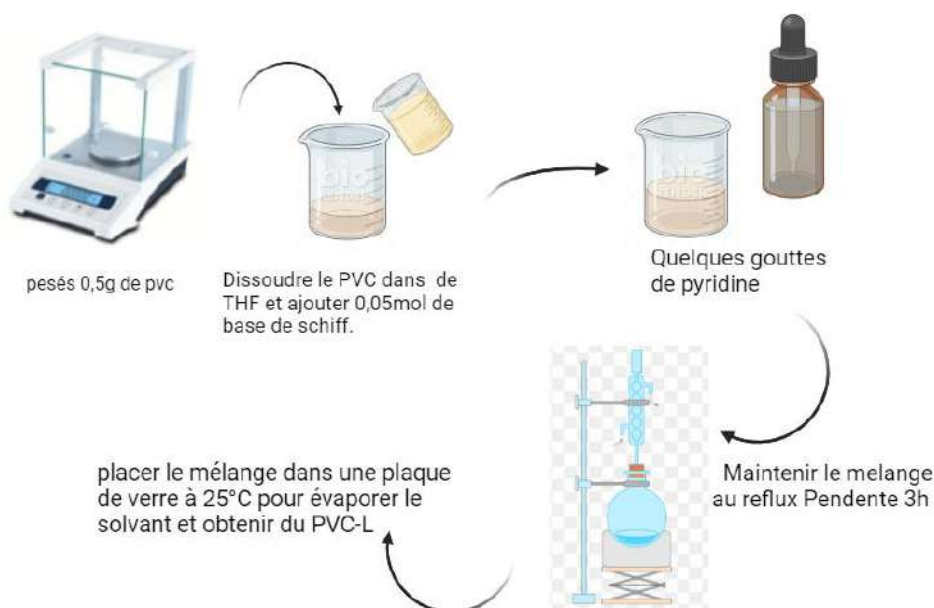


Figure.II.8 : montage détaillé du Préparation du PVC modifié 3

IV.5. Analyse et résultats :

1. Spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) :

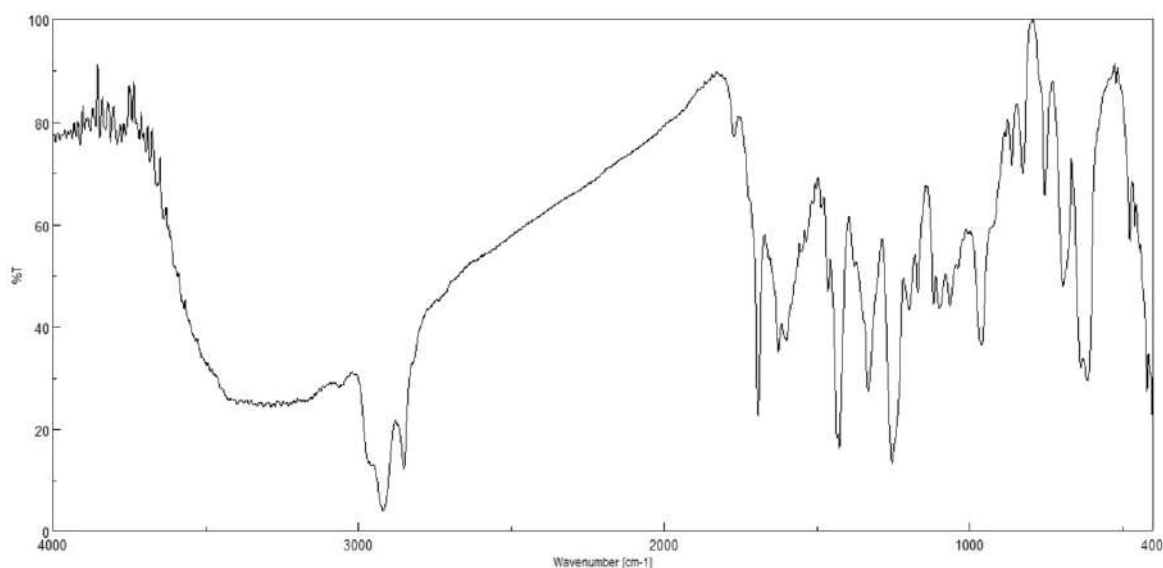


Figure.II.9 : Modifications du spectre FTIR du film PVC-L-Cu (II) après exposition à une irradiation UV

PVC 3 modifié Le degré de photodégradation des polymères a été contrôlé par les spectres FTIR dans la gamme (4000 - 400) cm^{-1} . Les spectres FTIR du PVC-L-Cu (II) montrent un étirement (C-H) -CH₂- à 2937 cm^{-1} , (C-Cl) à 697 cm^{-1} , un étirement (CH=N) à 697 cm^{-1} , une vibration d'étirement (CH=N) à 1687 cm^{-1} , et une flexion C-H de -CH₂- à 1437 cm^{-1} .

- L'analyse FTIR confirme la réussite de la substitution d'un atome de chlore et l'attachement du nouveau groupe fonctionnel au polymère.

