



UNIVERSITE KASDI MARBAH OUARGLA

Faculté des Sciences appliquée

Département de Génie des Procédés

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES

En vue de l'obtention du diplôme de Master Académique

En

Domaine : Sciences et Technologie

Filière: Génie des Procédés

Option: Génie chimique

Par :

BENNAMIA ZINEB

Thème :

***MODIFICATION CHIMIQUE DE
POLY(CHLORURE DE VINYLE)
4000M D'ENIP SKIKDA***

Soutenu publiquement

Le : 27/05/2015

Devant le jury compose de:

M. Rouane. Azeddine

MC President

UKM Ouargla

M. Kahoul. Fares

Mr Examineur

UKM Ouargla

M^{me}. ZOBÉIDI Naoual

Encadreur

UKM Ouargla

Mr. TABCHOUCHE Ahmed

Co- Encadreur

UKM Ouargla

Année universitaire 2014-2015



5REMERCIEMENT

***JE REMERCIE DIEU LE TOUT PUISSANT QUI M'A DONNÉ DU
COURAGE, LA PATIENCE ET LA FORCE JUSQU'À LA FIN DE CE
MODESTE TRAVAIL***

***IL EST DIFFICILE D'EXPRIMER, EN QUELQUES MOTS MA
PROFONDE GRATITUDE ET MON SINCÈRE REMERCIEMENT POUR
LES AIDES PRÉCIEUSES, LES CONSEILS UTILES ET
L'ENCOURAGEMENT DEUX PROMOTEURS MADAME N.ZOUBEIDI,
ET MONSIEUR A.TABCHOUCHE, POUR M'AVOIR SUIVI ET
SOUTENU POUR RÉALISER CE TRAVAIL.***

***JE TIENS À ADRESSER MES PLUS VIFS REMERCIEMENTS AUX
MEMBRES DU JURY QUI ONT ACCEPTÉ DE JUGER CE TRAVAIL.***

***SANS OUBLIER, DE REMERCIER TOUS CEUX QU'ILS M'ONT AIDÉ
DE PRÈS OU DE LOIN POUR RÉALISER CE TRAVAIL.***





Dédicace

A mes parents

Je vous remercie du fond du cœur,

Papa et Maman.

pour votre amour et votre soutien indéfectible.

C e mémoire me tient d'autant plus à cœur

qu'elle est pour vous.

A mes frères : Ahmed- Salah Eddine -Hamza

et ma sœurs: Sara

, A toute ma famille, A tout mes amis.

pour leur affection.

A toute promotion génie des procédé 2015

université d'Oued Souf et Ouargla

Liste d'Abbreviations

PVC : polychlorure de vinyle

PE : polyéthylène

PS : polystyrène

PP : polypropylène

CVM : chlorure de vinyle monomère

ENIP : Entreprise Nationale de l'Industrie Pétrochimique

CCM : Chromatographie sur couche mince

UV-VIS : Ultraviolet visible

IR : Infrarouge

THF : Tétrahydrofuranne

DMF : Diméthylformamide

1 : PVC Analytique

2 : PVC 4000M

10a : PVC 4000M + NaHCO₃

13a : PVC 4000M sans catalyseur

15a: PVC 4000M + pyridine

18a: PVC 4000M + KOH

36a: PVC 4000M + H₂O

10b : PVC analytique + NaHCO₃

13b : PVC analytique + sans catalyseur

15b : PVC analytique + pyridine

18b : PVC analytique + KOH

36b: PVC analytique + H₂O

Liste des tableaux

Tableau I.1. Les avantages et les inconvénients les différents Techniques de polymérisation	06
Tableau III.1. Caractéristiques physiques d'aniline	22
Tableau V.1: Caractéristiques du polychlorure de vinyle PVC 4000M	30
Tableau V.2 les réactifs utilisés	31
Tableau V.3 les solvants nécessaires	31
Tableau V.4 les catalyseurs nécessaires	32
Tableau V.5: Principaux bandes d'absorption l'IR attribuées au 13a	36
Tableau V.6 : Spectre UV-visible de 13a	37
Tableau V.7 : Principaux bandes d'absorption l'IR attribuées au 10a	39
Tableau V.8 : spectre UV-visible de 10a	40
Tableau V.9 : Principaux bandes d'absorption l'IR attribuées au 15a	42
Tableau V.10: Spectre UV-visible de 15a	43
Tableau V.11 : Principaux bandes d'absorption l'IR attribuées au 36a	45
Tableau V.12 Spectre UV-visible de 36a	46
Tableau V.13 : Principaux bandes d'absorption l'IR attribuées au 18a	48
Tableau V.14 : Spectre UV-visible de 18a	49
Tableau V.15: Principaux bandes d'absorption l'IR attribuées au 13b	51
Tableau V.16 Spectre UV-visible de 13b	51
Tableau V.17: Principaux bandes d'absorption l'IR attribuées au 10b	52
Tableau V.18 Spectre UV-visible de 10b	53
Tableau V.19: Principaux bandes d'absorption l'IR attribuées au 15b	54
Tableau V. 20 Spectre UV-visible de 15b	55
Tableau V.21 : Principaux bandes d'absorption l'IR attribuées au 36b	56
Tableau V.22. Spectre UV-visible de 36b	57
Tableau V.23 : Principaux bandes d'absorption l'IR attribuées au 18b	58
Tableau V.24. Spectre UV-visible de 18b	59

Liste des figures

Fig. I.1. Distinction des réactions de polymérisation	05
Fig. III.1. Formule chimique du PVC	16
Fig. III.2. Polymérisation de PVC	16
Fig. III.3. Polymérisation radicalaire du PVC	17
Fig. III.4 Polymérisation en suspension du PVC	17
Fig. IV.1. Chromatographie sur couche mince plaque de CCM	24
Fig. IV.2. Les étapes de chromatographie sur couche mince	25
Fig. IV.3. le principe du fonctionnement d'un spectrophotomètre UV à double faisceau	26
Fig. IV.4. Schéma du fonctionnement d'un spectrophotomètre UV	26
Fig. IV.5 dispositif d'un spectrophotomètre IR	27
Fig. IV.6. les étapes d'un spectrophotomètre IR	28
Fig. IV.7 Schéma d'appareille point de fusion	29
Fig. V. 1. Schéma et montage de synthèse organique à reflux	33
Fig. V.2 Schéma l'étape de travaille	34
Fig. V.3. PVC produit 13a	35
Fig. V.4. S spectre infrarouge du 13a	36
Fig. V.5. Spectre UV-vis du 13a	37
Fig. V.6. PVC produit 10a	38
Fig. .V.7. S spectre infrarouge du 10a	39
Fig. .V.8. Spectre UV-vis du 10a	40
Fig. V.9. PVC produit 15a	41
Fig. V.10. spectre infrarouge du 15a	42
Fig. V.11. Spectre UV-vis du 15a	43
Fig. V.12. PVC produit 36a	44
Fig. V.13. spectre infrarouge du 36a	45
Fig. V.14. Spectre UV-vis du 36a	46
Fig. V.15. PVC produit 18a	47
Fig. V.16. spectre infrarouge du 18a	48
Fig. V.17. Spectre infrarouge du 18a	49
Fig. V.18. Point de fusion de PVC 4000M	49
Figure. V.19. PVC produit 13b	50
Fig. V.20. Spectre infrarouge du 13b	50
Fig. V.21. Spectre UV-vis du 13b	51
Fig. V.22. PVC produit 10b	51
Fig. V.23. Spectre infrarouge du 10b	52

Liste des figures

Fig. V.24. Spectre UV-vis du 10b	53
Fig. V.25. PVC produit 15b	53
Fig. V.26. Spectre infrarouge du 15b	54
Fig. V.27. Spectre UV-vis du 15b	55
Fig. V.28. PVC produit 36b	55
Fig. V.29. Spectre infrarouge du 36b	56
Fig. V.30. Spectre UV-vis du 36b	57
Fig. V.31. Spectre infrarouge du 18b	58
Fig. V.32. Spectre UV-vis du 18b	59
Fig. V.33. Point de fusion de PVC analytique	59

Liste des schémas

Schéma. II.1. Schéma réactionnel d'Isomérisations configurationnelles	10
Schéma. II. 2 Schéma réactionnel de cyclisation	11
Schéma. II. 3. Schéma réactionnel de l'addition polydiène	12
Schéma. II.4. Schéma réactionnel de Chélation	12
Schéma. II.5. Schéma réactionnel de Chloration	13
Schéma. II.6. Schéma réactionnel de Réduction	14
Schéma. II.7. Schéma réactionnel de Amination et quaternisation	14
Schéma. II.8. Schéma réactionnel d'Éliminations du poly(chlorure de vinyle)	15
Schéma. V.1. Mécanisme réactionnel de 13a	35
Schéma. V.2. Mécanisme réactionnel de 10a	38
Schéma. V.3. Mécanisme réactionnel de 15a	41
Schéma. V.4. Mécanisme réactionnel de 36a	44
Schéma. V.5. Mécanisme réactionnel de 18a	47

Sommaire

Dédicace	i
Remerciements	ii
Liste des abréviations	iii
Liste des tableaux	iv
Liste des figures	v
Liste des schémas.....	vi
Sommaire	vii
Introduction générale	01

CHAPITRE I : Généralité sur les polymères

I.1. Historique du polymère	03
I.2. Polymère et polymérisation	03
I.3. Synthèse des polymères	04
I.3.1. La polymérisation par étapes	04
I.3.2. La polymérisation en chaîne	04
I.4. Techniques de polymérisation	05
I.4.1. Les avantages et les inconvénient	06
I.5. Dégradation des polymères	06
I.5.1. Généralités	06
I.5.2. Classification des réactions de la dégradation	07
I.5.2.1. Dépolymérisation par rupture de la chaîne principale pour donner de monomères:	08
I.5.2.2. Réaction de ramification	08
I.5.2.3. L'élimination	08
I.5.2.4. La cyclisation	08
I.6. Stabilisation des polymères	08

CHAPITRE II : La modification chimique des polymères

II. Principales réactions sur les polymères	10
II.1. Isomérisations	10
II.1.1. Isomérisations configurationnelles	10
II.1.2. Cyclisations	10
II.1.3. Isomérisations par réaction d'interéchange	11
II.2. Additions	11
II.2.1. Additions par mécanisme radicalaire	11
II.2.2. Additions par mécanisme ionique	11
II.2.3. Additions par mécanisme concerté	11
II.3. Chélation	12
II.4. Substitutions	12

Sommaire

II.4.1. Chloration	12
II. 4.2. Estérification et hydrolyse	13
II.4.3. Réduction	13
II.4.4. Oxydation sélective	14
II. 4.5. Amination et quaternisation	14
II.4.6. Réactions de Friedel et Crafts	14
II.4.7. Sulfonation	15
II.5. Éliminations	15
II. Résumé et conclusions principales	15

CHAPITRE III ::Généralité sur le polychlorure de vinyle

III.1. Définition	16
III.2. Elaboration du PVC	16
III.3. Polymérisation du PVC	17
III.4. Propriété de polychlorure de vinyle	18
III.4.1. Propriétés physico-chimiques:	18
III.4.2. Propriétés électriques	18
III.4.3. Propriétés thermiques	18
III.5. Application et utilisation de PVC	19
III.6. Dégradation Du PVC	19
III.7. Stabilisation du pvc	20
III.8. Toxicité de PVC	20
III. 9. Consommation du Pvc de ENIP de Skikda	21
III.10. Aniline	21
III.10.1. Propriétés physiques	21
III.10.2. Propriétés chimiques	22
III.10.3. Toxicocinétique:	23

CHAPITRE IV : les méthodes physique d'analyses

IV.1.la chromatographie sur couche mince	24
IV.1. Définition	25
IV.2. La spectroscopie	26
IV. 2.1. Spectroscopie Ultra violette (UV-visible)	27
IV. 2.2. La spectroscopie infrarouge (I.R)	28
IV.3. Point de fusion	29

CHAPITRE V : Etude Expérimentale & Résultats et Discussion

V.1 Les produits chimiques utilisés	31
V.2.les matériels et les appareilles	32
V.3.Synthèse organique	33
V.3.1 Etape de travaille	34
V.4. Mode opératoire de préparation des échantillons	35
V.4.1. 1 ^{ère} méthode: sans catalyseur	35
V.4.1.1 Réaction	35
V.4.1.2. Résultat d'analyse	35

Sommaire

a. Chromatographie sur couche mince (CCM)	35
b. La Spectroscopie d'absorption infrarouge 13a	35
c. La Spectrophotométrie UV-visible 13a	37
V.4.2. 2 ^{ème} methode : avec catalyseur (NaHCO ₃):	37
V.4.2.1.Réaction	38
V.4.2.2 Résultat d'Analyse	38
a. Chromatographie sur couche mince (CCM)	38
b. La Spectroscopie d'absorption infrarouge 10a	39
c. La Spectrophotométrie UV-visible 10a	40
V.4.3. 3 ^{ème} methode: avec catalyseur: Pyridine	40
V.4.3. 1.Réaction	41
V.4.3.2 Résultat d'Analyse	41
a. Chromatographie sur couche mince (CCM)	41
b. La Spectroscopie d'absorption infrarouge 15a	42
c. La Spectrophotométrie UV-visible 15a	43
V.4.4. 4 ^{ème} methode : avec KOH	43
V.4.4.1 Réaction	44
V.4.4.2. Résultat d'Analyse	44
a. Chromatographie sur couche mince (CCM)	44
b. La Spectroscopie d'absorption infrarouge 36a	45
c. La Spectrophotométrie UV-visible 36a	46
V.4.5. 5 ^{ème} methode: avec l'eau distillée	46
V.4.5.1 Réaction	47
V.4.5.2. Résultat d'Analyse	47
a. Chromatographie sur couche mince (CCM)	47
b. La Spectroscopie d'absorption infrarouge 18a	48
c. La Spectrophotométrie UV-visible 18a	49
V.4.6. Résultat d'Analyse de point de fusion	49
V.4.7.1 ^{er} methode: sans catalyseur	50
V.4.7.2.Résultat d'Analyse	50
a. Chromatographie sur couche mince (CCM)	50
b. La Spectroscopie d'absorption infrarouge 13b	50
c. La Spectrophotométrie UV-visible 13b	51
V.4.8.2 ^{ème} methode : avec catalyseur:NaHCO ₃	51
V.4.8.1.Pvc Analytique: 10b	51
V.4.8.2. Résultat d'Analyse	52
a. Chromatographie sur couche mince (CCM)	52
b. La Spectroscopie d'absorption infrarouge 10b	53
c. La Spectrophotométrie UV-visible 10b	53
V.4.9. 3 ^{ème} methode: avec catalyseur: pyridine	53
V.4.9.1. Pvc Analytique: 15b	53
V.4.9.2. Résultat d'Analyse	53
a. Chromatographie sur couche mince (CCM)	53
b. La Spectroscopie d'absorption infrarouge 15b	54
c. La Spectrophotométrie UV-visible 15b	55
V.4.10. 4 ^{ème} methode : avec KOH	55
V.4.10.1Pvc Analytique: 36b	55
V.4.10.2. Résultat d'Analyse	55
a. Chromatographie sur couche mince (CCM)	55
b. La Spectroscopie d'absorption infrarouge 36b	56
c. La Spectrophotométrie UV-visible 36b	57
V.4.11. 5 ^{ème} methode: avec l'eau distillée	57

Sommaire

V.4.11.1. Pvc Analytique: 18b	57
V.4.11.2. Résultat d'Analyse:	57
a. Chromatographie sur couche mince (CCM)	57
b. La Spectroscopie d'absorption infrarouge 18b	58
c. La Spectrophotométrie UV-visible 18b	59
V.4.12. Résultat d'Analyse de point de fusion	59
V.5. Conclusion	60
Conclusion générale	61
Références bibliographiques	

Introduction Générale

Introduction générale

Les plastiques, largement utilisés dans l'emballage et l'automobile, se sont imposés dans le monde de l'optique et sont devenus des matériaux clef de la révolution électronique à grande surface [01].

Les polymères conducteurs présentent un intérêt grandissant notamment dans le domaine des technologies de l'information et de la communication.

Le terme de polymère conducteur englobe à la fois les conducteurs ioniques et électroniques selon que le matériau polymère est caractérisé par une forte mobilité d'ion ou d'électrons [02].

Le polychlorure de vinyle (PVC) est une des matières plastiques modernes qui connaît le plus grand succès. Il est utilisé dans notre vie quotidienne pour diverses applications et joue un rôle prépondérant dans la protection de notre santé et dans notre sécurité. [03]

Les recherches sur le PVC débutent en 1937, dans le laboratoire de recherches chimique situé au Bourget, dans la région parisienne. Le premier rapport est daté 20 août 1937. Contribution à l'histoire industrielle des polymères en France par Jean-Marie Michel. [04]

Le but de cette étude c'est la modification chimique des polymères nous permette de préparer une large gamme des produits à partir d'un seul polymère. Elle devrait connaître un développement très important.

La modification chimique du poly (chlorure de vinyle) reste un vrai challenge pour les chercheurs, alors il est montré que le PVC avec quelque groupe d'amine lié à la dernière molécule de la matrice offre au PVC des nouveaux usages tels que la préparation d'une membrane ionique sélective avec des bonnes caractéristique, aussi la préparation des électrodes à base de PVC.

Cependant, le processus de fonctionnalisation de du poly (chlorure de vinyle) avec des groupes d'amine quaternarisé est long, ennuyeux, et cher. La méthode nécessite la copolymérisation du chlorure de vinyle à la présence d'alkyle ammonium suivie par la purification de l'échantillon du PVC. [05]

Le présent mémoire s'articulera autour de deux parties principales:

La première consiste en une synthèse bibliographique qui se compose de quatre chapitres.

Introduction générale

Le premier chapitre traite des initiations aux polymères,

le deuxième chapitre consacrer les modification des polymères, les réactions possibles pour cette modification.

Le troisième chapitre concernant des généralités sur le polychlorure de vinyle.

Quatrième chapitre traite les méthodes physicochimiques d'analyse .

Dans la deuxième partie de ce mémoire, les produits utilisés, le mode opératoire, les résultats obtenus et leurs interprétations seront présenté. Enfin, une conclusion générale est donnée.

CHAPITRE I : Généralité sur les polymères

I.1. Historique du polymère:

La recherche et le développement des polymères synthétiques au cours de la première moitié du XX^{ème} siècle ont amené à la création de matériaux aux propriétés exceptionnelles comme le polyéthylène (PE), le polypropylène (PP), le polychlorure de vinyle (PVC), le polytéraphthalate d'éthylène (PET) ou le polystyrène (PS). Ces produits ont demandé un investissement financier gigantesque sur une longue durée. Durant la deuxième moitié du XX^{ème} siècle et notamment à partir des années 1980, une autre stratégie de développement de matériaux plastiques s'est mise en place.