2. Spectroscopie dispersive des rayons X (EDX) :

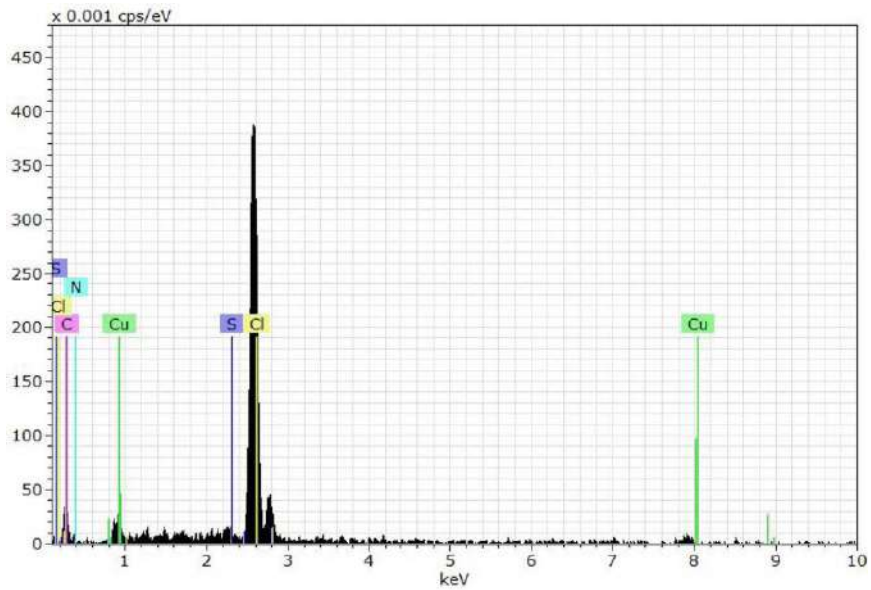


Figure.II.10 : Graphique EDX de la composition élémentaire du film PVC-L-Cu.

La composition élémentaire du produit final (PVC-L-Cu) a été analysée à l'aide de la technique EDX.

Le tracé de l'analyse EDX montre la présence de pics significatifs correspondant aux éléments présents dans le polymère modifié, comme le montre la figure 8.

CHAPITRE II : les grands travaux de modification

V. Modification du chlorure de polyvinyle par une molécule organique pour l'amélioration de sa stabilité thermique l'amélioration de sa stabilité thermique

V.1.INTRODUCTION

Le chercheur a utilisé la base de Schiff comme agent réfractaire pour modifier le comportement du polychlorure de vinyle (PVC) à différentes températures. L'efficacité des films de PVC traités à la base de Schiff a été évaluée en termes de stabilité thermique par spectroscopie FTIR et Optical microscope .[18]

V.2.Synthèse de base de Schiff 4 :

1. Produits utilisés :

Tableau II. 9 : Produits utilisés de Synthèse de base de Schiff 4

Produits	4aminobenzohydrazide	O-hydroxybenzaldéhyde	Éthanol absolu	Acide acétique glacial
Quantité	0,5 g	0,80 g	15 ml	Deux gouttes

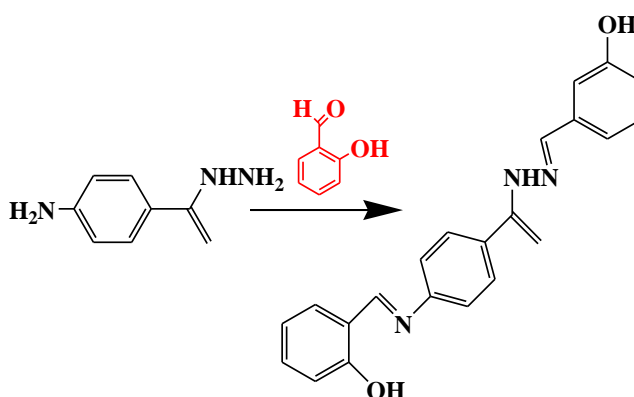


Schéma.II.7 : Synthèse de la base de Schiff 4.

CHAPITRE II : les grands travaux de modification

2. Mode opératoire :

- Dissoudre les réactifs : Dissoudre 0,5 g de 4-aminobenzohydrazide et 0,80 g (0,0066 mol) d'o-hydroxybenzaldéhyde dans 15 ml d'éthanol absolu.
- Addition d'acide acétique glacial : Ajouter deux gouttes d'acide acétique glacial au mélange. L'acide acétique glacial aide à catalyser la réaction.
- Ébullition du mélange : Le mélange est porté à ébullition pendant 7 heures à l'aide d'un condenseur à reflux.
- Refroidissement du mélange : Le mélange est refroidi après le reflux pour permettre la formation d'un précipité. À mesure que la solution se refroidit, le produit devient moins soluble, ce qui fait sortir le précipité de la solution.
- Recristallisation du produit : Le précipité est recristallisé à l'aide d'éthanol pour obtenir un produit pur.

V.3. Préparation du film PVC modifié 4 :

1. Produits utilisés :

Tableau. II .10 : Produits utilisés de Synthèse du film PVC modifié 4

Produits	PVC	THF	base de Schiff 4
Quantité	1 g	10 ml	0,1 g

2. Mode opératoire :

- Préparer la solution : Dissoudre un gramme de résine PVC pure dans 10 ml de THF.
- Ajouter le composé : 0,1 g de base de Schiff 4 est ajouté à la solution.
- Chauffage à reflux : Le mélange résultant est chauffé pendant 5 h.
- Verser la solution : Après le reflux, la solution chaude est versée dans des moules de séchage.
- Formation du film : En refroidissant, la solution se solidifie et forme une fine pellicule de PVC 4 modifié.

CHAPITRE II : les grands travaux de modification

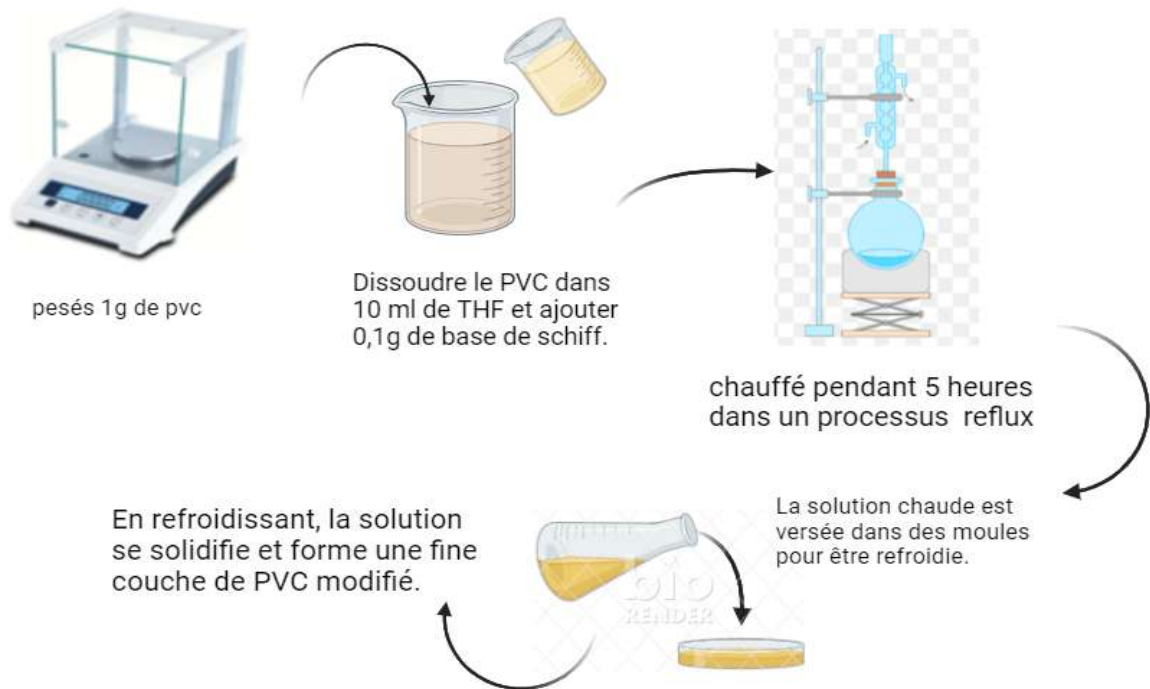


Figure.II.11: détaillé du mode opératoire PVC modifié 4

V. Analyse et résultats :

1.photodégradation du PVC par spectrophotométrie FTIR

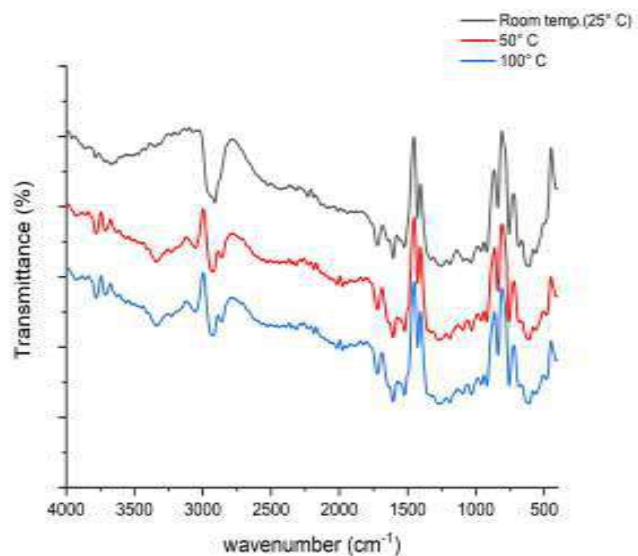


Figure.II.12 : Spectres FT-IR du PVC 4 modifié pendant l'exposition à différentes températures.

CHAPITRE II : les grands travaux de modification

Tableau.II.11. Données spectrales FT-IR pour le PVC 5 modifié

Temp. °C	C=O	C=N	C=C	C-Cl
25	1721	1605	1523	839
50	1721	1605	1520	837
100	1721	1605	1520	837

Le spectre FTIR de ce composé est large, indiquant la présence du polymère La bande d'absorption du groupe hydroxyle (OH) disparaît.

De nouvelles bandes d'absorption apparaissent à différentes longueurs d'onde :

- 3242 cm^{-1} : étirement N-H.
- 3070 cm^{-1} : étirement C-H aromatique.
- Chevauchement d'une bande d'absorption à 2912 cm^{-1} pour le C-H aliphatique (si présent).
- 1320 cm^{-1} : Signal caractéristique de C-O-C.
- 684 cm^{-1} : Bande d'absorption forte indiquant une liaison C-Cl.