De moins en moins de travaux de recherche se sont intéressés à la synthèse de nouveaux monomères. De plus en plus d'études se sont consacrées à la modification et/ou à la combinaison de polymères déjà existants. Parmi ces nouvelles thématiques, le mélange de polymères a connu un essor commercial particulier, grâce – notamment – à des résultats intéressants. La rapidité de développement des matériaux issus de mélanges de polymères associée à l'absence de coût de synthèse de nouvelles macromolécules ne sont cependant pas les seuls attraits des mélanges. L'apport de nouvelles propriétés ou l'atténuation d'une faiblesse technique constituent les points forts des mélanges de polymères. De plus, les mélanges de polymères facilitent le travail des transformateurs grâce à une mise en œuvre aisée, une modification rapide des formulations et une diminution du nombre de références de grades à stocker Utracki, (1999). [06]

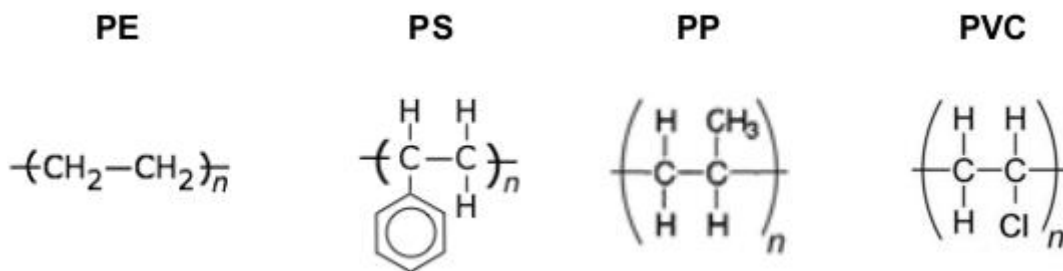
I.2. Polymère et polymérisation:

Le concept de « polymère » étant lié de très près à celui de « matière plastique », certains auteurs renvoient directement la définition de « matière plastique » à ce concept (Helmenstine, 2012c). Les matières plastiques sont faites de polymères. Puisque la plupart des matières plastiques sont constituées d'un seul type de polymère, par exemple le polyéthylène (PE), le terme « polymère » est généralement employé par extension pour désigner celles-ci. Un polymère est un assemblage de plusieurs monomères, des molécules de base chimiquement liées en une macromolécule (Reyne, 1998). La longue chaîne du polymère rassemble les monomères de manière structurée (Chemistry Encyclopedia, 2007). La formule chimique d'un polymère rappelle la formule du monomère en ajoutant la lettre « n », précisant que le monomère est répété n fois dans la chaîne (Olivier, 2013). La figure ci-dessous présente les formules de quatre polymères : le polyéthylène (PE), le polystyrène (PS) et le polypropylène (PP) et le polychlorure de vinyle (PVC).



M= motif monomère (motif de répétition)

n ou **X**=degré de polymérisation ; nombre de fois que l'on rencontre **M** dans la molécule. [07]



Structures

moléculaires du PE, du PS et du PP et du PVC (tirée de : Lower, 2009) Dans les cas des PE, PS, PP et PVC de la figure, chaque polymère n'est formé que d'un seul type de monomère. Par exemple, le PE n'est composé que de monomères d'éthylène, le PS n'est composé que de monomères de styrène, le PP n'est composé que de monomères de propylène et le PVC n'est composé que de monomères de chlorure de vinyle. D'autres polymères sont composés de monomères de différentes natures assemblés en alternance (Olivier, 2013). [08]

I.3. Synthèse des polymères:

2 types de réactions de polymérisation :

I.3.1. La polymérisation par étapes: les macromolécules formées par réactions par étape, entre les fonctions chimiques réactives portées par les molécules monomères ou polymères.

Chaque molécule peut croître par réaction avec n'importe quelle autre molécule (mono, di, tri, tétra, etc -mère).

I.3.2. La polymérisation en chaîne: un centre actif initial unique (ion, radical ou complexe organométallique) provenant d'un initiateur permet la formation d'une chaîne de polymère. La chaîne ne peut croître que par réaction d'un monomère avec la fonction chimique réactive située à l'extrémité de la chaîne en croissance. [09]



Figure I.1. Distinction des réactions de polymérisation[10]

I.4. Techniques de polymérisation:

Techniquement, les réactions de polymérisation peuvent être effectuées de différentes manières suivant la nature du monomère et l'utilisation qui doit être faite du polymère .[11] La Polymérisation de Polymère est aujourd'hui pratiquée selon plusieurs méthodes:

Polymérisation en suspension, Polymérisation en masse, Polymérisation en émulsion, Polymérisation en solution, Polymérisation phase gazeuse. [12]

I.4.1. Les avantages et les inconvénient:

Tableau I.1. Les avantages et l'inconvénient les différents Techniques de polymérisation.
[13]

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 maîtrise 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 maîtrise de la température de réaction • Généralement la réaction à lieu en milieu aqueux, ce qui évite l'emploi d'un solvant organique coûteux. • Le polymère est produit sous forme de granulés 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 maîtrise de la température de réaction. 	<ul style="list-style-type: none"> • Le polymère est difficile à séparer du savon
En phase gazeuse	Baisse des coûts	

I.5. Dégradation des polymères:

I.5.1. Généralités:

La résistance à la dégradation des polymères, qui sont des composés organiques, est très faible comparée à celle des autres types de matériaux. Les mécanismes qui interviennent sont très variés et ils interviennent dans diverses phases de l'élaboration et de l'utilisation des polymères. En général, les polymères sont peu stables au moment de la mise en œuvre qui se fait à des températures relativement élevées (180-350 °C) pour une molécule organique.

Divers types de dégradation sont possibles. Le plus élémentaire est le processus de pyrolyse qui intervient à l'état fondu lors du malaxage qui s'accompagne de la rupture sélective ou aléatoire suivant le cas d'un certain nombre de liaisons chimiques. Dans ces conditions, les

polymères sont très sensibles à l'oxydation qui est induite par des traces d'oxygène qui sont présentes dans les malaxeurs de mise en œuvre. Dans la pratique, ces mécanismes de pyrolyse et d'oxydation à haute température se superposent et interfèrent entre eux.

La dégradation du polymère intervient aussi après la mise en forme lors de son utilisation à température ambiante ou modérée. Ces dégradations sont en général d'origine photochimique. Dans ce cas, il y a habituellement couplage entre photodégradation et oxydation et on a affaire à de la photo oxydation. Tous ces processus sont évidemment fonction de la structure chimique du polymère. Par exemple, la présence de certains substituant qui absorbent spécifiquement dans l'ultraviolet induit une sensibilité particulière à la photo dégradation.

Il est en général possible de modifier le déroulement des réactions de dégradation par l'utilisation de divers stabilisants qui modifient le mécanisme de la réaction de dégradation. En effet, les intermédiaires réactionnels sont souvent des radicaux libres présents en très faibles concentrations et qu'il est possible d'inhiber. Il faut aussi remarquer que certaines substances présentent en très petites quantités, les traces de métaux de transition par exemple, promeuvent la formation de radicaux libres et accroissent la dégradation, parfois de manière assez spectaculaire. Les signes tangibles de la dégradation d'un matériau polymère sont la fragilisation et la perte des propriétés mécaniques résultant d'une diminution de la masse molaire du polymères et les changements de coloration résultant de l'apparition de groupes colorés dans la chaîne. [14]

I.5.2. Classification des réactions de la dégradation:

La dégradation thermique des polymères peut suivre deux principaux chemins : la rupture des groupements et la dépolymérisation. Il y a deux types de réaction de dépolymérisation.

I.5.2.1. Dépolymérisation par rupture de la chaîne principale pour donner de monomères:

Cette réaction est généralement rencontrée dans le cas des polymères formés à partir des alcènes 1,1-disubstitués et certains monomères cycliques. Dans le cas des poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA) et du poly(α -méthyle-styrène), la dépropagation donne à 100% le monomère. D'autre part, dans le cas où la structure du polymère et la réactivité du radical favorise le transfert, l'abstraction de l'hydrogène se fait le long de la chaîne à différents points pour donner un dimère, trimère, etc., et la réduction du poids moléculaire suite au transfert intramoléculaire.

I.5.2.2. Réaction de ramification :

La dégradation peut aussi être associée à la réaction de groupements de ramification attachés à la chaîne principale qui réalisent deux types de réactions :

I.5.2.3. L'élimination:

d'une partie ou toutes les ramifications pour libérer un produit volatil à bas point de vaporisation tels que le PVC et le poly (isobutyl acrylate) [15] , qui se décomposent pour produire du chlorure d'hydrogène et de l'isobutane, respectivement.

I.5.2.4. La cyclisation:

Ce procédé fait intervenir une réaction entre les groupements avec ou sans perte de petites molécules. Les polymères contenant une cyclisation par réarrangement pour former un hexacycle contenant l'atome d'azote. Cependant, dans le cas des acides polyacryliques (PAA) le même phénomène se produit avec libération de la molécule d'eau.[16]

I.6. Stabilisation des polymères:

Les intermédiaires réactionnels qui interviennent dans la dégradation thermique et photochimique des polymères sont, en général, des radicaux libres. Il existe différents stabilisants(antioxydants, stabilisants UV) qui permettent, soit d'inhiber la formation de radicaux libres, soit de les détruire et d'augmenter ainsi, de manière très importante, la longévité des polymères. Dans cet exposé élémentaire, nous nous limiterons à décrire à titre illustratif, l'action de deux types d'antioxydants.

Diverses substances sont capables de réagir avec les radicaux libres (Chain breaking antioxydants)qui sont les vecteurs de la réaction d'oxydation pour donner des produits inertes. Les antioxydants les plus utilisés sont les phénols substitués dont le plus connu est l'ionol (di(t-butyl-p-crésol).[14]

CHAPITRE II :

La modification chimique des polymères

Dans la synthèse des polymères par polymérisation ou par polycondensation, la chaîne est construite à partir de composés de faible masse moléculaire appelés monomère. Dans la modification chimique, un polymère est transformé en un autre par réaction intramoléculaire avec lui-même ou avec un autre composé.

La modification chimique permet de préparer des polymères dont le monomère n'existe pas, tel que le poly(alcool vinylique), de modifier les polymères naturels et de préparer une gamme très large de produit à partir d'un seul polymère. Elle devrait connaître un développement très important. [17]

II. Principales réactions sur les polymères:

II.1. Isomérisations:

II.1.1. Isomérisations configurationnelles:

Elles changent la configuration de la chaîne sans changer la masse molaire du polymère. C'est le cas de l'isomérisation équilibrée des formes cis et trans des poly diènes [réaction]

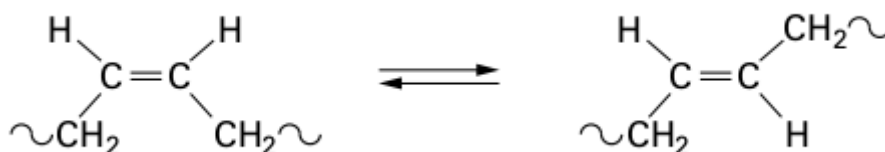


Schéma II.1. Schéma réactionnel de Isomérisations configurationnelles

Cette isomérisation se fait par action des halogènes, des composés organosulfurés ou de la lumière UV et met en jeu des radicaux libres.

II.1.2. Cyclisations:

Elles peuvent se produire avec ou sans modification du squelette carboné de la chaîne. L'acrylonitrile est l'objet d'un ensemble de réactions très complexes quand il est chauffé à 200-300 °C sous atmosphère inerte. Cependant, dans certaines conditions, il peut donner un polymère dit « en échelle » résultant seulement de cyclisations, c'est-à-dire sans modification du squelette hydrocarboné.

Cette cyclisation est une des réactions de base de la formation des fibres de carbone à partir des fibres de polyacrylonitrile : [18]

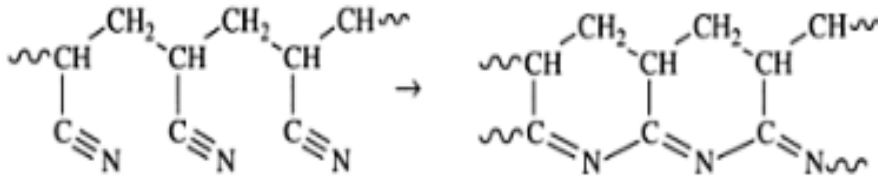


Schéma II. 2 Schéma réactionnel de cyclisation

II .1.3. Isomérisations par réaction d'interéchange:

Des réactions entre chaînes peuvent amener des changements de segments polymères ; Les liaisons rompues et reformé sont exactement de même type, l'équilibre de ces réactions est contrôlé par des variations d'entropie. Ces réactions, qui se déroulent à haute température et en masse dans les polymères fondu, conduisent à la formation de nouveaux matériaux (copolymères à bloc, statistique, etc.). [17]

II.2. Additions:

Beaucoup de réactions d'addition sont les mêmes pour le polymère et pour une molécule modélisant l'unité monomère ; elles sont souvent accompagnées par des réactions secondaires telles que des cyclisations ou des pontages.

II. 2.1. Additions par mécanisme radicalaire:

Elles constituent le groupe le plus important des additions . [18] et se font le plus souvent par réaction en chaîne. [17]

II.2.2. Additions par mécanisme ionique:

Il existe peu d'exemples d'addition ionique sur les polymères et les produits sont en général mal définis et sans propriétés intéressantes.

II. 2.3. Additions par mécanisme concerté:

L'exemple le plus classique est l'addition d'anhydride maléique sur la double liaison des polydiènes dite « ène addition » elle est utilisée pour préparer le caoutchouc naturel maléinisé qui présente d'excellentes propriétés d'adhésion :

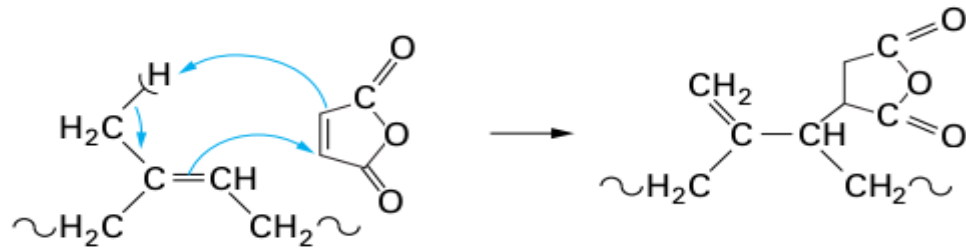


Schéma II. 3. Schéma réactionnel de l'addition polydiène

II.3. Chélations:

Bien que les chélations s'apparentent souvent à des additions, elles peuvent, dans certains cas, constituer des substitutions (remplacement d'un ion métallique M^{n+} par l'ion M^{p+}). Les groupes amine portés par les copolymères du styrène, chlorostyrène et divinylbenzène peuvent être modifiés par des acides halogénoacétiques pour former des structures capables de complexer les ions métalliques:

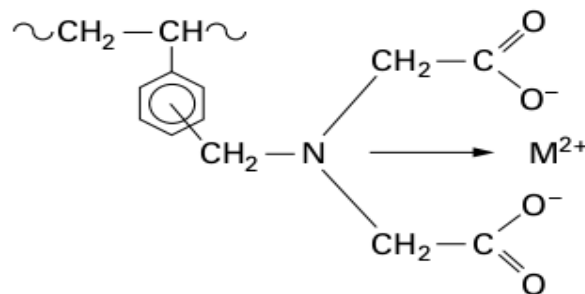


Schéma. II.4. Schéma réactionnel de Chélations

De nombreux autres polymères complexants, à groupes ioniques ou non, ont été préparés ; parmi les plus étudiés, on peut citer les polymères porteurs de fonctions amine, de groupes colorants et de ligands macrocycliques (éthers couronnes).

II.4. Substitutions:

II.4.1. Chloration:

Compte tenu de sa grande importance industrielle, la chloration du polyéthylène a fait l'objet de nombreuses études ; elle se fait par mécanisme radicalaire en présence de générateurs de radicaux libres ou sous irradiation UV. La chloration se réalise en solution, en suspension, à

l'état fondu ou solide ; les résultats dépendent beaucoup de la technique employée et de la microstructure du polymère.

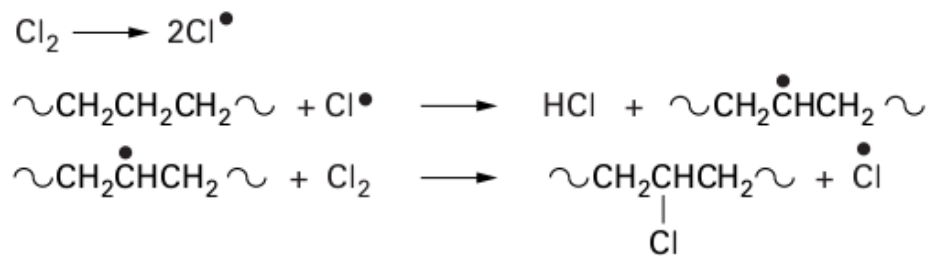


Schéma II.5. Schéma réactionnel de Chloration

II. 4.2. Estérification et hydrolyse:

Les réactions d'hydrolyse peuvent provoquer des coupures de chaîne : dégradation acide des polyamides et dégradation basique des polyesters. Les hydrolyses contrôlées peuvent cependant être utilisées pour préparer des polymères fonctionnels ; ainsi l'hydrolyse de copolymères de l'anhydride maléique.

La réaction d'estérification est effectuée dans la pyridine à 50 C° les réactions d'éthérification font intervenir des mécanismes de même type. Tout les catalyseurs basique, à l'exception de la pyridine, sont actif efficaces. par contre, les catalyseurs acide sont peut ou pas efficaces.

II.4.3. Réduction:

La réduction de groupes latéraux permet d'obtenir certains polymères avec une grande sélectivité. Ainsi, pour préparer une poly(N-alkyléthylènimine) on peut opérer soit par polymérisation par ouverture de cycle de la N-alkyléthylènimine monomère

, soit par réduction du polymère carbonylé correspondant :

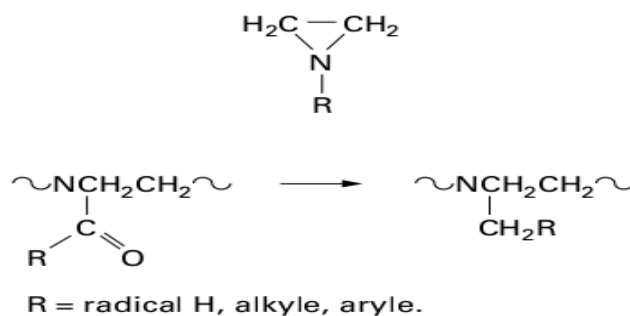


Schéma II.6. Schéma réactionnel de Réduction

II.4.4. Oxydation sélective:

L'oxydation sélective des groupes latéraux est très difficile à réaliser en pratique car la plupart des oxydations s'accompagnent de dégradation ou de formation de liaisons pontales.

II. 4.5. Amination et quaternisation:

En principe, le schéma réactionnel est simple:

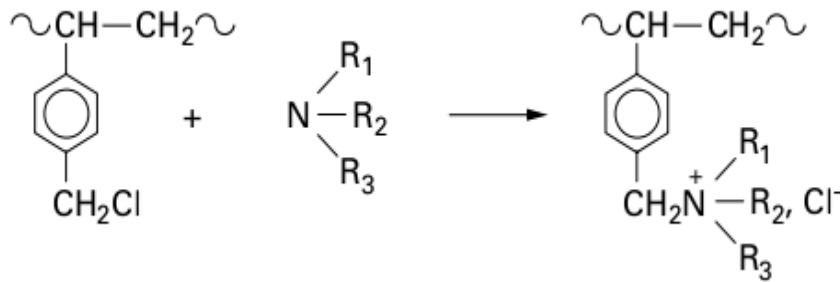


Schéma II.7. Schéma réactionnel de Amination et quaternisation

Mais, dans certains cas, le sel d'ammonium quaternaire peut se réarranger en d'autres espèces chimiques.