2.Étudier la surface des échantillons à l'aide d'un microscope optique :

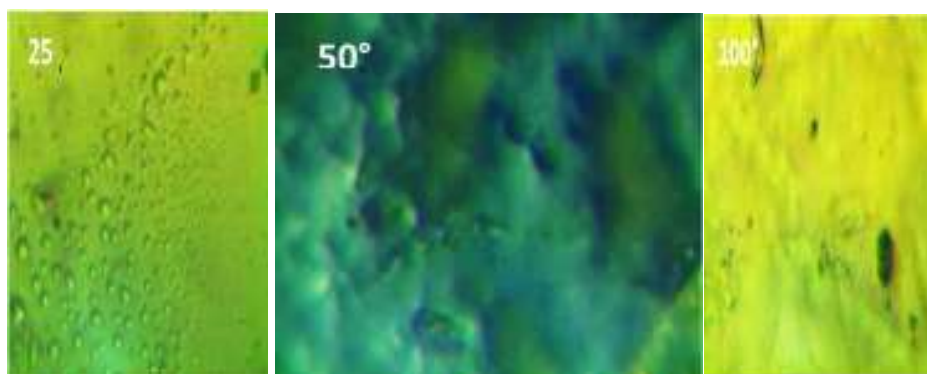


Figure.II.13 : Images au microscope optique du PVC 4 modifié à 25, 50 et 100 °C.

Ensemble, ces modifications contribuent à retarder le début de la dégradation thermique et de la décoloration, confirmant l'efficacité de l'approche de traitement dans l'amélioration de la stabilité thermique du PVC.

CHAPITRE II : les grands travaux de modification

- L'effet de la température sur la structure de la surface des échantillons de PVC normaux et traités thermiquement a été étudié.
- La température a été progressivement augmentée d'environ 25 à 100 degrés centigrades.
- Un microscope optique a été utilisé pour ce test, avec un grossissement de 400x.
- Les résultats ont montré que la surface du PVC traité thermiquement présentait une stabilité remarquable, même lorsqu'elle était exposée à des températures comprises entre 25 et 100 degrés Celsius (comme le montre la figure 4).

VI . Conclusion :

L'analyse infrarouge, UV et rayons X des échantillons de PVC et de PVC modifié montre que la molécule de chlorure de PVC a été remplacée par une BASE DE SCHIFF.

Chapitre III

Etude comparative

Chapitre III : Etude comparative

I. Introduction :

Ce chapitre compare les quatre méthodes précédentes en termes de toxicité des produits utilisés, de durée de chaque méthode, d'instruments utilisés et de coût.

Nous concluons que la méthode en laboratoire est moins coûteuse, moins longue et moins toxique.




II. Comparaison des quatre méthodes :

1. En termes de toxicité des produits :

Les tableaux suivants présentent les dangers des produits utilisés pour les quatre méthodes.

Méthode I :




Tableau III.1 : Dangers des matériaux utilisés dans la méthode I

	Danger	Fiche danger
3-hydroxybenzaldehyde	H302-Nocif en cas d'ingestion H319-Provoque une sévère irritation des yeux H412-Nocif pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme	
Triméthoprime	Généralement sans danger lorsqu'il est utilisé conformément aux instructions.	...
Méthanol	H225-Liquide et vapeurs très inflammables H331-Toxique par inhalation H311-Toxique par contact cutané H301-Toxique en cas d'ingestion H370-Risque avéré d'effets graves pour les organes	
Acide acétique glacial	H226 - Liquide et vapeurs inflammables H314-Provoque de graves brûlures de la peau et de graves lésions des yeux	

Chapitre III : Etude comparative


Méthode II

Tableau.III.2 : Dangers des matériaux utilisés dans la méthode II

	Danger	Fiche danger
biphenyl-3,3',4,4'- tetraamine	H341-Susceptible d'induire des anomalies génétiques H350-Peut provoquer le cancer H412-Nocif pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme	
Acide acétique glacial	H226 - Liquide et vapeurs inflammables H314 - Provoque de graves brûlures de la peau et de graves lésions des yeux	
3-hydroxybenzaldéhyde	H302-Nocif en cas d'ingestion H319-Provoque une sévère irritation des yeux H412-Nocif pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme	

Méthode III


Tableau.III.3 : Dangers des matériaux utilisés dans la méthode III

	Danger	Fiche danger
2-(4-amino-5-mercapto-4H-1,2,4-triazole-3-yl) 3-dihydroxycyclohexa-1	H302-Nocif en cas d'ingestion H319-Provoque une sévère irritation des yeux H412-Nocif pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme	

Chapitre III : Etude comparative

Méthode IV

Tableau.III.4 : Dangers des matériaux utilisés dans la méthode IV

	Danger	Fiche danger
4aminobenzohydrazide	H315 : Provoque une irritation cutanée [Attention Corrosion/irritation cutanée] H319 : Provoque une sévère irritation des yeux [Attention Lésions oculaires graves/irritation oculaire] H335 : Peut provoquer une irritation respiratoire. [Attention Toxicité spécifique pour certains organes cibles, exposition unique ; Irritation des voies respiratoires]	
O-hydroxybenzaldéhyde		

Pour éviter ces risques :

- Les gants protection
- La blouse en coton
- Les lunettes de protection
- Le masque



Chapitre III : Etude comparative



2. En termes de coûts des produits

Ces produits chimiques sont souvent disponibles auprès de fournisseurs de produits chimiques ou de sites d'achat en ligne qui vendent des produits chimiques tels que Sigma-Aldrich, Fisher Scientific.

Le tableau suivant permet de connaître le coût des produits chimiques disponibles pour chaque expérience :

Tableau.III.5 : Coût des produits chimiques par expérience

	Le coût
Méthode I	Le coût des produits chimiques utilisés dans cette expérience dépend de la quantité nécessaire et de leur pureté.
Méthode II	Triméthoprime, Un produit hautement spécialisé, souvent coûteux et peu répandu 3-Hydroxybenzaldehyde, Ce matériau est largement disponible et peu coûteux
Méthode III	Les produits chimiques utilisés dans cette expérience sont spécialisés et relativement coûteux
Méthode IV	4-Aminobenzohydrazide Ce matériel est relativement coûteux et n'est donc pas toujours disponible. O-Hydroxybenzaldéhyde, est largement utilisé dans les applications chimiques et constitue un matériau peu coûteux et facilement disponible.








Chapitre III : Etude comparative

3.Comparaison des matériels utilisés :

A travers l'étude des quatre expériences, nous constatons la disponibilité et la facilité d'acquisition de l'ensemble du matériel expérimental, ainsi que la simplicité de son utilisation .




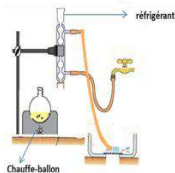



Méthode I

Pour préparer le PVC modifié, les outils de laboratoire suivants ont été utilisés :

			
Bécher	Agitateur magnétique	boîte de petri	Échelle du laboratoire
			
Erlenmeyer	Étuve de séchage	Papier filtre, entonnoir,	

Méthode II



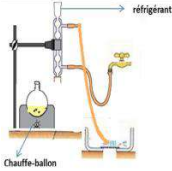



Pour préparer le PVC modifié, les outils de laboratoire suivants ont été utilisés :

			
Erlenmeyer	Bécher	Étuve de séchage	montage de reflux
			
Boîte de Petri	Outils de filtration	Échelle du laboratoire	

Chapitre III : Etude comparative



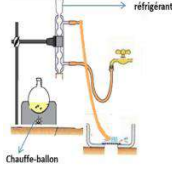



Méthode III

Pour préparer le PVC modifié, les outils de laboratoire suivants ont été utilisés :

		
Échelle du laboratoire	Outils de filtration	MONTAGE DE REFLUX
		
Erlenmeyer	Bécher	Boîte de Petri

Méthode IV

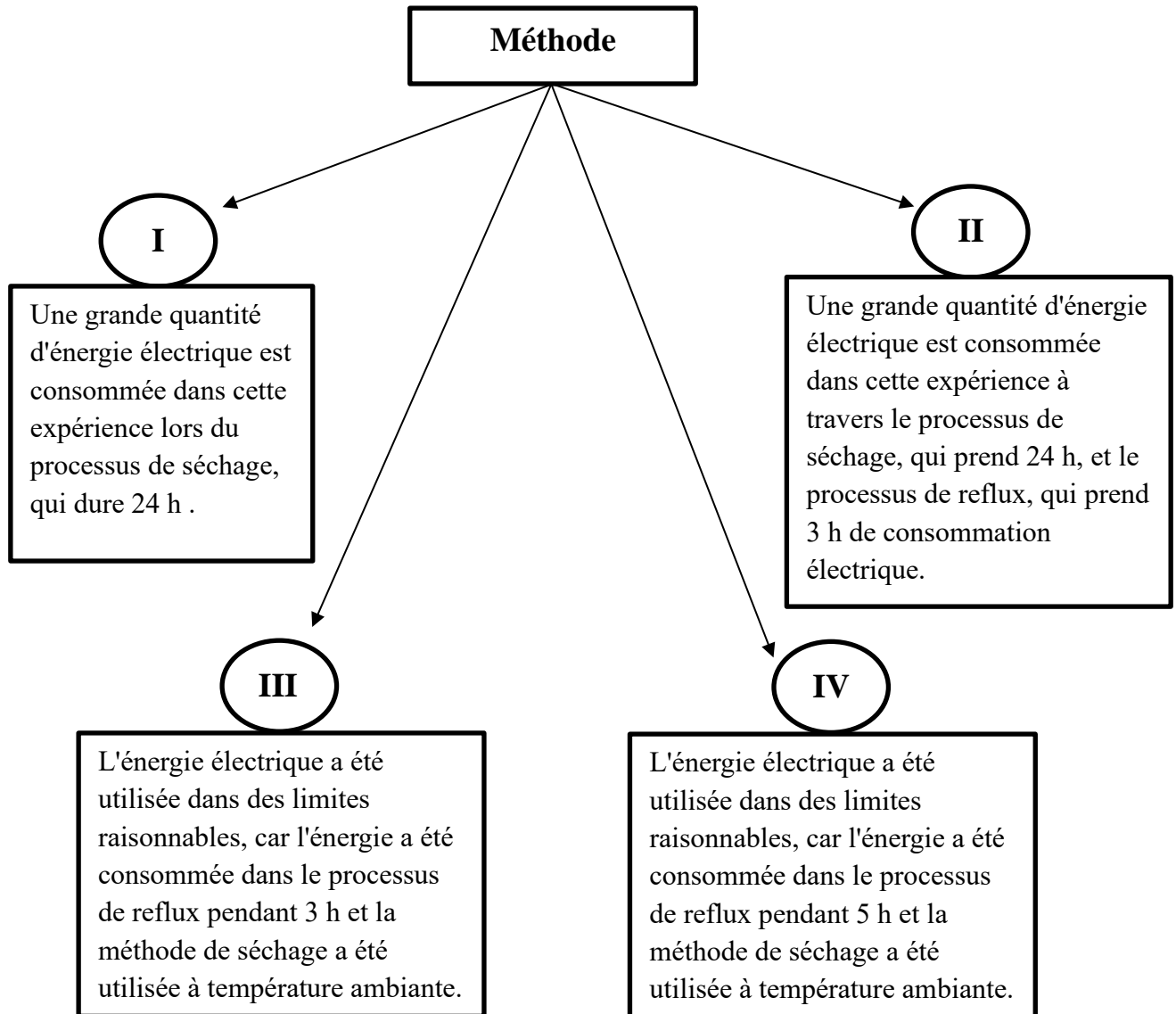
Pour préparer le PVC modifié, les outils de laboratoire suivants ont été utilisés :