II.4.6. Réactions de Friedel et Crafts:

Ces réactions, très utiles en synthèse macromoléculaire, ont été beaucoup étudiées ; leur contrôle est difficile car elles sont souvent accompagnées de réactions de branchement et de réticulation.

II.4.7. Sulfonation:

La sulfonation du polystyrène et des copolymères styrène/divinylbenzène a été très étudiée.

Il ya aussi: Métallation, Substitutions diverses.

II.5. Éliminations:

exemples de réactions d'élimination sont données ci-dessous :

déshydrochloruration du poly(chlorure de vinyle):

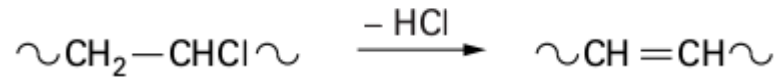


Schéma II.8. Schéma réactionnel d'Éliminations du poly(chlorure de vinyle)

sont évidemment idéales : les éliminations ne se font que sur certains tronçons de chaîne et beaucoup de réactions secondaires se produisent. [18]

II. Résumé et conclusions principales:

Les polymères de synthèse sont préparés à partir de molécules de faible masse moléculaire (monomères) par deux grands procédés : la polymérisation en chaîne et la polycondensation. Les polymères de synthèse ne sont généralement pas des composés chimiques ayant une masse moléculaire homogène. Car ils sont construits par des processus stochastiques. Leur caractérisation moléculaire est complexe et fait intervenir les notions de masse moléculaire moyenne et de fonction de distribution des masses moléculaires.

Les matériaux organiques obtenus par polymérisation en chaîne des monomères vinyliques constituent de loin le groupe le plus important de polymères puisqu'ils représentent 85% du tonnage des polymères fabriqués. Les polymères vinyliques constituent 94% des thermoplastiques. Ils constituent les polymères d'usage courant (commodity plastics).

Les polycondensats, qui possèdent en général des propriétés thermomécaniques et une résistance chimique nettement supérieures à celles des polymères vinyliques constituent la majorité des polymères d'ingénierie. Ceux-ci sont utilisés pour des applications spécifiques de haute technologie. [17]

CHAPITRE III :

Généralité sur le polychlorure de vinyle

Le polychlorure de vinyle (pvc) est un polymère très présent dans notre vie quotidienne. Il couvre tous les secteurs de l'activité économique. C'est aussi l'un des plus utilisés ces dernières années, avec une consommation mondiale de plus de 20 millions de tonnes; ceci est dû à l'ensemble de ces propriétés mécaniques et physiques et son aptitude à être modifié. [19]

III.1. Définition:

PVC : ces trois lettres signifient "polychlorure de vinyle" — ou "poly-vinyl chloride" en anglais — c'est-à-dire l'une des principales matières plastiques utilisées dans le monde. [20]

Le PVC est une longue chaîne composée d'éléments identiques ou monomères. Pour le PVC, il s'agit du chlorure de vinyle monomère (CH₂=CH-Cl). Une molécule de PVC contient 750 à 1500 monomères. [03]

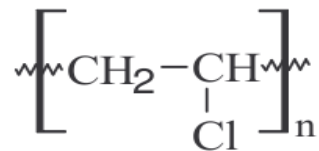


Figure III.1. Formule chimique du PVC

III.2. Elaboration du PVC:

Découvert en 1835 par le physicien français Victor Regnault, le PVC est composé à 57 % de chlore et à 43 % d'éthylène, hydrocarbure composé de carbone et d'hydrogène issu du pétrole.

Le chlore est obtenu par électrolyse du sel (chlorure de sodium: NaCl) Par suite de réactions entre le chlore et l'éthylène, on obtient le chlorure de vinyle monomère (CVM) qui, par polymérisation, donne le PVC. [21]

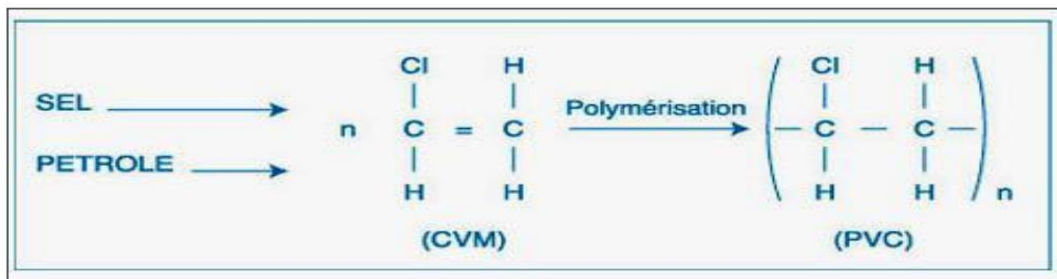


Figure III.2. Polymérisation de PVC

III.3. Polymérisation du PVC :

C'est la réaction par laquelle les molécules s'additionnent successivement les unes aux autres, pour former une chaîne macromoléculaire de grande longueur.

Quand les macromolécules sont constituées à partir d'un seul type de monomère, elles sont appelées homopolymères. Lorsque la polymérisation s'effectue en présence des mélanges des monomères différents, on réalise une copolymérisation, qui conduit à des copolymères.[22]

La réaction de polymérisation de PVC monomère par voie radicalaire a formés soit par des photons (énergie lumineuse), soit par des électrons, soit par des catalyseurs. [16]

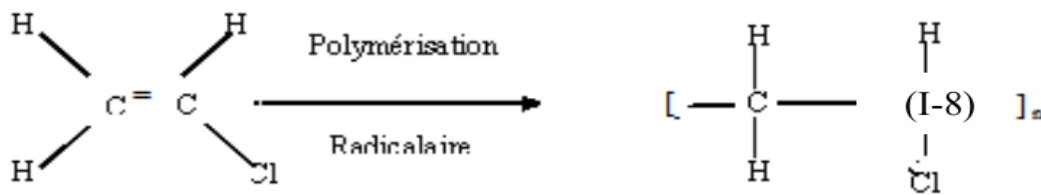


Figure III.3. Polymérisation radicalaire du PVC

La Polymérisation de PVC est aujourd'hui pratiquée selon quatre méthodes: Polymérisation en suspension, en masse, en émulsion, Polymérisation en solution. [22]

Le type de PVC utilisé dans cette étude, est le 4000M fabriqué à l'ENIP SKIKDA par polymérisation en suspension:

Très utilisée pour la radicalaire. Le monomère et le polymère sont insolubles dans le dispersant. Le monomère est dispersé (10-25%) dans le non solvant (comme l'eau) sous vive agitation. La taille des gouttelettes est contrôlée soigneusement par ajustement de paramètres tels que la concentration, la vitesse d'agitation, l'utilisation d'adjuvants...On peut considérer chaque gouttelette comme un milieu indépendant qui est le siège de polymérisation en masse. [21]

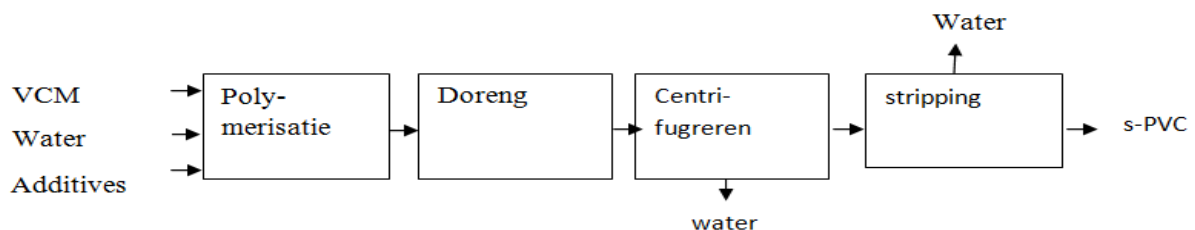


Fig. III.4 Polymérisation en suspension du PVC

III.4. Propriété de polychlorure de vinyle:

III.4.1. Propriétés physico-chimiques:

- La masse volumique des compositions de PVC varie entre 1 et 2 g/cm^3 à la température ambiante.
- Le PVC transmet mal la flamme, mais sa combustion entraîne le dégagement de gaz corrosifs et de fumées.
- Thermiquement, il vieillit bien. Plusieurs chercheurs ont apporté leurs contributions à l'étude de vieillissement thermique du PVC.
- Il résiste au fluage à température élevée mais il reste fragile aux basses températures.
- Le PVC rigide résiste bien aux agents chimiques inorganiques, et il est soluble dans les cétones, le cyclohexanone et le dichloroéthylène.
- La température de transition vitreuse du PVC est élevée, elle se situe entre 75°C et 80°C ce qui le rend impropre à de nombreuses applications (câbles par exemple) sans l'adjonction de plastifiants. Avec l'emploi de plastifiants, la température de transition vitreuse se situe entre -10°C et -5°C. [23] [24] [25]

III.4.2. Propriétés électriques:

Le PVC a de bonnes propriétés isolantes mais les pertes électriques dans le matériau sont suffisamment importantes pour permettre le soudage par haute fréquence. [26]

III.4.3. Propriétés thermiques:

- Conductivité thermique : Elle est d'environ $0,2 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.
- Capacité thermique massique : Elle est d'environ $1046 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.
- Pouvoir calorifique : Il est de 17 kJ/kg environ, pour les PVC non plastifiés et de valeur supérieure mais variable suivant la formulation pour les PVC plastifiés.
- Température de ramollissement Vicat : La température de ramollissement Vicat pour les PVC non plastifiés se situe entre 65 et 85 °C. Pour des mélanges de PVC et de PVC chloré, elle peut atteindre des valeurs supérieures à 100 °C.
- Température de fléchissement sous charge : Elle ne s'applique qu'aux PVC non plastifiés. Elle varie de 55 à 70 °C selon les formulations et peut atteindre 90 °C pour celles contenant du PVC chloré. [27]

III.5. Application et utilisation de PVC:

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

1-Vêtement et textiles :sous -vêtement en nylon ,survêtements :plus en acrylique, imperméables en nylon.

2-Maroquinerie et chaussure: sacs, valise en simili-cuir,chaussuresen simili-cuir,imperméables en nylon.

3-Ameublement: matelas en mousse polyster,tapis,coussins doublés de mousse.

4-Jouet, sport: poupées, jouet de plage, montre incassables.

5-Emballage: alimentaire: bouteilles de lait, pots de yaourt. Industriel:emballage de pièces industrielles.

7-Transports: citernes routières, feux de position, tapis de voiture.

8-Industrie électrique lourde et électodomestique: planche de tableau en bakiélite, coposants pour radio, corps et aspirateurs.

9-Industrie chimique: revêtement de cuves, cuves de stockage.

10-Bâtiment:revatement de sols et dalles, toitures et baradage,peinture extérieures et intérieures.

11-Agriculture: tubes d'imigation et de drainage, bacs à fleurs, bancs de jardin.

12-Hygiène:bibronons incassables, seringues stériles à jeter. [28]

III.6. Dégradation Du PVC:

C'est une réaction organique diminuant la richesse en carbone d'une molécule. Elle résulte en générale par un changement indésirable des propriétés (mécaniques, électriques et optiques).[29]

Sa dégradation est une déhydrochloration spontanée qui se produit lors de la mise en œuvre à des températures relativement basses (dès 160 °C) . [14]

La dégradation commence par une réaction d'initiation sur des points faibles de la structure des polymères (ramification [30], instauration [31], groupe oxydes [32]).

Il existe deux types de dégradation de PVC [33] :

-La dégradation thermique (thermolyse).

-La dégradation par la lumière (photolyse).

III.7. Stabilisation du pvc:

Les stabilisants primaires les plus fréquents sont des dérivés du plomb, du calcium, de l'étain ou du zinc. Autrefois, on utilisait également le cadmium mais celui-ci a été remplacé en raison de sa toxicité. A l'heure actuelle, on utilise également des stabilisants organiques dans certaines applications. Les Co-stabilisants augmentent encore davantage la stabilité du PVC. [34]

III.8. Toxicité de PVC:

L'état de Californie (état à la pointe de la défense de la santé aux Etats-Unis) a établi une liste de produits qui causent des cancers, parmi ces produits on y trouve le chlorure de vinyle (présent dans le PVC).

En fait, pour le PVC, ce n'est pas le produit lui-même qui est cancérigène, mais son monomère de départ, le chlorure de vinyle (CVM).

Le chlorure de vinyle est un gaz à température ordinaire qui devient liquide à -14°C . Ce produit a tout d'abord été utilisé comme anesthésique en chirurgie dentaire, puis il a été produit industriellement à partir de 1920. C'est qu'à la fin des années 60 que l'on a soupçonné son pouvoir cancérigène, car l'on observait, chez le personnel chargé du nettoyage des autoclaves de polymérisation du PVC, des taux plus élevés d'un type de cancer très rare : l'angiosarcome du foie.

Cette découverte a entraîné tout d'abord la mise en place d'une législation concernant les conditions de travail dans les usines polymérisant le PVC, car c'est uniquement dans ces usines qu'ont été mis en évidence ces taux plus élevés de cancer du foie.

Avant les réglementations, les teneurs en chlorure de vinyle dans l'atmosphère

pouvaient dépasser 300 ppm. Mais, il y a des études qu'ont montrées que des teneurs de 50 ppm pouvaient provoquer des cancers, donc Les réglementations se sont ensuite

étendues à la teneur résiduelle en CVM dans le PVC, puis à la teneur en CVM dans les aliments.

Dans le PVC, la teneur maximale est de 1 ppm. Et dans les aliments est de 0.05 ppm.[35]

III. 9. Consommation du Pvc de ENIP de 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 vapocraquing 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 vapocracking 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. [36]

III.10. Aniline:

L'aniline est une matière première utilisée en synthèse organique pour la fabrication de nombreux produits:

- isosyanates,intermédiaires de synthèse des polyuréthanes.
- accélérateurs de volatilisation dans l'industrie du caoutchouc.
- matières colorantes.
- produits phytosanitaires(herbicide,fongicides) et pharmaceutique...

III.10.1. Propriétés physiques:

L'aniline est un liquide huileux, incolore quand il est fraîchement distillé mais ayant tendance à brunir sous l'action de la lumière et de l'air. Elle possède une odeur à ce caractéristique d'amine, détectable à de très faibles concentration(de l'ordre de 0,5ppm).

L'aniline est légèrement soluble dans l'eau(3,5%à25C°) et est miscible à la plupart des solvant organique.

Ses principales caractéristique physiques sont les suivante:

Tableau III.1. caractéristique physiques d'aniline

Masse molaire	93,13
Point de fusion	-6,2C°
Point d'ébullition	184C°
Densité(D ₄ ²⁰)	1,022C°
Viscosité dynamique	4,4mPa.s
Densité de vapeur(air=1)	3,3
Tension de vapeur	0,4hPa à 20 C°
Coefficient de partage; log pow	0,9
Point d'éclair en coupelle fermée	70 à76 C° (selon les sources)
Température d'auto-inflammation	651 à 630 C°(selon les sources)
Limites d'explosivité dans l'air(% en volume):	1,2 à 1,3%
Limite inferieure	11%
Limite supérieure	

A 25 C° et 101 kPa, 1 ppm=3,87mg/m³.

III.10.2. Propriétés chimiques:

Dans la condensation normale de température et de pression, l'aniline est un produit stable.

L'aniline est une base faible qui réagit avec les acide forts en formant des sels d'anilinium très soluble dant l'eau.

Elle réagit également avec les halogénures d'acyle pour former des amides.

L'oxydation de l'aniline peut être réalisée par un grand nombre de composant tels le peroxyde d'hydrogène, le chlorate de sodium ou de potassium, l'acide chomide, le permanganate de potassium, l'acide hypochloreuxavec des oxydants puissants, la réaction peut être violente.

L'aniline peut s'enflammer et réagir violemment avec nombreux composés dans les cas suivants:

-production d'un composé combustible et explositif avec l'acide perchlorique et formaldéhyde.

-réaction violente avec le trichloronitronitrométhane.

-inflammation spontanée avec l'acide nitrique fumant, les peroxydes de sodium et de potassium.

Les métaux alcaline et alcalino-terreux réagissent avec le groupement amine pour donner des anilide métallique avec dégagement d'hydrogène .

Les métaux alcalines et alcalino-terreux réagissent avec le groupement amine pour donner des anilide métallique avec dégagement d'hydrogène.

La combustion de l'aniline dégage des fumées toxique(oxyde d'azote et oxyde de carbone).

III.10.3. Toxicocinétique:

L'aniline pénètre l'ogarisme par toutes les voies d'exposition; elle distribue largement dans les tissus et métabolisée dans le fois puis éliminée dans les urine.une surveillance biologique est proposée. [37]

CHAPITRE IV :

Les méthodes physiques d'analyses

IV.1. la chromatographie sur couche mince:

IV.10. Définition:

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

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

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

Les rapports des hauteurs de migration du composé et du front de l'éluant est appelé rapport frontale, noté R_f défini par le rapport suivant :

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

Dans la quelle :

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

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

L'éluant doit être choisi de telle sorte que produits et réactifs aient des R_f différents, afin de pouvoir les distinguer sur plaque.[38]

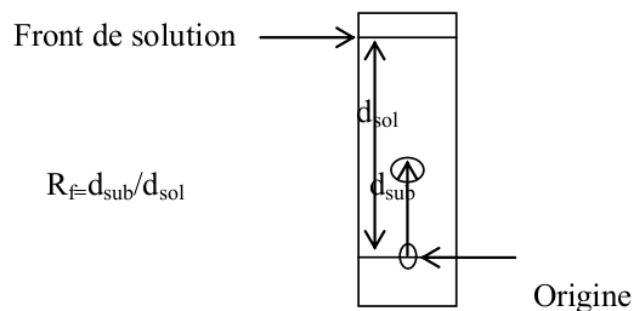


Figure IV.1. Schéma principe de chromatographie sur couche mince



Figure IV.2.les étapes de chromatographie sur couche mince

IV.2. La spectroscopie:

La spectroscopie est basée sur l'étude des interactions entre la matière et un rayonnement électromagnétique. Ces interactions sont nombreuses, les plus intéressantes et les plus étudiées font appel au phénomène d'absorption, celui-ci peut être défini par sa fréquence, sa longueur d'onde et son nombre d'onde [39], les méthodes spectroscopiques utilisées pour l'analyse qualitative et quantitative de composés inorganiques et organiques sont basées sur l'émission et l'absorption des rayonnements UV- Visible et infrarouge par espèces atomique et moléculaire [40].

IV. 2.1. Spectroscopie Ultra violette (UV-visible) :

Un spectre ultra violet est une courbe, précisant les variations d'absorption d'énergie d'une substance soumise au rayonnement ultraviolet :

Le tracé de cette courbe représente, en effet l'intensité de l'absorption en fonction de la longueur d'onde ou de la fréquence.

La région UV du spectre s'étend de 10 à 400 nm, mais l'appareil usuel ne permet le tracé des spectres que pour des longueurs d'ondes supérieures à 190 nm [39].

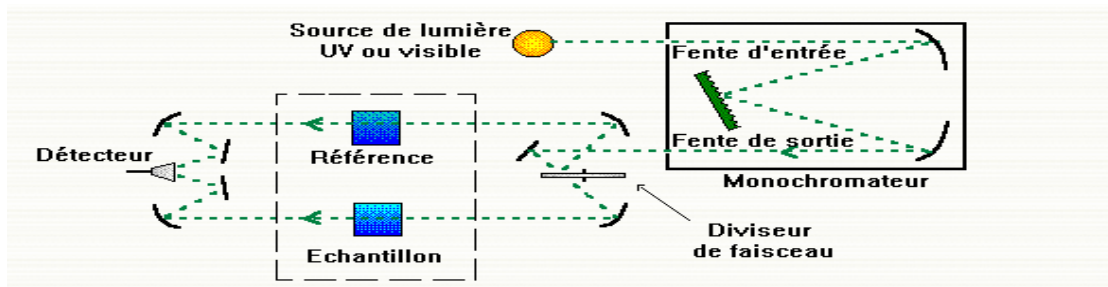


Figure IV.3. le principe du fonctionnement d'un spectrophotomètre UV à double faisceau



Figure IV.4. Schéma du fonctionnement d'un spectrophotomètre UV.

*Loi de BEER-LAMBERT :

A une longueur d'onde spécifique pour substance donnée, il y a un rapport entre l'absorbance A , le nombre de molécules (la concentration) c , la longueur du chemin traversé l'appelé aussi le trajet optique (l'épaisseur de l'échantillon) exprimée en cm, et une constante appelée le coefficient d'extinction spécifique qui indique l'intensité de l'absorption. Ce dernier dépend de la manière dont est exprimée la concentration. Si la concentration est exprimée en g/l, ϵ est appelé coefficient d'extinction spécifique. Si la concentration est exprimée en moles /l, ϵ est appelé coefficient d'extinction molaire (l'absorptivité molaire).

Cependant cette loi est définie par l'équation suivante :

$$\text{Log} (I_0/I) = \epsilon.l.c$$

Cette loi exprime le fait que la diminution de l'intensité lumineuse est proportionnelle au nombre de particules qui s'absorbent.

IV. 2.2. La spectroscopie infrarouge (I.R):

L'infrarouge est le domaine classique des molécules organiques donnant des informations sur les groupements fonctionnels présents dans une molécule. Les modes de vibration d'un groupement chimique dépendent fortement du reste de la molécule, chaque molécule produit un spectre d'absorption que lui est caractéristique [42].

Le domaine qui représente le plus grand intérêt pour le chimiste est très limité et s'étend de 4000 à 660 cm^{-1} . Les molécules absorbent l'énergie de ces radiations en modifiant leurs énergies de vibration [43].

L'absorption de l'infrarouge s'observe pour des complexes métalliques liés par covalence qui sont généralement actifs dans la région infrarouge de grande longueur d'ondes.

Beaucoup d'informations utiles concernant ces complexes ont été réalisées [40]

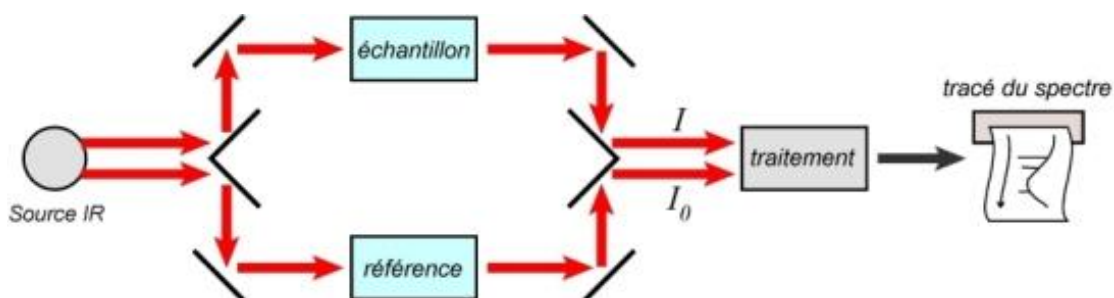


Figure IV.5. dispositif d'un spectrophotomètre IR



Figure IV.6.les étapes d'un spectrophotomètre IR

IV.3. Point de fusion:

Le point de fusion ou la température de fusion d'un corps représente la température à une pression donnée, à laquelle un élément pur ou un composé chimique passe de l'état solide à l'état liquide.

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

Il est possible de déterminer la nature d'une substance (identification) par la mesure de sa température de fusion.

Toutefois, cette information n'est pas suffisante pour permettre une identification formelle, plusieurs molécules pouvant avoir une température de fusion très proche. Elle permet par contre d'éliminer du champ du possible des molécules ayant une température de fusion différente de celle mesurée.



Figure IV.7. Schéma d'appareil point de fusion

CHAPITRE V :

Etude Expérimentale & Résultats et Discussion

Une synthèse au laboratoire de chimie organique se déroule toujours en trois étapes : la réaction de synthèse : la séparation et purification des produits et l'analyse.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à la synthèse et à la caractérisation d'un produit utilisé.

Nous sommes intéressés à l'élaboration d'une nouvelle matrice de poly (chlorure de vinyle) par la modification chimique du PVC (de type 4000M fabriqué à l'ENIP SKIKDA) et PVC Analytique en utilisant 5 méthodes pour chacun.

Pvc 4000M C'est un produit commercialisé par l'Entreprise Nationale des Industries Pétrochimiques (ENIP) de Skikda, est un polymère thermoplastique, fabriqué par le procédé de polymérisation en suspension. Il se présente sous forme de poudre blanche dont les caractéristiques essentielles sont définies dans le tableau suivant [50]:

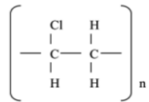
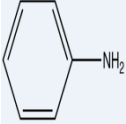
Tableau V.1: Caractéristiques du polychlorure de vinyle (PVC 4000 M).

Caractéristique	Unité	Spécification	Méthode de mesure
Aspect	-	Poudre blanche	-
Valeur K	-	65 - 67	-
Degré de Polymérisation	-	970 - 1070	-
Viscosité propre	Cs	0,89 - 1,95	ASTM D – 1243-58T
Matière Volatile	%	0,2	-
Densité apparente	g/ml	0,5 - 0,54	ASTM D-1895-67
Granulométrie 63 ; 230	%	95 ; 0,3	-
Yeux de poisson	Nbr	20	MTC
Résistivité cubique	S/ cm ³	3,5 ,10 ¹³	MTC
Temps d'absorption	Sec	60	MTC
Stabilité à la chaleur	Min	65	ISO – R - 182
Impuretés	%	5	-
Teneur en cendres	%	0,03	-

V.1 Les produits chimiques utilisés:

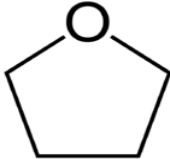
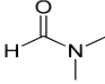
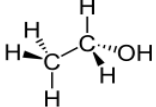
Les réactifs utilisés au cours de nos expériences sont résumés dans le tableau suivant

Tableau V.2 les réactifs utilisés

Propriétés	Réactifs	Pvc 40000M	Aniline
Formule		$(C_2H_3Cl)_n$ $n = 700 \text{ à } 1\,500$	$C_6H_5NH_2$
Structure			
Masse molaire (g/mol)		$62,498 \pm 0,004$	$93,1265 \pm 0,0055$
Masse volumique (kg/l) ou (g/cm ³)		$1,38 \text{ g/cm}^3$	3,2
T° fusion C°		180	-6,2
T° ébullition C°			184,1
Densité		$1,2 \text{ à } 1,3 \text{ g/cm}^3$	
L'état		solide	Liquide
Couleur		blanche	Incolore

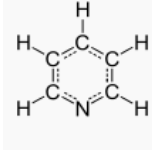
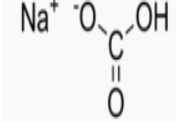
Les solvants nécessaires pour nos expériences

Tableau V.3 les solvants nécessaires

Solvant	THF	DMF	Ethanol absolue
Propriétés			
Formule	C_6H_8O	C_3H_7NO	C_2H_6O
Structure			
M (g/mol)	$72,11 \pm 0,0041$	73.09	$46,0684 \pm 0,0023$
ρ (kg/l) ou (g/cm ³)	0,89	0.948	0,789
T° fusion C°	-6,2	-61	-114
T° d' ébullition C°	64,87	153	78,37
L'état	Liquide	liquide	
Couleur	Incolore	Incolore	Incolore

Pour stimuler les réactions on utilisant quelques catalyseurs cités dans le tableau suivant:

Tableau V.4 les catalyseurs nécessaires

Propriétés	Pyridine	NAHCO ₃	Potassium hydroxide
Formule	C ₅ H ₅ N	NAHCO ₃	KOH
Structure			
M (g/mol)	79,1	84	56.10564
T° fusion C°	-41,15	50	406 °C
T° ébullition C°	115,35		1,327
Densité	0,98	2,24	2.12 g/cm ³ (25 °C)
L'état	liquide	solide	Solide
Couleur	incolore	blanche	Blanche

V.2.les matériels et les appareils:

Matériels Béchers, Eprouvette, Spatule, Cristallisoirs verre borosilicaté, Entonniers, Verre de montre, réfrigérant, pipettes pasteur, Erlenmayère, ballon, bouchons, spatule, ballon à 3 cols.

Appareille Montage à reflux, balance, plaque chauffante et agitateur, thermocouple.

V.3.Synthèse organique:

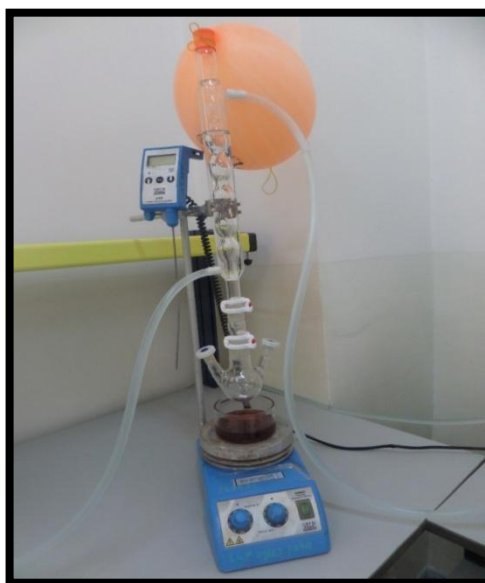
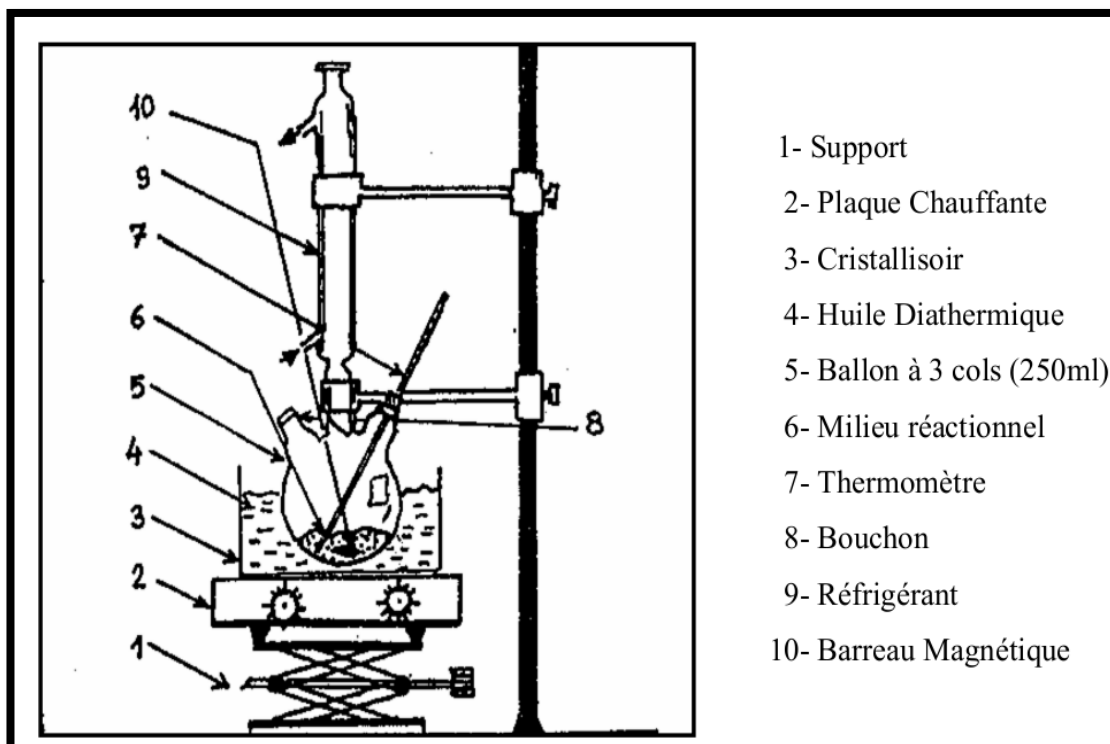


Fig. V. 1. Schéma et montage de synthèse organique à reflux

V.3.1. Etape de travaille :

L'étape suiviez sont résumé dans le schéma suivant :

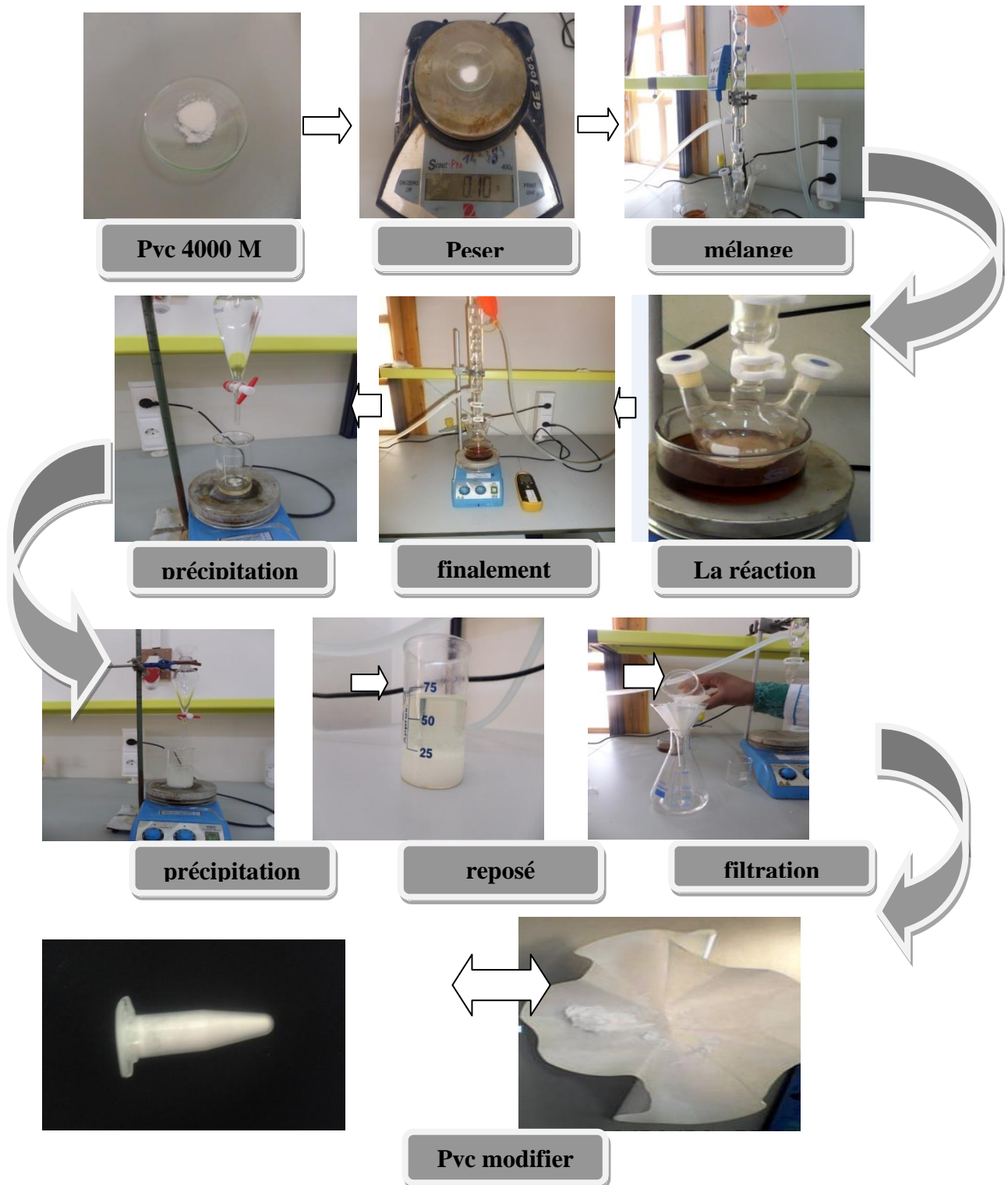


Fig. V.2 Schéma l'étape de travaille

V.4. Mode opératoire de préparation des échantillons :

V.4.1. 1^{ère} méthode: sans catalyseur:

Dans un ballon triols de 100 ml on met : 0.1g de PVC (4000M, ENIP, SKIKDA) puis 4ml THF, on ajoute 0,6g aniline.

Le mélange à été agité et chauffé pendant: 6 h à T:70C° dans un milieu inerte.

Après on fait le précipitation avec l'éthanol absolue goutte à goutte.

En fin on fait la filtration de mélange pour obtenir le PVC modifié (13a).

V.4.1.1 Réaction:

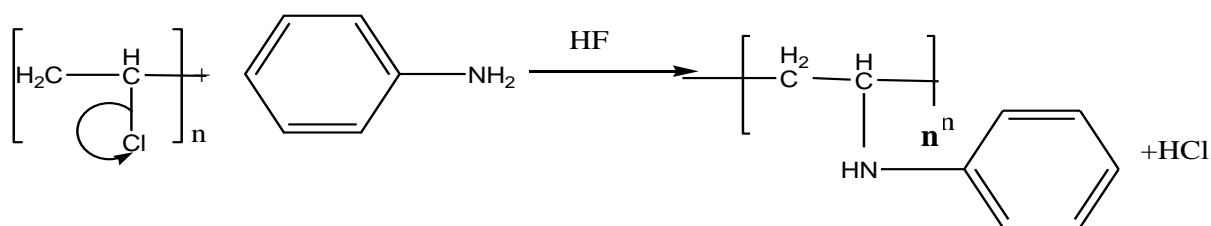


Schéma. IIV.1. Mécanisme réactionnel de 13a



Fig. V.3.PVC produit 13a

V.4.1.2. Résultat d'analyse:

a. Chromatographie sur couche mince (CCM):

La pureté du (13a) a été contrôlée par CCM en utilisant le éthanol / dichlorométhane (2/8, v/v) comme éluant. Le facteur de rétention obtenu est $R_f = 0,87$. Il est à noter que la détermination de ce R_f nous sert uniquement à la séparation chromatographique du produit de la réaction que pour des fins purement analytiques.

Les taches ont été révélées à l'aide d'une lampe UV.

b. La Spectroscopie d'absorption infrarouge 13a:

Les spectres IR des produits synthèses on été réalisés sur un appareil IR FTIR-600. (figure IV.5).

Les échantillons solides ont été préparés sous forme de pastille en présence de **kbr**.

- cette analyse a été réalisée au Département de Génie des procédés de L'Université de Ghardaïa.