		
Échelle du laboratoire	Outils de filtration	montage de reflux
		
Erlenmeyer	Bécher	Boîte de Petri

Chapitre III : Etude comparative

4. En termes de consommation d'énergie :

Nous constatons qu'il existe une grande différence dans l'énergie électrique consommée dans les quatre méthodes. Le graphique suivant montre l'ampleur de la consommation d'énergie.



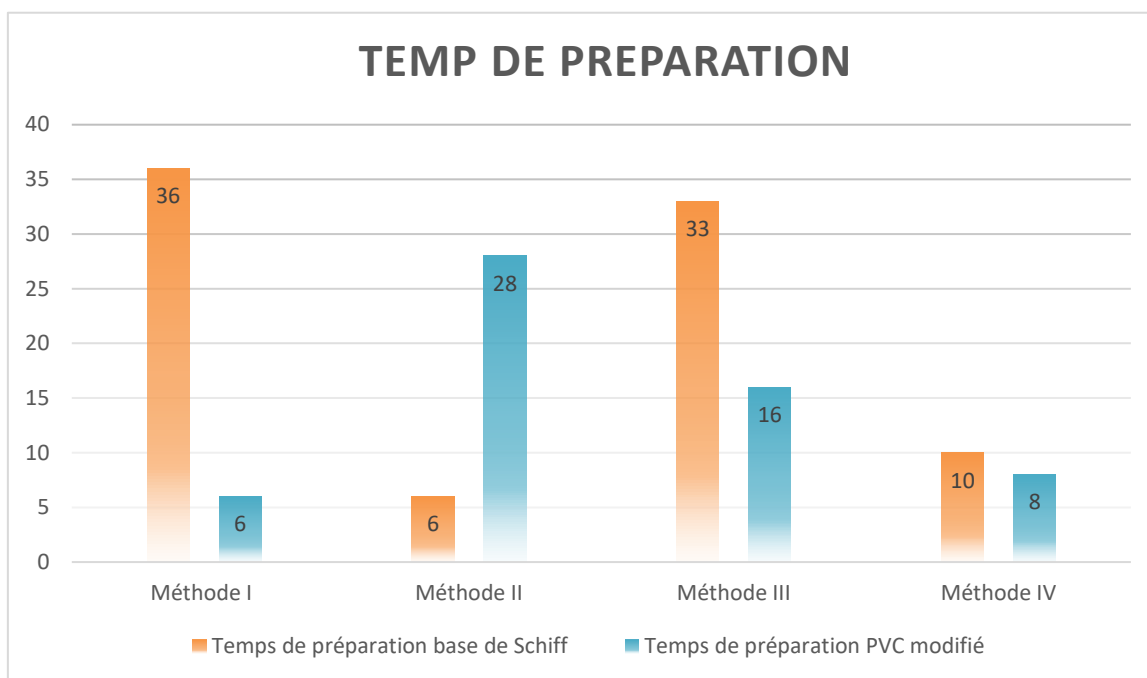
5. Comparaison du temps nécessaire à la synthèse du produit :

Le temps de préparation de la base Schiff et du PVC modifié varie

Les graphiques à barres montrent le temps (en heures) que chaque méthode a mis pour

Chapitre III : Etude comparative

Préparer la base Schiff et le PVC modifié :



6.Comparaison des résultats qualitatifs :

Méthode I

Avec succès, de nouvelles bases de Schiff hautement aromatiques contenant des fragments à base de triméthoprimine ont été établies pour constituer un

Excellents photo-stabilisants et antioxydants pour réduire la photo-dégradation du PVC.

et les indices carbonyle du film PVC vierge avec ceux contenant les nouvelles bases de Schiff a démontré que ces derniers ont des indices de perte de poids et de carbonyle bien inférieurs. surface plus lisse et moins de fissures que celle vierge après exposition à la lumière ultraviolette.