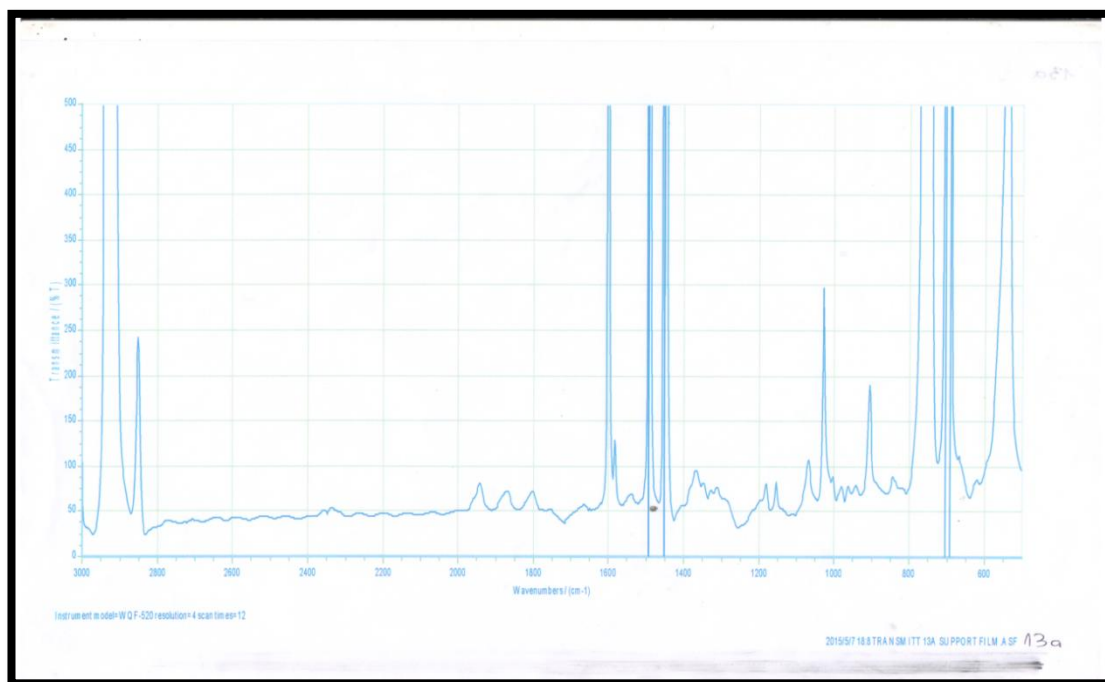


Fig .V.4. *S* spectre infrarouge du 13a

le spectre infrarouge du 13a représente les groupement fonctionnelles suivant:

(C-H) à (2875 cm^{-1}), (C-N) à (1400 cm^{-1}), (C-C) à (1250 cm^{-1}), (C- H₂) à (1100 cm^{-1}), (C-H) arom à (850 cm^{-1}).

Nous avons regroupé les résultats dans le tableau suivant:

Tableau V.5: Principaux bandes d'absorption l'IR attribuées au 13a

Groupement fonctionnel	Longueur d'onde (cm^{-1})	Intensité
C-H	2875	Forte
C-N	1400	Moyen
C-C	1250	Forte
C-H ₂	1100	Forte
C _{sp2} -H arom	850	Forte et moye;2 bandes

c. La Spectrophotométrie UV-visible 13a:

Les spectres UV ont été réalisés à l'aide d'un spectroscan 80DV (figure IV.4).

Le THF a été utilisé comme solvant.

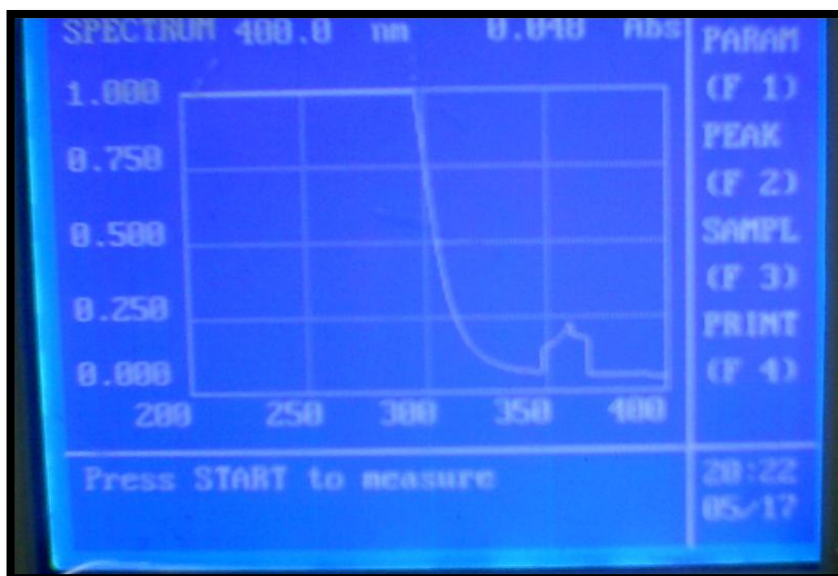


Fig .V.5. Spectre UV-vis du 13a

Tableau V.6 : Spectre UV-visible de 13a

Wavelength	Abs
358	0,23

V.4.2. 2^{ème} methode : avec catalyseur (NaHCO₃):

Dans un ballon tricol de 100 ml on met dans l'ordre: 0.1g de PVC (4000M, ENIP, SKIKDA) dissoute dans 1ml THF on dilué par 2ml DMF. Puis on ajoute 0,54g NaHCO₃.enfin on ajoute 0,6g aniline.

Le mélange à été agité et chouffé pendant: 24h à T:70C° dans un milieu inerte.

Après on fait le précipitation avec l'éthanol absolue goutte à goutte.

En fin on fait la filtration de mélange pour séparer le PVC modifié (10a).

V.4.2.1. Réaction :

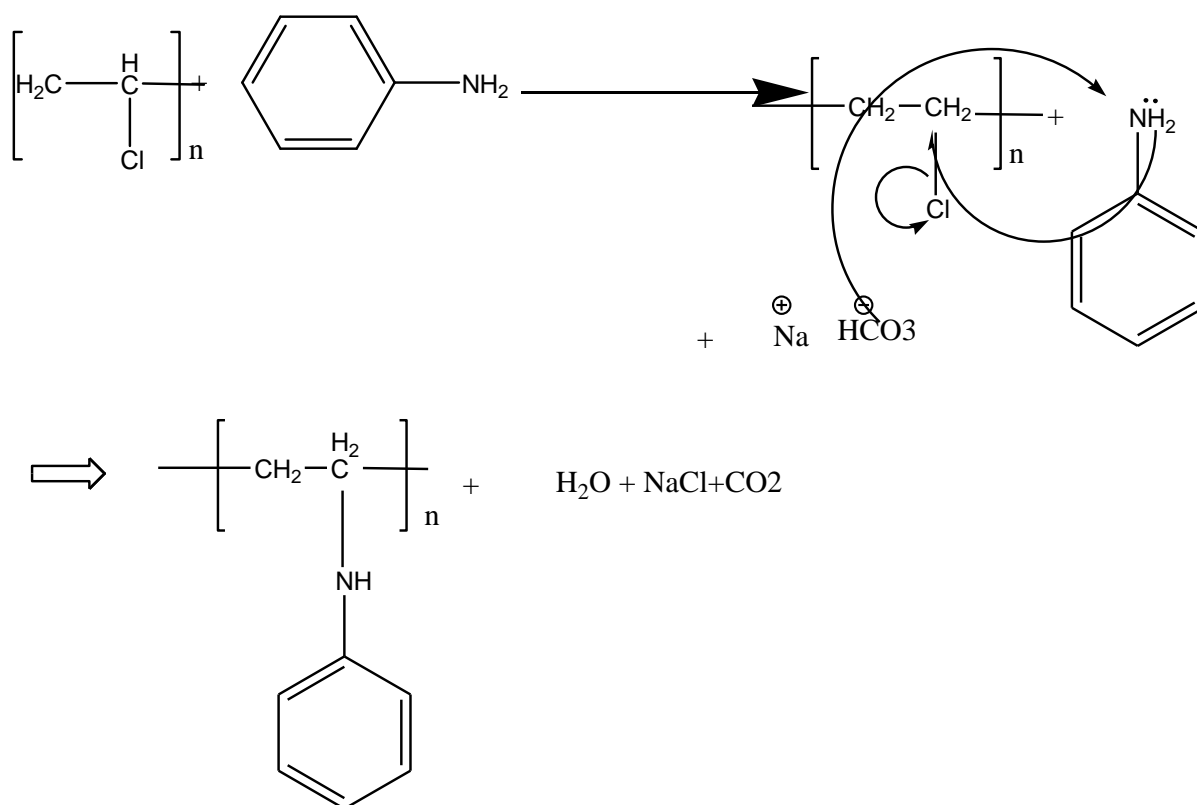


Schéma. V.2. Mécanisme réactionnel de 10a



Fig. V.6. PVC produit 10a

V.4.2.2 Résultat d'Analyse:

a. Chromatographie sur couche mince (CCM):

La pureté est contrôlée par CCM en utilisant le même éluant précédent, on a obtenu des facteurs de rétention, $R_f = 0,86$.

b. La Spectroscopie d'absorption infrarouge 10a:

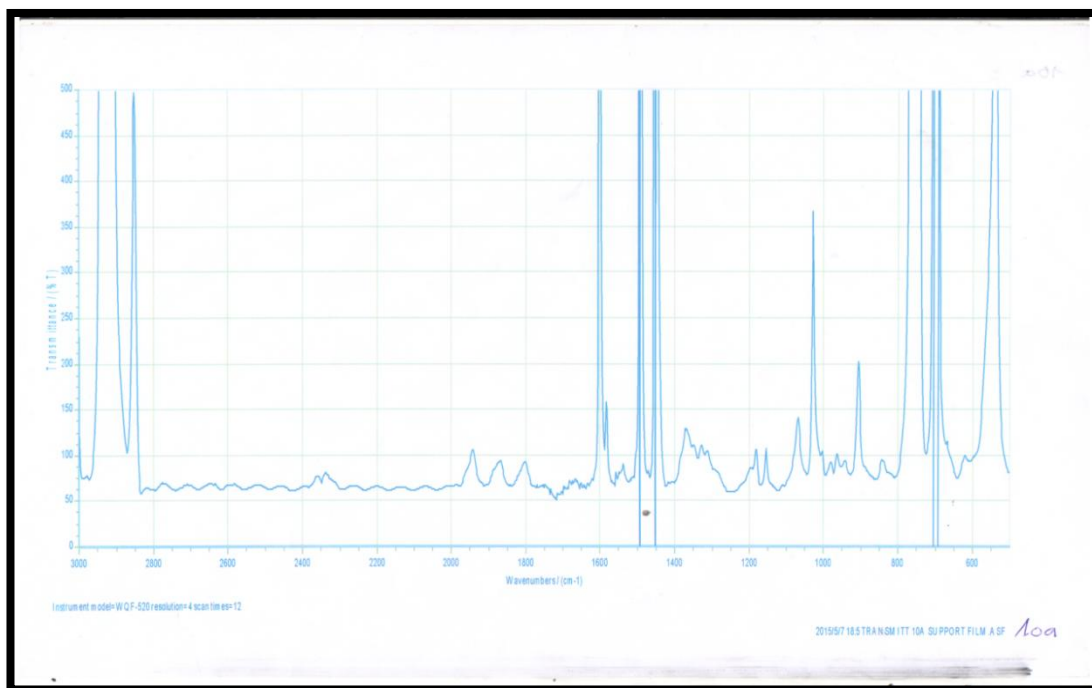


Fig. .V.7. *S* spectre infrarouge du 10a

le spectre infrarouge du 10a représente les groupement fonctionnelles suivant:
 (C-H) à (2875 cm^{-1}), (C-N) à (1400 cm^{-1}), (C-C) à (1250 cm^{-1}), (C- H₂) à (1100 cm^{-1}),
 (C-H) arom à (850 cm^{-1}).

Nous avons regroupé les résultats dans le tableau suivant:

Tableau V.7 : Principaux bandes d'absorption l'IR attribuées au 10a

Groupement fonctionnel	Longueur d'onde (cm^{-1})	Intensité
C-H	2875	Forte
C-N	1400	Moyen
C-C	1250	Forte
C- H ₂	1100	Forte
C _{sp²} -H arom	850	Forte et moye;2 bandes

c. La Spectrophotométrie UV-visible 10a:

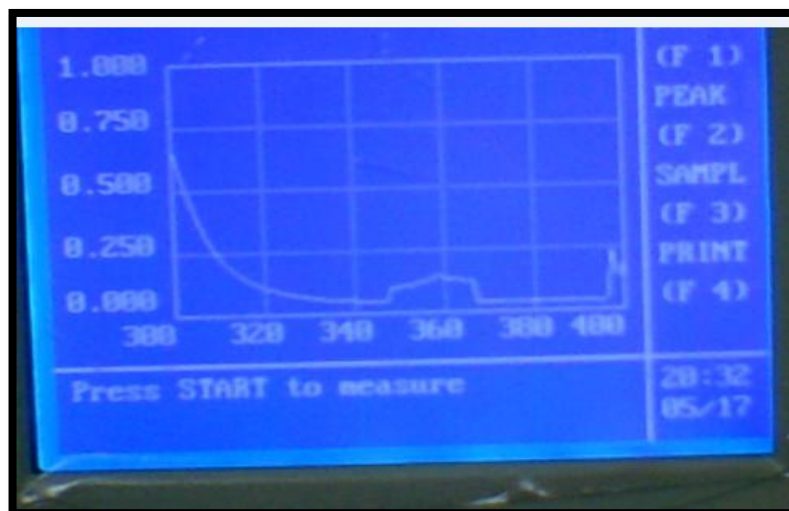


Fig. V.8. Spectre UV-vis du 10a

Tableau V.8 : spectre UV-visible de 10a

Wavelength	Abs
359	0,125

V.4.3. 3^{ème} methode: avec catalyseur: Pyridine:

Dans un ballon tricol de 100 ml On ajoute dans l'ordre: 0.1g de PVC (4000M, ENIP, SKIKDA) dissoute dans 4ml THF. On ajoute 0,6g aniline en fin on ajoute 5 goutte de pyridine.

Le mélange à été agité et chauffé pendant 6h: à T: 80C° dans un milieu inerte.

Après on fait le précipitation avec l'éthanol absolue goutte à goutte.

Et finalement on a filtré le mélange obtenue au but de séparer le PVC modifié (15a).

V.4.3. 1.Réaction :

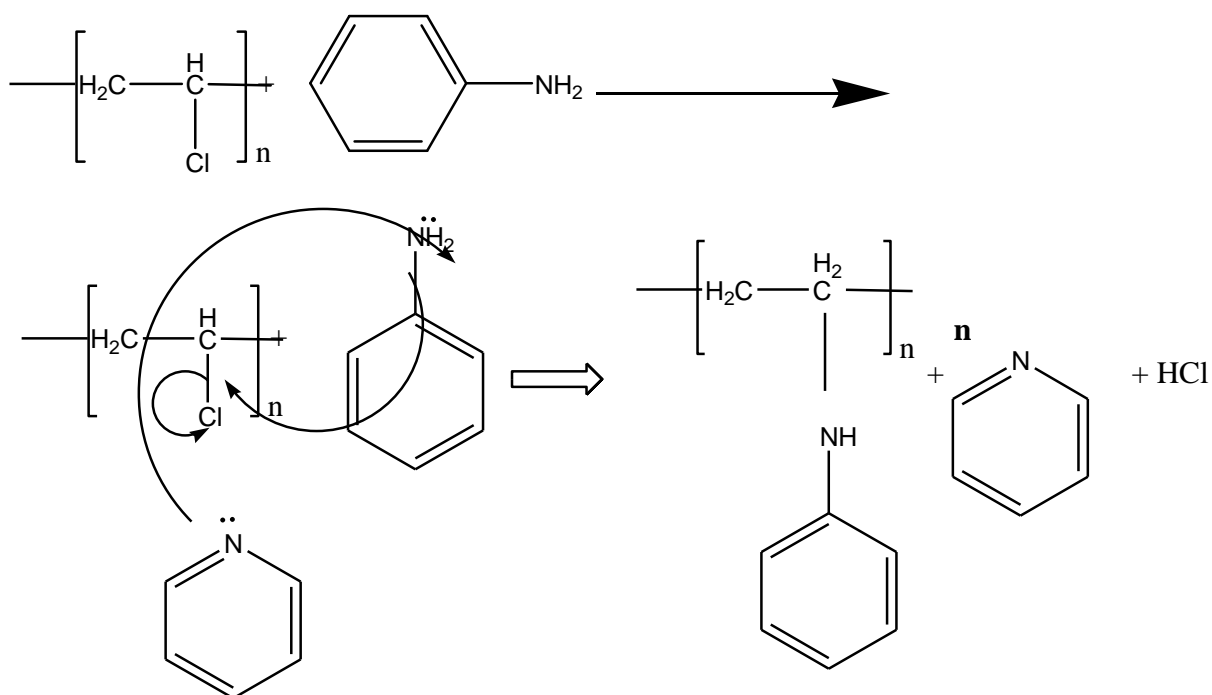


Schéma. V. 3. Mécanisme réactionnel de 15a



Fig. V.9.PVC produit 15a

V.4.3.2 Résultat d'Analyse:

a. Chromatographie sur couche mince (CCM):

La pureté est contrôlée par CCM en utilisant le même éluant précédent, on a obtenu des facteurs de rétention, $R_f = 0,9$.

b. La Spectroscopie d'absorption infrarouge 15a:

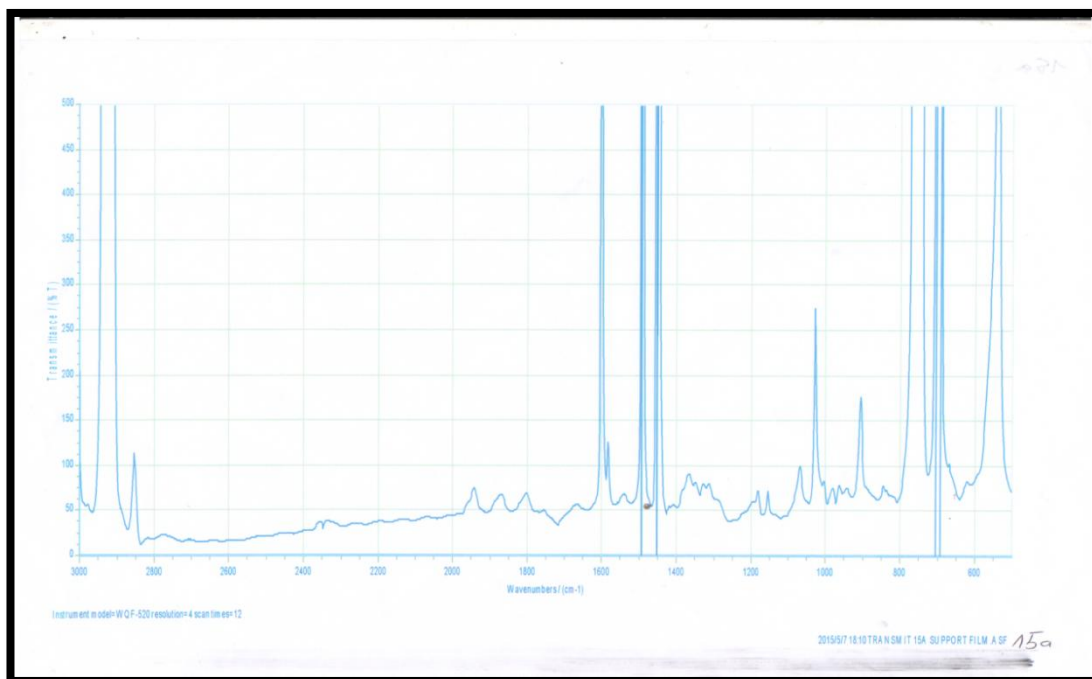


Fig. V.10. *spectre infrarouge du 15a*

le spectre infrarouge du 15a représente les groupement fonctionnelles suivant:
 (C-H) à (2875 cm^{-1}), (C-N) à (1400 cm^{-1}), (C-C) à (1250 cm^{-1}), (C-H₂) à (1100 cm^{-1}),
 (C-H) arom , à (850 cm^{-1}).

Nous avons regroupé les résultats dans le tableau suivant:

Tableau V.9 : Principaux bandes d'absorption l'IR attribuées au 15a

Groupement fonctionnel	Longueur d'onde (cm^{-1})	Intensité
C-H	2875	Forte
C-N	1400	Moyen
C-C	1250	forte
C-H ₂	1100	forte
C _{sp2} -H arom	850	Forte et moye;2 bandes

c. La Spectrophotométrie UV-visible 15a:



Fig. V.11. Spectre UV-vis du 15a

Tableau V.10: Spectre UV-visible de 15a

Wavelength	Abs
360	0,017

V.4.4. 4^{ème} methode : avec KOH:

Dans un ballon triols de 100 ml on mette dans l'ordre: 0,1 g de PVC dissoute dans 4ml DMF. On agité 0,6g aniline et ajoute 0,631g KOH pendant:12 heures à T ambiante. Après on ajoute 0.1g de PVC (4000M, ENIP, SKIKDA)Le mélange à été agité et chouffé à T:60C° dans un milieu inerte.

Après on fait le précipitation avec l'éthanol absolue goutte à goutte.

Et finalement on a filtré le mélange obtenue au but de séparer le PVC modifié (36a).

V.4.4.1 Réaction :

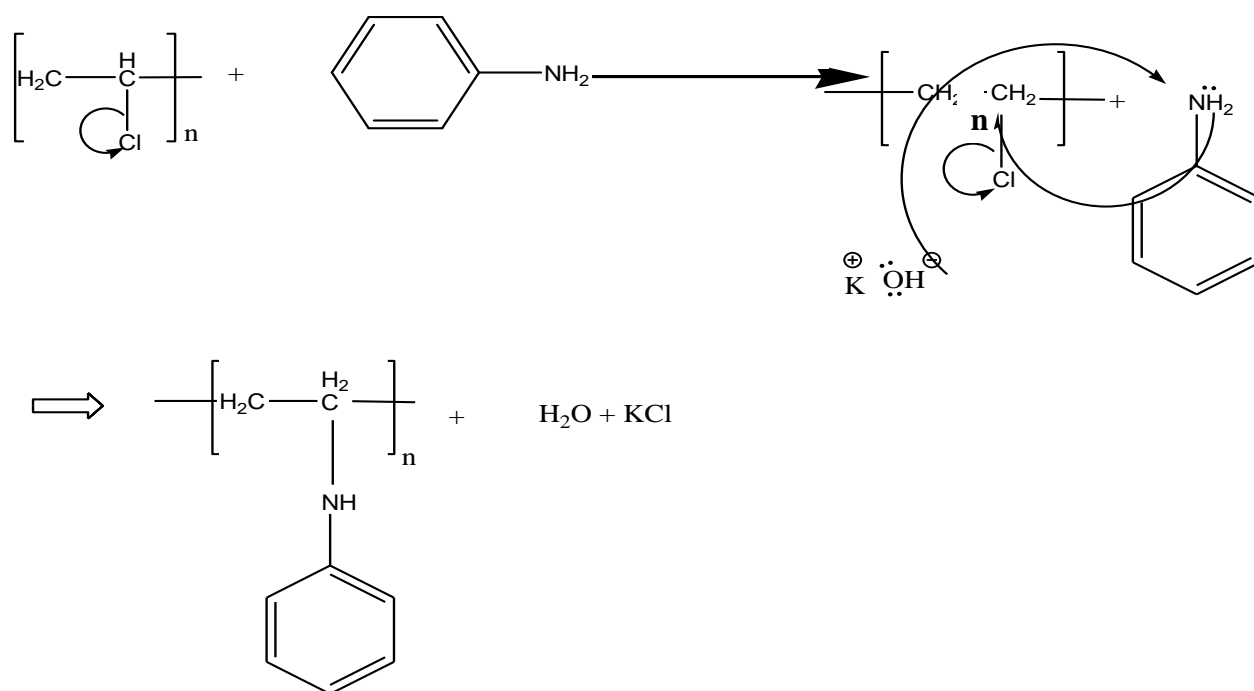


Schéma. V.4. Mécanisme réactionnel de 36a



Fig. V.12. PVC produit 36a

V.4.4.2. Résultat d'Analyse:

a. Chromatographie sur couche mince (CCM):

La pureté du (36a) a été contrôlée par CCM en utilisant le éthanol / dichlorométhane (5/5, v/v) comme éluant. Le facteur de rétention obtenu est $R_f = 0,91$. Il est à noter que la détermination de ce R_f nous sert uniquement à la séparation chromatographique du produit de la réaction que pour des fins purement analytiques.

Les taches ont été révélées à l'aide d'une lampe UV.

b. La Spectroscopie d'absorption infrarouge 36a:

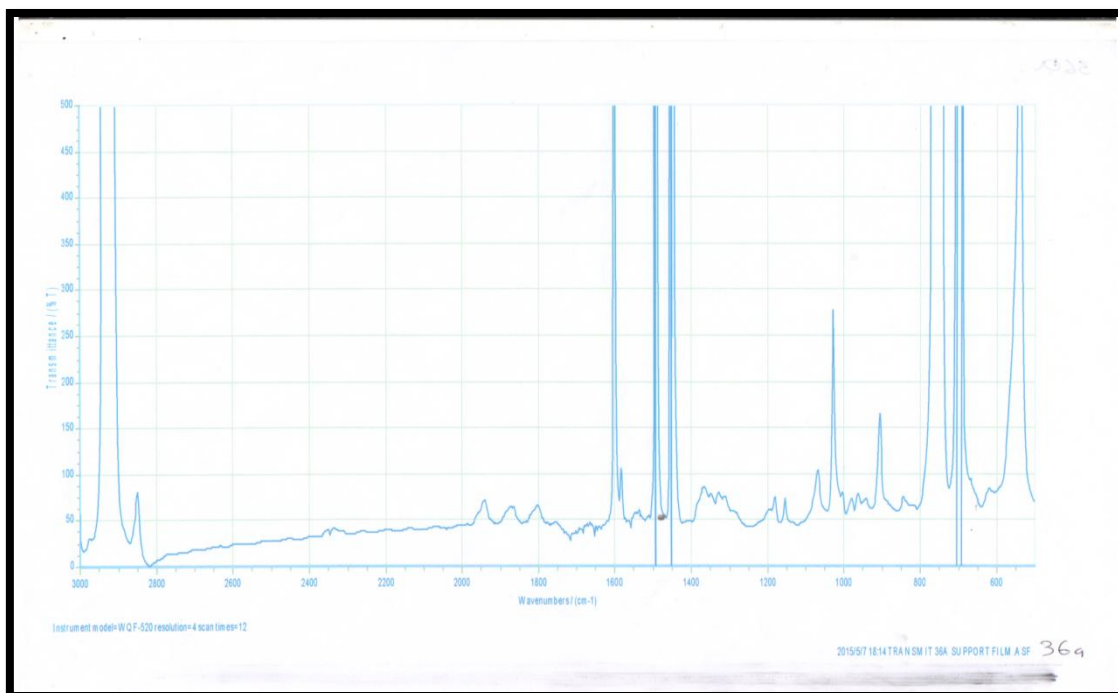


Fig. V.13. *spectre infrarouge du 36a*

le spectre infrarouge du 36a représente les groupement fonctionnelles suivant:
 (C-H) à (2800 cm^{-1}), (C-N) à (1400 cm^{-1}), (C-C) à (1250 cm^{-1}), (C-H₂) à (1100 cm^{-1}),
 (C-H) arom à (850 cm^{-1}).

Nous avons regroupé les résultats dans le tableau suivant:

Tableau V.11 : Principaux bandes d'absorption l'IR attribuées au 36a

Groupement fonctionnel	Longueur d'onde (cm^{-1})	Intensité
C-H	2800	forte
C-N	1400	Moyen
C-C	1250	forte
C-H ₂	1100	forte
C _{sp2} -H arom	850	Forte et moye;2 bandes

c. La Spectrophotométrie UV-visible 36a:



Fig. V.14. Spectre UV-vis du 36a

Tableau V.12 Spectre UV-visible de 36a

Wavelength	Abs
360	0,38

V.4.5. 5^{ème} methode: avec l'eau distillée:

Dans un ballon tricol de 100 ml on pose dans l'ordre: 0.1g de PVC (4000M, ENIP, SKIKDA dissoute dans 3ml l'eau distillé. On ajoute 0,6g Aniline

Le mélange à été agité et chouffé pendant: 1h à T:80C° dans un milieu inerte.

Après on fait le précipitation avec l'éthanol absolue goutte à goutte.

En fin on fait la filtration de mélange pour séparer le PVC modifié (18a).

V.4.5.1 Réaction:

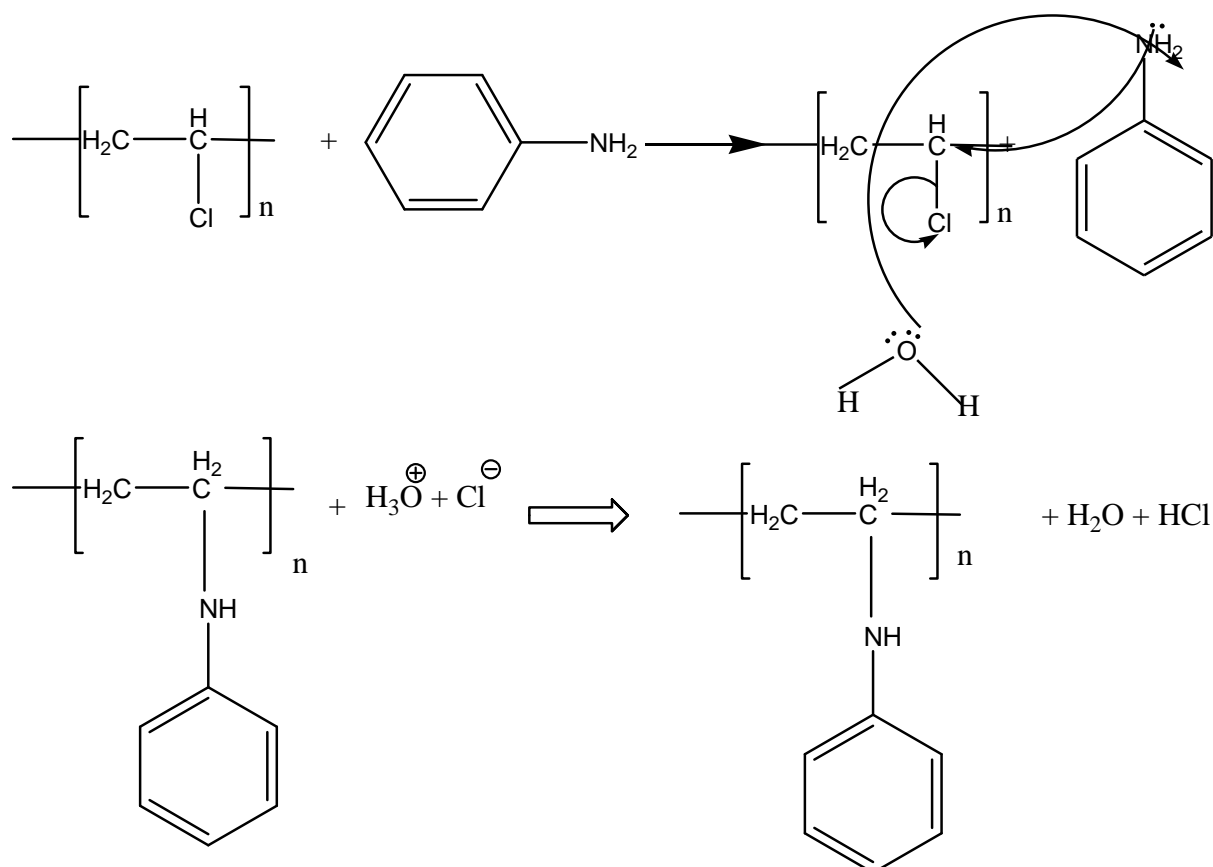


Schéma. V.5. Mécanisme réactionnel de 18a



Fig. V.15. PVC produit 18a

V.4.5.2. Résultat d'Analyse:

a. Chromatographie sur couche mince (CCM):

La pureté est contrôlée par CCM en utilisant le même éluant précédent, on a obtenu des facteurs de rétention, $R_f = 0,92$

b. La Spectroscopie d'absorption infrarouge 18a:

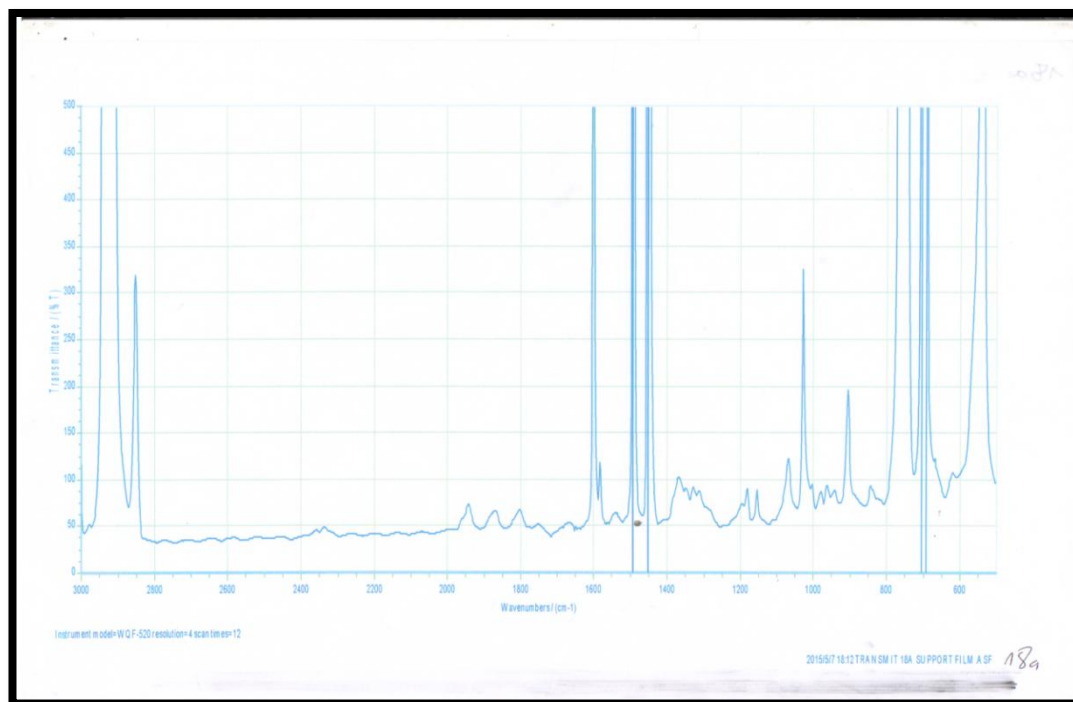


Fig. V.16. spectre infrarouge du 18a

le spectre infrarouge du 18a représente les groupement fonctionnelles suivant:
 (C-H) à (2875 cm^{-1}), (C-N) à (1400 cm^{-1}), (C-C) à (1250 cm^{-1}), (C-H₂) à (1100 cm^{-1}),
 (C-H) arom à (850 cm^{-1}).

Nous avons regroupé les résultats dans le tableau suivant:

Tableau V.13 : Principaux bandes d'absorption l'IR attribuées au 18a

Groupement fonctionnel	Longueur d'onde (cm^{-1})	Intensité
C-H	2875	forte
C-N	1400	Moyen
C-C	1250	forte
C-H ₂	1100	forte
C _{sp2} -H arom	850	Forte et moye;2 bandes

c. La Spectrophotométrie UV-visible 18a:



Fig. V.17. Spectre infrarouge du 18a

Tableau V.14 : Spectre UV-visible de 18a

Wavelength	Abs
359	0,126

V.4.6. Résultat d'Analyse de point de fusion :

Nous avons regroupé les résultats dans le Schéma suivant:

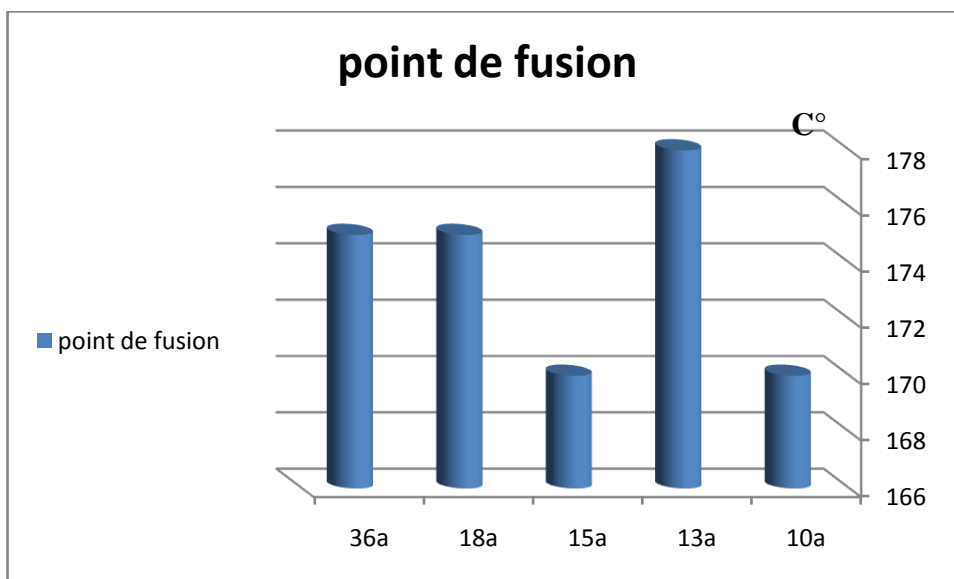


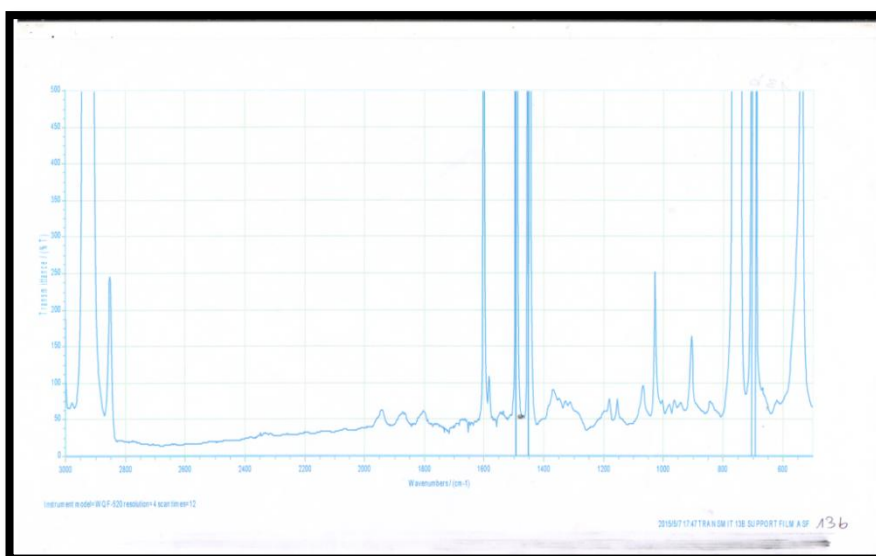
Fig. V.18. Point de fusion de PVC 4000M

-La même manière avec PVC analytique pour (13b, 10b, 15b, 36b, 18b)

V.4.7.1^{er} methode: sans catalyseur:**V.7.1.Pvc Analytique: 13b****Figure. V.19.PVC produit 13b****V.4.7.2.Résultat d'Analyse:****a. Chromatographie sur couche mince (CCM):**

La pureté du (13b) a été contrôlée par CCM en utilisant le éthanol / dichlorométhane (2/8, v/v) comme éluant. Le facteur de rétention obtenu est $R_f = 0,87$. Il est à noter que la détermination de ce R_f nous sert uniquement à la séparation chromatographique du produit de la réaction que pour des fins purement analytiques.