Méthode II

La structure de la base de Schiff est établie sur la base de sa spectroscopie FTIR. Chaque polymère modifié est étudié par FTIR, spectroscopie UV-Vis à réflectance diffuse. Le PVC modifié avec différents métaux est étudié.

La BASE de Schiff a donné un rendement de 80 %

La méthode de l'écart énergétique est utilisée pour déterminer ces propriétés, les valeurs de l'écart énergétique ont diminué dans l'ordre :

PVC-L > PVC-L-Cu > PVC-L-Cr > PVC-L-Ni > PVC-L-Co.

Chapitre III : Etude comparative

Méthode III

Une méthode simple a été appliquée pour modifier le PVC avec une base de Schiff nouvellement synthétisée contenant un fragment 1,2,4-triazole. La spectroscopie FTIR a été utilisée pour surveiller la dégradation du PVC en étudiant les modifications de l'indice de carbonyle. En outre, la perte de poids a également été utilisée pour examiner les modifications du PVC après une exposition aux UV. Les résultats ont montré que le PVC modifié est beaucoup plus stable que l'échantillon de PVC vierge. Le polymère contenant du métal était le composé le plus stable sous irradiation UV.

Méthode IV

L'amélioration observée peut être attribuée à la forte capacité de la base de Schiff à neutraliser le HCl et à son efficacité à protéger les atomes de chlore instables au sein des chaînes polymères instables.

Ces changements, une fois combinés, ont entraîné un retard prolongé de décomposition thermique et des changements de couleur, confirmant le succès de la méthode de modification dans l'amélioration de la stabilité thermique du PVC.

III. Analyse utilisée :

1. spectroscopie UV :

La spectroscopie UV (ultraviolet) est une technique analytique utilisée pour mesurer l'absorption de la lumière ultraviolette par une substance. Cette méthode permet de déterminer la concentration et la structure des composés chimiques.

2. La spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge (IR) est une technique d'analyse puissante qui exploite l'interaction entre la lumière infrarouge et les molécules. Elle repose sur le principe que les molécules absorbent des radiations infrarouges à des longueurs d'onde spécifiques, correspondant aux fréquences de vibration de leurs liaisons.

Le résultat est un spectre qui donne une "empreinte chimique" distinctive qui peut être utilisée pour visualiser et identifier des échantillons organiques et inorganiques

Le domaine infrarouge, dans lequel se trouvent les énergies de vibration des liaisons

Moléculaires, est divisé en trois zones :

-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}).

Chapitre III : Etude comparative

3. Cartographie des rayons X à dispersion d'énergie :

La cartographie des rayons X à dispersion d'énergie (EDS ou EDX pour Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) est une technique analytique utilisée principalement en microscopie électronique pour déterminer la composition élémentaire de matériaux.

IV. Préparer un Composé Chimique à Moindre Coût en Laboratoire :

Identifiez les conditions les moins coûteuses. Voici quelques points à suivre pour minimiser les coûts :

1. Choisir des matières premières bon marché et adaptées :

- Recherchez des matières premières facilement disponibles et peu coûteuses.
- Utilisez des matériaux renouvelables ou des déchets plastiques.

Choisissez des amines et des aldéhydes peu coûteux et facilement disponibles.

Utilisez des solvants bon marché : tels que l'éthanol et le toluène.

2. Utiliser des conditions de réaction douces :

- Évitez les réactions qui nécessitent des températures ou des pressions élevées, car ces conditions requièrent un équipement coûteux et une forte consommation d'énergie.

3. Préparer le laboratoire:

- Veillez à ce que l'équipement utilisé soit en bon état afin d'éviter le gaspillage et d'optimiser l'efficacité des réactions.

V. La meilleure méthode :

Dans le cadre de cette étude, nous avons choisi la quatrième méthode de modification chimique du PVC car c'est la méthode la plus optimisée en termes de

- ✓ Consommation d'électricité
- ✓ Le temps de synthèse
- ✓ Le degré de toxicité des produits utilisés
- ✓ Outils de laboratoire utilisés

Elle est considérée comme la moins coûteuse et la moins nocive pour l'environnement et les êtres humains.

VI. Conclusion :

Cette comparaison des quatre méthodes nous a permis de sélectionner la méthode de laboratoire pour la modification chimique des PVC qui est la moins chère, la moins longue, la moins gourmande en énergie électrique et la moins dangereuse pour l'homme et l'environnement.

Conclusion générale

La modification chimique du PVC peut être réalisée de plusieurs manières, l'une d'entre elles étant la substitution nucléophile de l'atome de chlore attaché à la chaîne de PVC par une base de Schiff, ce qui est l'objectif de ce travail.

Nous avons étudié et analysé quatre méthodes de modification du PVC pour obtenir une nouvelle matrice de PVC attachée à la base de Schiff.

Notre travail nous a permis de faire les observations suivantes :

- Le PVC doit être pur
- Précision dans la manipulation
- La température doit être régulée et contrôlée pour la synthèse
- L'agitation pendant la synthèse est recommandée.

En étudiant ces méthodes, nous avons comparé le coût, les outils utilisés, la toxicité des matériaux et les analyses utilisées.