Les taches ont été révélées à l'aide d'une lampe UV.

b. La Spectroscopie d'absorption infrarouge 13b:**Fig. V.20.Spectre infrarouge du 13b**

le spectre infrarouge du 13b représente les groupement fonctionnelles suivant:
(C-H) à (2875 cm^{-1}) , (C-N) à (1400 cm^{-1}) , (C-C) à (1250 cm^{-1}) , (C-H₂) à (1100 cm^{-1}) ,
(C-H) arom à (850 cm^{-1}) .

Nous avons regroupé les résultats dans le tableau suivant:

Tableau V.15: Principaux bandes d'absorption l'IR attribuées au 13b

Groupe fonctionnel	Longueur d'onde (cm ⁻¹)	Intensité
C-H	2875	forte
C-N	1400	Moyen
C-C	1250	forte
C-H ₂	1100	forte
C _{sp2} -H arom	850	Forte et moyenne; 2 bandes

c. La Spectrophotométrie UV-visible 13b:

**Fig. V.21.** Spectre UV-vis du 13b**Tableau V.16** Spectre UV-visible de 13b

Wavelength	Abs
360	0,20

V.4.8.2^{ème} méthode : avec catalyseur: NaHCO₃:

V.4.8.1. Pvc Analytique: 10b.

**Fig. V.22.** PVC produit 10b

V.4.8.2. Résultat d'Analyse:

a. Chromatographie sur couche mince (CCM):

La pureté est contrôlée par CCM en utilisant le même éluant précédent, on a obtenu des facteurs de rétention, $R_f = 0.9$.

b. La Spectroscopie d'absorption infrarouge 10b:



Fig. V.23. Spectre infrarouge du 10b

le spectre infrarouge du 10b représente les groupement fonctionnelles suivant: (C-H) à (2850 cm^{-1}), (C-N) à (1400 cm^{-1}), (C-C) à (1250 cm^{-1}), (C-H₂) à (1100 cm^{-1}), (C-H) arom à (850 cm^{-1}).

Nous avons regroupé les résultats dans le tableau suivant:

Tableau V.17: Principaux bandes d'absorption l'IR attribuées au 10b

Groupement fonctionnel	Longueur d'onde (cm^{-1})	Intensité
C-H	2850	Forte
C-N	1400	Moyen
C-C	1250	Forte
C- H ₂	1100	Forte
C _{sp2} -H arom	850	Forte et moye;2 bandes

c. La Spectrophotométrie UV-visible 10b:

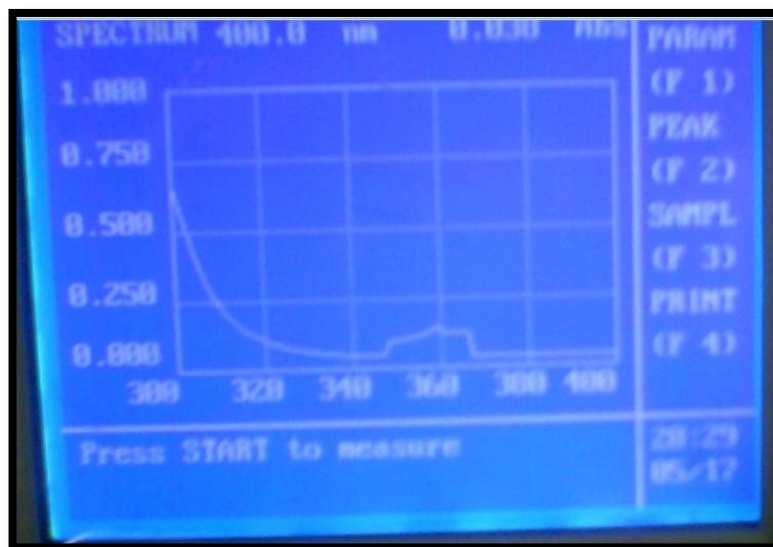


Fig. V.24. Spectre UV-vis du 10b

Tableau V.18 Spectre UV-visible de 10b

Wavelength	Abs
360	0,15

V.4.9. 3^{ème} methode: avec catalyseur: pyridine:

V.4.9.1. Pvc Analytique: 15b



Fig. V.25.PVC produit 15b

V.4.9.2. Résultat d'Analyse:

a. Chromatographie sur couche mince (CCM):

La pureté est contrôlée par CCM en utilisant le même éluant précédent, on a obtenu des facteurs de rétention, $R_f = 0,95$.

b. La Spectroscopie d'absorption infrarouge 15b:

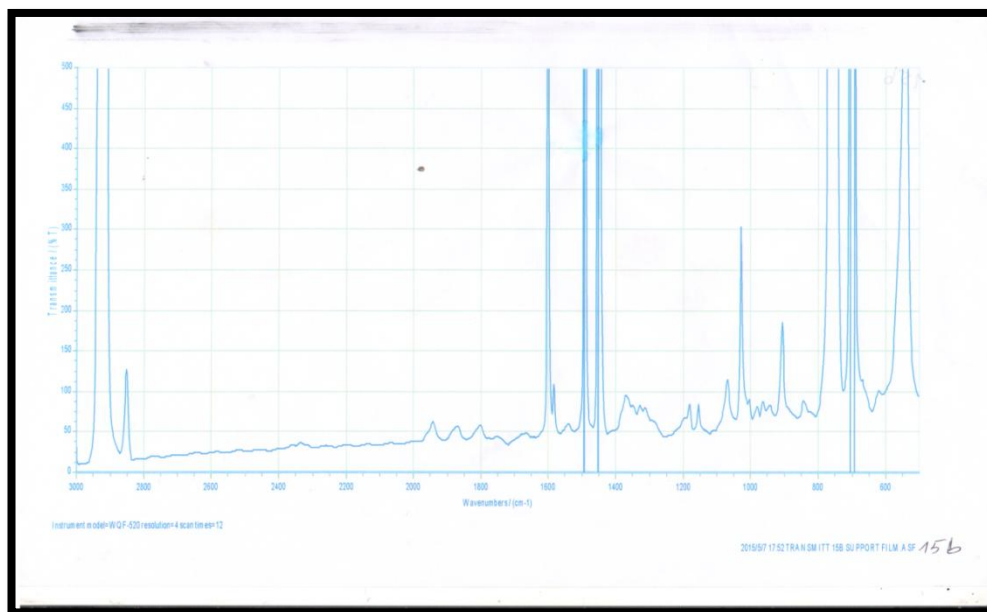


Fig. V.26. Spectre infrarouge du 15b

le spectre infrarouge du 15b représente les groupement fonctionnelles suivant:
 (C-H) à (2875 cm^{-1}), (C-N) à (1400 cm^{-1}), (C-C) à (1250 cm^{-1}), (C-H₂) à (1100 cm^{-1}),
 (C-H) arom à (850 cm^{-1}).

Nous avons regroupé les résultats dans le tableau suivant:

Tableau V.19: Principaux bandes d'absorption l'IR attribuées au 15b

Groupement fonctionnel	Longueur d'onde (cm^{-1})	Intensité
C-H	2875	Forte
C-N	1400	Moyen
C-C	1250	Forte
C-H ₂	1100	Forte
C _{sp2} -H arom	850	Forte et moye;2 bandes

c. La Spectrophotométrie UV-visible 15b:

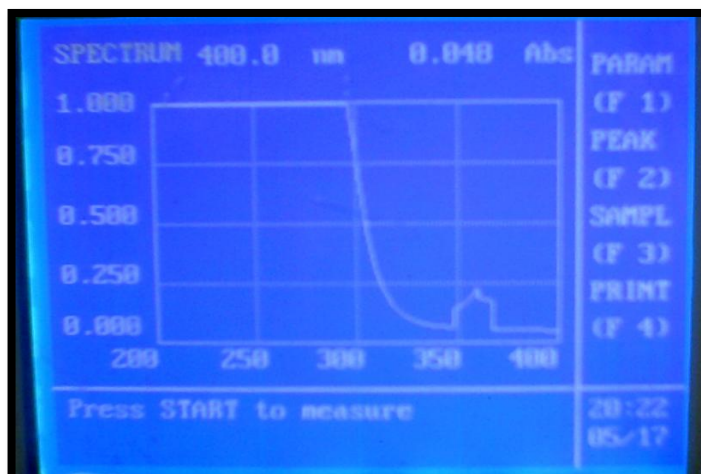


Fig. V.27. Spectre UV-vis du 15b

Tableau V.20 Spectre UV-visible de 15b

Wavelength	Abs
358	0,23

V.4.10. 4^{ème} méthode : avec KOH:

V.4.10.1 Pvc Analytique: 36b



Fig. V.28. PVC produit 36b

V.4.10.2. Résultat d'Analyse:

a. Chromatographie sur couche mince (CCM):

La pureté du (36b) a été contrôlée par CCM en utilisant le éthanol / dichlorométhane (5/5, v/v) comme éluant. Le facteur de rétention obtenu est $R_f = 0,94$. Il est à noter que la détermination de ce R_f nous sert uniquement à la séparation chromatographique du produit de la réaction que pour des fins purement analytiques.

Les taches ont été révélées à l'aide d'une lampe UV.

b. La Spectroscopie d'absorption infrarouge 36b:

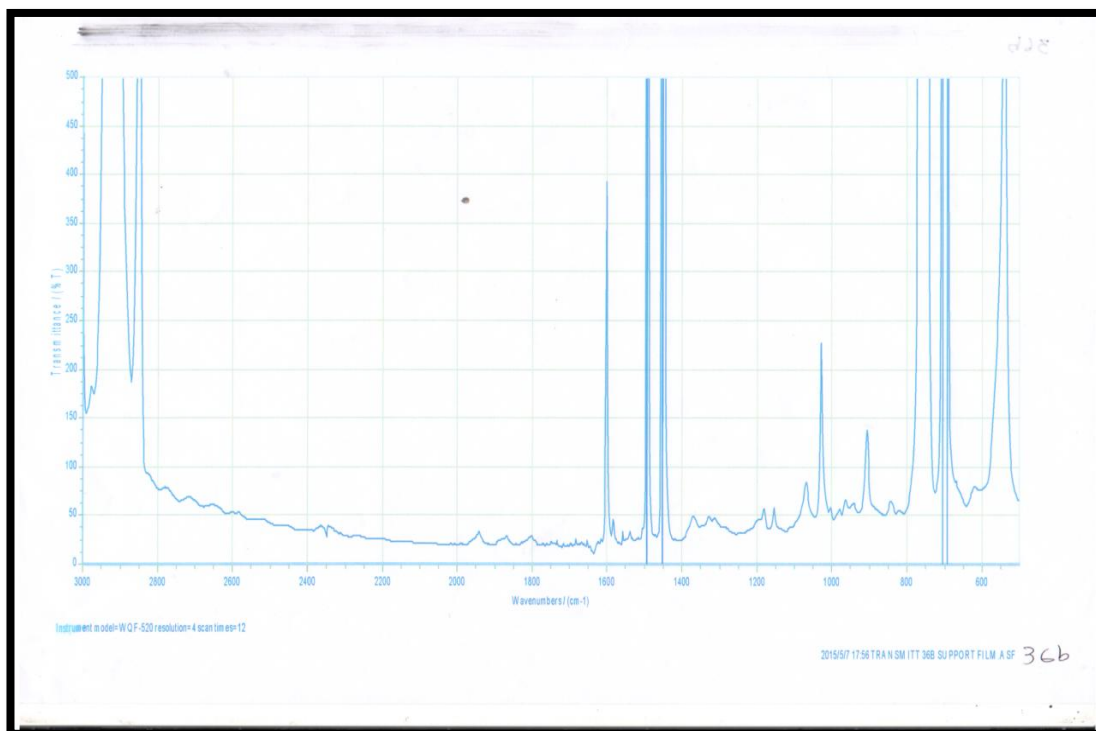


Fig. V.29. Spectre infrarouge du 36b

le spectre infrarouge du 36b représente les groupement fonctionnelles suivant:
 (C-H) à (2875 cm^{-1}), (C-N) à (1400 cm^{-1}), (C-C) à (1250 cm^{-1}), (C-C) à (1100 cm^{-1}),
 (C-H) arom à (850 cm^{-1}).

Nous avons regroupé les résultats dans le tableau suivant:

Tableau V.21 : Principaux bandes d'absorption l'IR attribuées au 36b

Groupement fonctionnel	Longueur d'onde (cm^{-1})	Intensité
C-H	2875	Forte
C-N	1400	Moyen
C-C	1250	Forte
C-H ₂	1100	Forte
C _{sp2} -H arom	850	Forte et moye;2 bandes

c. La Spectrophotométrie UV-visible 36b:



Fig .V.30.Spectre UV-vis du 36b

Tableau V.22. Spectre UV-visible de 36b

Wavelength	Abs
360	0,125

V.4.11. 5^{ème} methode: avec l'eau distillée:

V.4.11.1. Pvc Analytique: 18b

V.4.11.2. Résultat d'Analyse:

a. Chromatographie sur couche mince (CCM):

La pureté du (18b) a été contrôlée par CCM en utilisant le éthanol / dichlorométhane (2/8, v/v) comme éluant. Le facteur de rétention obtenu est $R_f = 0,9$. Il est à noter que la détermination de ce R_f nous sert uniquement à la séparation chromatographique du produit de la réaction que pour des fins purement analytiques.

Les taches ont été révélées à l'aide d'une lampe UV.

b. La Spectroscopie d'absorption infrarouge 18b:

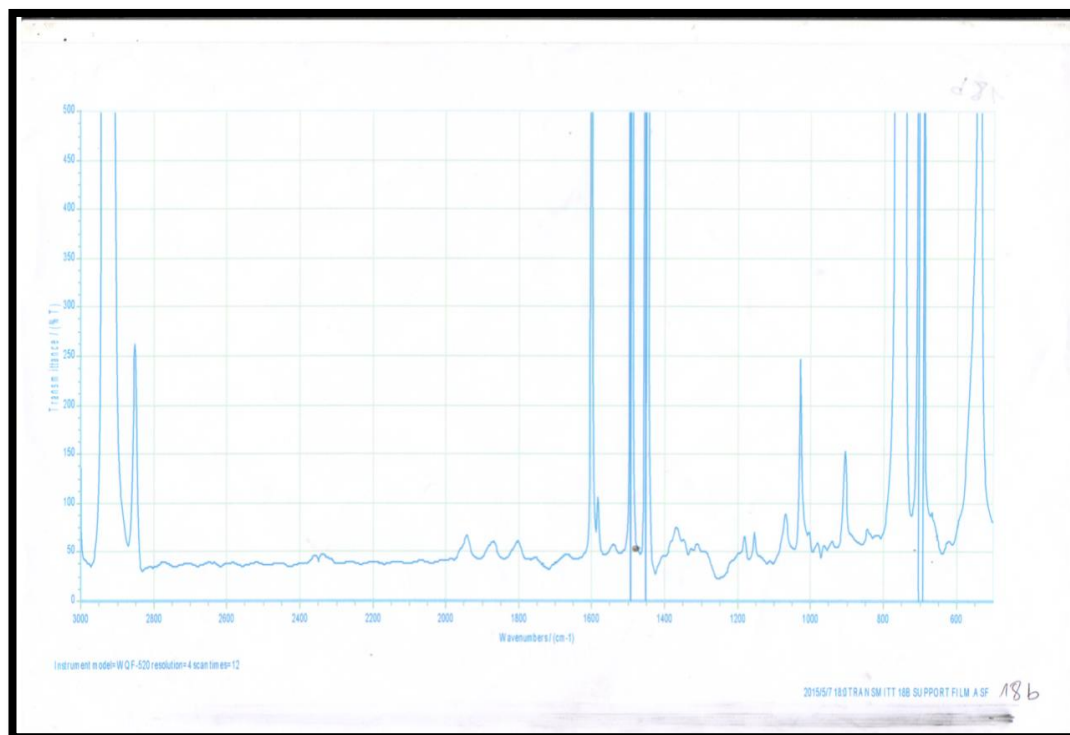


Fig. V.31. Spectre infrarouge du 18b

le spectre infrarouge du 18b représente les groupement fonctionnelles suivant:

(C-H) à (2875 cm^{-1}), (C-N) à (1400 cm^{-1}), (C-C) à (1250 cm^{-1}), (C-H₂) à (1100 cm^{-1}), (C-H) arom à (850 cm^{-1}).