Et nous avons choisi la méthode optimale pour la modification chimique du PVC.

- [1] « Histoire du Pvc - Nouvelles Produits - Nouvelles ». Consulté le: 2 juin 2024. [En ligne]. Disponible sur: <https://fr.dz-bathsheet.com/news/history-of-pvc-64912179.html>
- [2] « Polychlorure de vinyle (PVC) - Base de données Plastiques, risque et analyse thermique - INRS ». Consulté le: 2 juin 2024. [En ligne]. Disponible sur: https://www.inrs.fr/publications/bdd/plastiques/polymere.html?refINRS=PLASTIQUES_polymere_12
- [3] O. Saadi et Z. Ayadi, « SYNTHÈSE DE PARTICULES POLYMERIQUES HYDROPHILES BIOCOMPATIBLES, MODIFICATION CHIMIQUE DU POLY (CHLORURE DE VINYLE) », Thesis, Faculté des Sciences et Technologies, 2020. Consulté le: 2 juin 2024. [En ligne]. Disponible sur: <https://dspace.univ-bba.dz:443/xmlui/handle/123456789/698>
- [4] A. Bekouk, « Étude mécanique et dynamique de compositions polymériques à base de PVC », *chimie*, juin 2019, Consulté le: 2 juin 2024. [En ligne]. Disponible sur: <http://archives.univ-biskra.dz:80/handle/123456789/13740>
- [5] Mohamed Amine YOUSFI et Pr. N. MESRATI, « Propriétés et caractérisation mécanique d'un matériau PVC pour l'extrusion », Ecole Nationale Supérieure Polytechnique, 2009.
- [6] Adaiika Adel, « Elaboration et caractérisation des nouvelles formulations à base de PVC et déterminer leurs compositions », Université Mohamed Khider de Biskra Faculté des sciences et de la technologie, 2021.
- [7] « Stabilisation du PVC : Modèle théorique de la dégradation du PVC | Techniques de l'Ingénieur ». Consulté le: 2 juin 2024. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/materiaux-th11/adjuvants-des-plastiques-42138210/stabilisation-du-pvc-am3233/modele-theorique-de-la-degradation-du-pvc-am3233v2niv10001.html>
- [8] B. Coles, « Effects of Modifying Structure on Electrophilic Reactions with Biological Nucleophiles », *Drug Metabolism Reviews*, vol. 15, n° 7, p. 1307-1334, janv. 1984, doi: 10.3109/03602538409029962.
- [9] OUAHABI CHoumeysa et KOUIDRI Anfal, « Développement d'un nouveau polymère PVC-amine pour une application en traitement des eaux », UNIVERSITÉ KASDI MERBAH OUARGLA, 2022.
- [10] « Schiff Base - Structure, Synthesis, and Biological Applications », BYJUS. Consulté le: 2 juin 2024. [En ligne]. Disponible sur: <https://byjus.com/chemistry/schiff-bases/>

- [11] R. Meena *et al.*, « Schiff Bases and Their Metal Complexes: Synthesis, Structural Characteristics and Applications », in *Schiff Base in Organic, Inorganic and Physical Chemistry*, IntechOpen, 2023. doi: 10.5772/intechopen.108396.
- [12] S. Kumar, D. Dhar, et P. Saxena, « Applications of metal complexes of Schiff bases-A review », *Journal of Scientific & Industrial Research*, vol. 68, p. 181-187, avr. 2009.
- [13] E. T. Al-Tikrity, A. A. Yaseen, E. Yousif, D. S. Ahmed, et M. H. Al-Mashhadani, « Impact on Poly(Vinyl chloride) of trimethoprim schiff bases as stabilizers », *Polymers and Polymer Composites*, vol. 30, p. 096739112210940, janv. 2022, doi: 10.1177/09673911221094020.
- [14] A. A. Yaseen *et al.*, « A Process for Carbon Dioxide Capture Using Schiff Bases Containing a Trimethoprim Unit », *Processes*, vol. 9, n° 4, Art. n° 4, avr. 2021, doi: 10.3390/pr9040707.
- [15] D. S. Ahmed, G. A. El-Hiti, A. S. Hameed, E. Yousif, et A. Ahmed, « New Tetra-Schiff Bases as Efficient Photostabilizers for Poly(vinyl chloride) », *Molecules*, vol. 22, n° 9, p. 1506, sept. 2017, doi: 10.3390/molecules22091506.
- [16] Y. et Al, « A Spectral, Optical, Microscopic Study, Synthesis and Characterization of PVC Films Containing Schiff Base Complexes », *Baghdad Science Journal*, vol. 16, n° 1, Art. n° 1, mars 2019, doi: 10.21123/bsj.2019.16.1.0056.
- [17] « Environmental Stability of Poly(Vinyl Chloride) Modified by Schiff's Base under Exposure to UV », *Biointerface Res Appl Chem*, vol. 11, n° 5, p. 13465-13473, févr. 2021, doi: 10.33263/BRIAC115.1346513473.
- [18] E. Yousif *et al.*, « Modification of polyvinyl chloride by organic molecule for the improvement of its thermal stability », *JUAPS*, vol. 17, n° 2, p. 172-179, déc. 2023, doi: 10.37652/juaps.2023.181477.