Nous avons regroupé les résultats dans le tableau suivant:

Tableau V.23 : Principaux bandes d'absorption l'IR attribuées au 18b

Groupement fonctionnel	Longueur d'onde (cm^{-1})	Intensité
C-H	2875	Forte
C-N	1400	Moyen
C-C	1250	Forte
C-H ₂	1100	Forte
C _{sp2} -H arom	850	Forte et moye;2 bandes

c. La Spectrophotométrie UV-visible 18b:

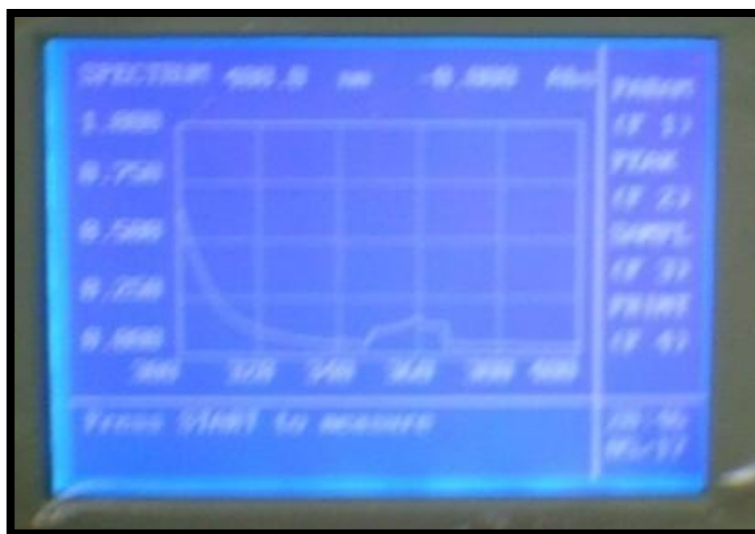


Fig .V.32.Spectre UV-vis du 18b

Tableau V.24. Spectre UV-visible de 18b

Wavelength	Abs
359	0,116

V.4.12. Résultat d’Analyse de point de fusion :

Nous avons regroupé les résultats dans le Schéma suivant:

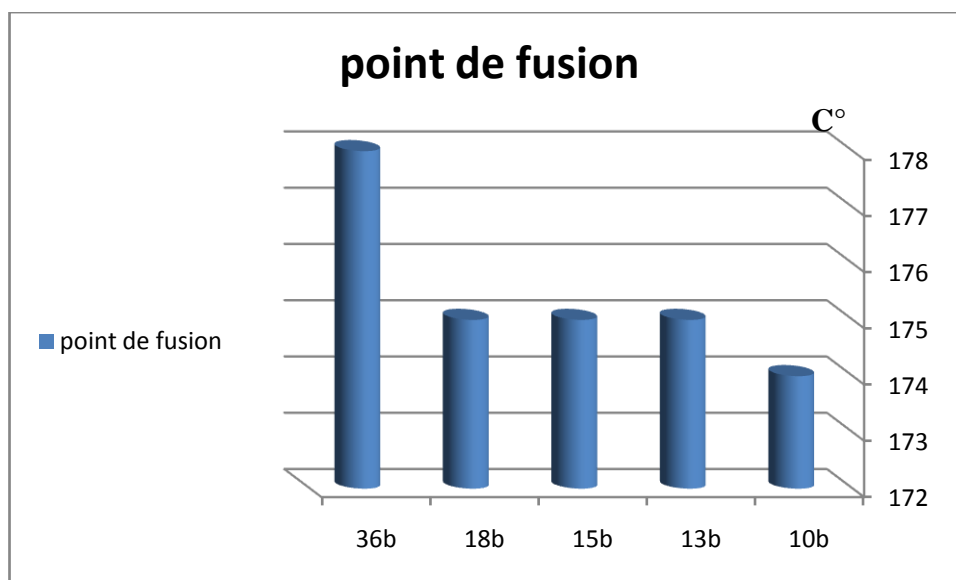


Fig. V.33.Point de fusion de PVC analytique

V.5.Conclusion :

A partir de l'analyse IR, et UV des échantillons de PVC et PVC modifié montrer que la molécule de chlorure du PVC est substituée par une amine primaire.

Conclusion Générale

Conclusion générale

La modification chimique de PVC sous faire plusieurs manière, l'une de ces manières est la substitution nucleophilique d'un atome de chlore liée à la chaîne du PVC par l'aniline et c'est le bute de ce travaille.

Au niveau de laboratoire les étapes suivis sont simples, successives, et n'ont pas des maux influence sur l'environnement. Cette série des expériences nous permette d'obtenir d'une nouvelle matrice de PVC lie avec une amine primaire (l'aniline) à la place de chlore.

A partir de notre travail on conclure les notes suivantes :

- Le PVC employé pour la modification chimique doit être pur de toutes additives et stabilisantes.

-La précision pendant la manipulation est obligatoire pour assurer la bonne marche de la réaction.

-l'un des paramètre a une influence importante sur la réaction de synthèse, c'est la température donc il fait de régler et commander la température à fin d'éviter le brulure des produits.

-L'agitation le long de la synthèse est recommandée.

Au cour de notre expériences nous avons trouvé des obstacles tel que le manque de matériels d'analyse de qualité des produits, tel que UV-VIS,IR, RMNH¹....

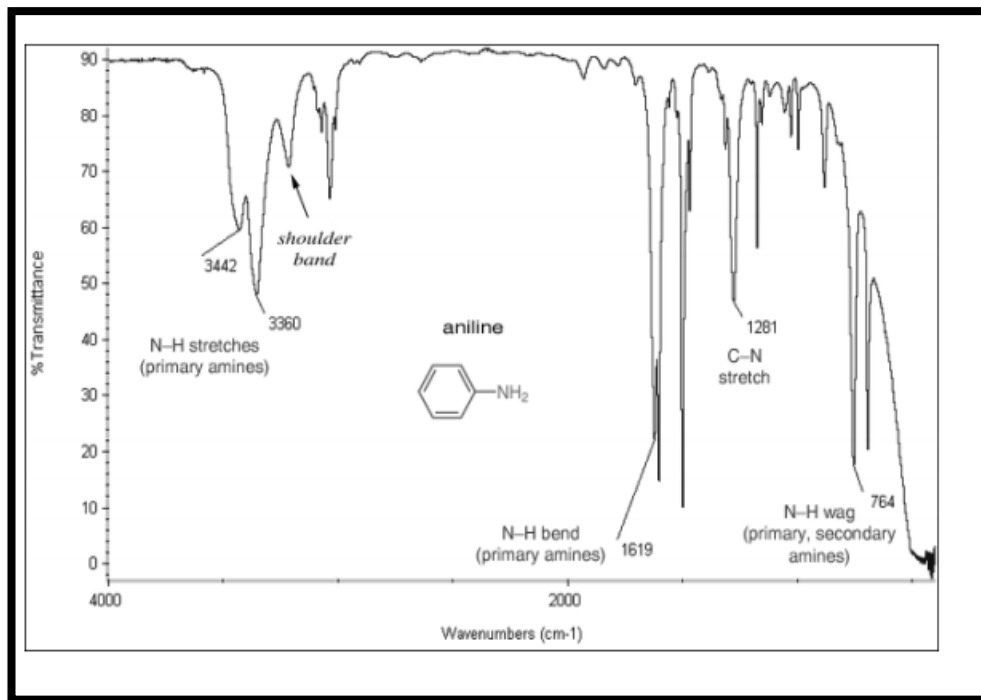
Concernant les perspectives de futur développement de ce travail, nous les voyons Surtout dans le sens de la valorisation d'une matrice polymérique d'une grand abondance dans le marché, ajouté cela son faible coût.

Annexes

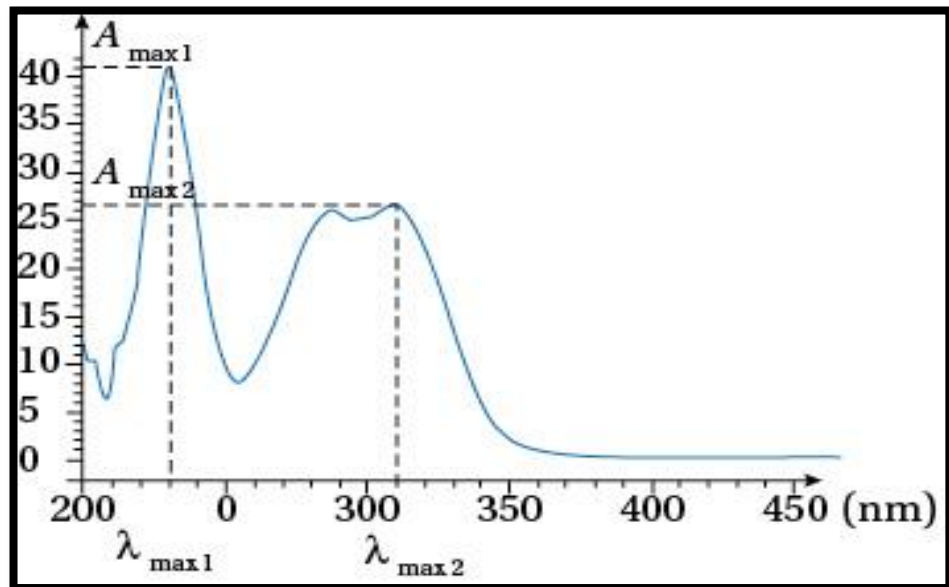
Annexes

ANNEXE 1: caractérisation physique-chimique d'Aniline:

Spectre infrarouge:



Specter UV-visible :



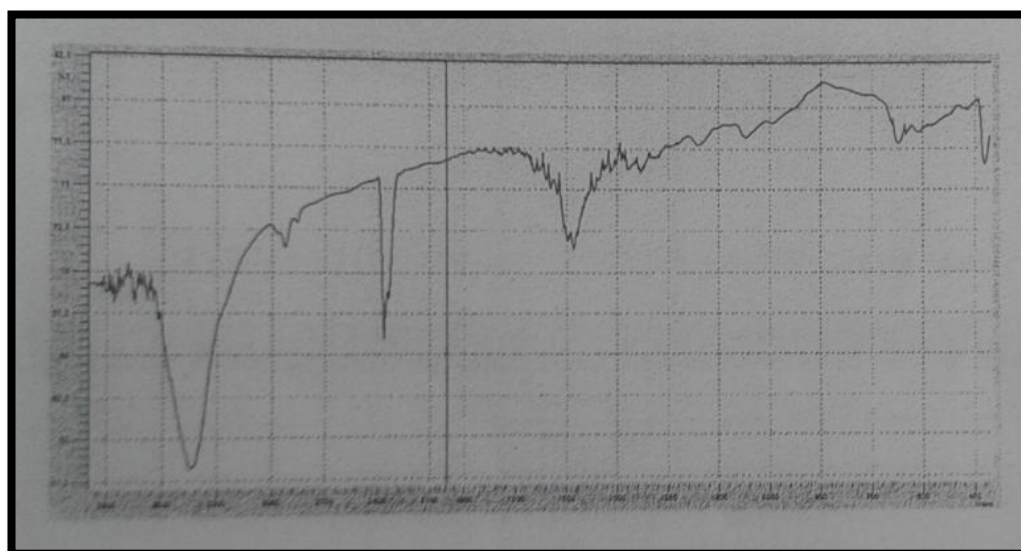
Annexes

ANNEXE 2: caractérisation physique-chimique de PVC 4000M:



PVC 4000M

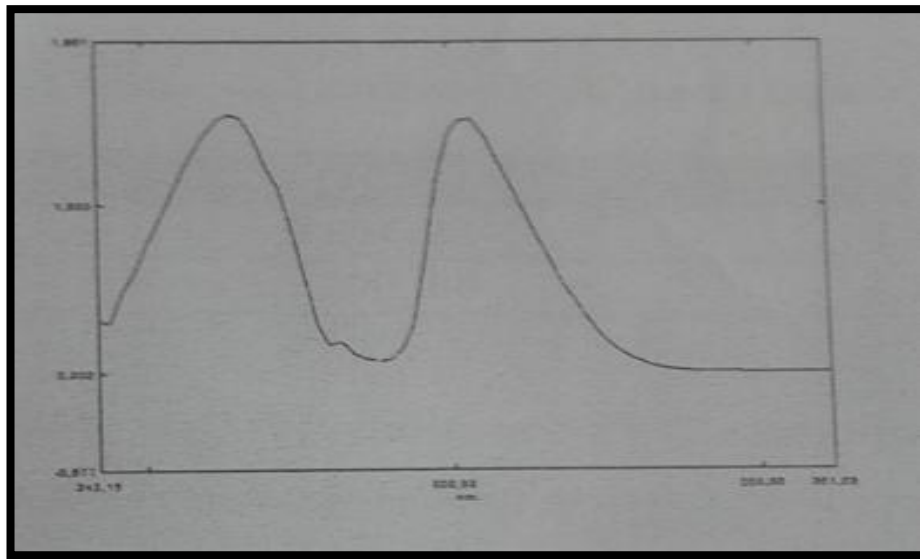
Specter infrarouge:



Groupement fonctionnel	Longueur d'onde (cm ⁻¹)
C-Cl	770
C-H	2970

Annexes

Specter UV-visible :



Wavelength nm	Abs
264,00	1,553
304,00	1,528

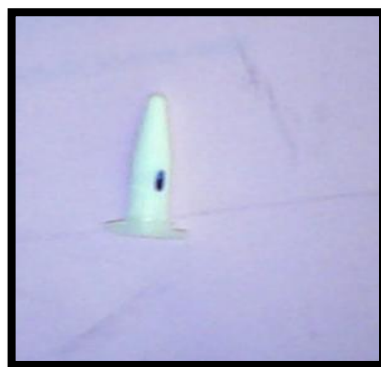
Chromatographie sur couche mince (CCM):

RF=0,89

Point de fusion:

194C°

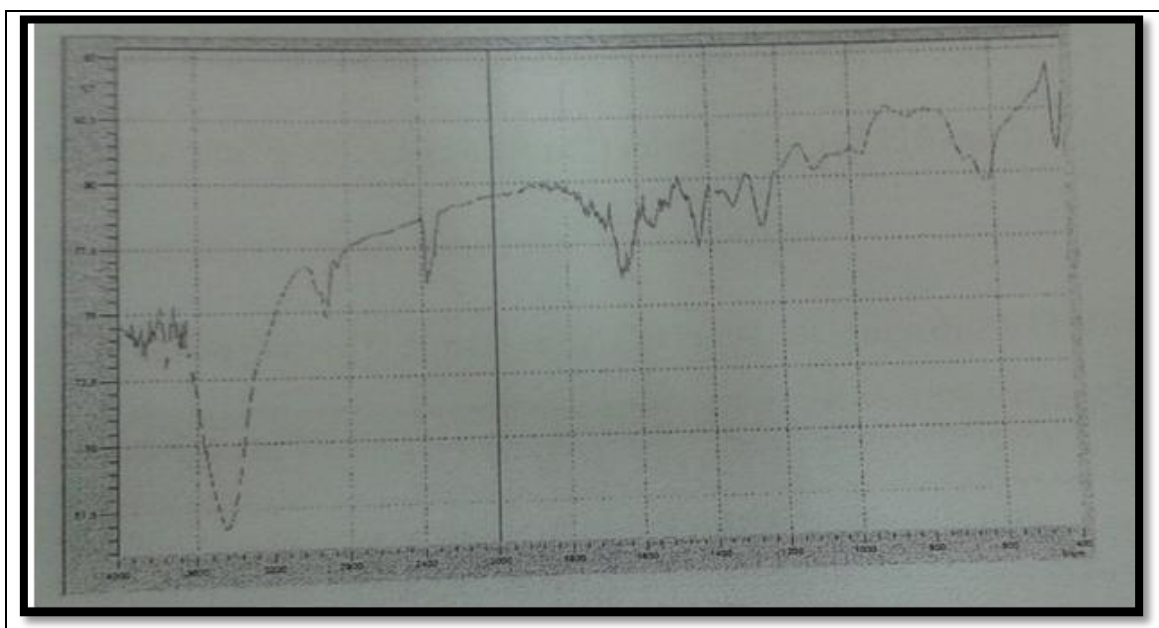
ANNEXE 3: caractérisation physique-chimique de PVC Analytique:



PVC Analytique

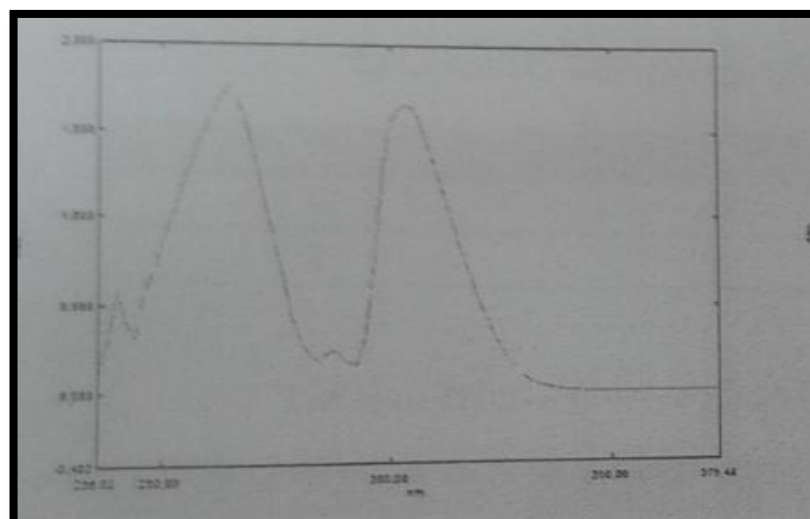
Annexes

Specter infrarouge:



Groupement fonctionnel	Longueur d'onde (cm ⁻¹)
C-Cl	609
C-H	2918

Specter UV-visible :



Wavelength nm	Abs
264,00	1,749
304,00	1,666

Chromatographie sur couche mince (CCM):

RF=0,89

Point de fusion:

194C°

Annexes

ANNEXE 4: tableaux du groupements fonctionnelle de spectroscopie IR

Liaison	Nature	Nombre d'onde(cm ⁻¹)	Intensité
O-H alcool libre	Valence	3580-3670	F; large
C _{sp} -H	Valence	3300-3310	m
O-H alcool lié	Valence	3200-3400	F
N-H (amines+imines)	Valence	3100-3500	m
N-H (amides)	Valence	3100-3500	F
C _{sp²} -H	Valence	3000-3100	m
C _{sp²} -H aromatique	Valence	3030-3080	m
C _{sp³} -H	Valence	2800-3000	F
C _{sp²} -H aldéhyde	Valence	2750-2900	m
O-H acide carboxylique	Valence	2500-3200	F à m; large
C=C	Valence	2100-2250	f
C≡N	Valence	2120-2160	F ou m
C=O anhydride	Valence	1700-1840	F; 2 bandes
C=O chlorure d'acyle	Valence	1770-1820	F
C=O ester	Valence	1700-1740	F
C=O aldéhyde et cétone	Valence	1650-1730 abaissement de 20 à 30 cm ⁻¹ si conjugaison	F
C=O acide	Valence	1680-1710	F
C=O amide	Valence	1650-1700	F
C=C	Valence	1625-1685	m
C=C aromatique	Valence	1450-1600	variable; 3 ou 4 bandes
N=O	Valence	1510-1580 1325-1365	F; 2 bandes
C=N	Valence	1600-1680	F
N-H amine ou amide	Déformation	1560-1640	F ou m
C _{sp³} -H	Déformation	1415-1470	F
C _{sp³} -H(C ₆ H ₅)	Déformation	1365-1385	F; 2 bandes
P=O	Valence	1250-1310	F
C-O	Valence	1050-1450	F
C-N	Valence	1020-1220	m
C-C	Valence	1000-1250	F
C-F	Valence	1000-1040	F
C _{sp²} -H de-CH=CH- (E) (Z)	Déformation Déformation	950-1000 650-770	F m
C _{sp²} -H aromatique monosubstitué	Déformation	730-770 et 690-770	F; 2 bandes
C _{sp²} -H aromatique o-disubstitué	Déformation	735-770	F
C _{sp²} -H aromatique m-disubstitué	Déformation	750-810 et 680-725	F et m; 2 bandes
C _{sp²} -H aromatique p-disubstitué	Déformation	800-860	F
C _{sp²} -H aromatique trisubstitué 1,2,3	Déformation	770-800 et 685-720	F et m; 2 bandes
C _{sp²} -H aromatique trisubstitué 1,2,4	Déformation	860-900 et 800-860	F et m; 2 bandes
C _{sp²} -H aromatique trisubstitué 1,3,5	Déformation	810-865 et 675-730	F; 2 bandes
C-Cl	Valence	700-800	F
C-Br	Valence	600-750	F
C-I	Valence	500-600	F

Références bibliographiques

Références bibliographiques

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES:

- [01] .M. BEN KHALIFA, Etude du transport et ingénierie de bandes dans les diodes organiques électroluminescentes à hétérostructures, Thèse de l'Ecole Centrale dLyon(2004)
- [02] . PAYERNE Renaud, thèse doctorat, Université JOSEPH FOURIER –Grenoble I (2004).
- [03] . Christopher D. Anderson et Eric S Daniels, Emulsion Polymérisation and Latex Applications, Smithers Rapra Publishing, (2003), 160 p.
- [04] . contribution à l'histoire industrielle des polymères en France pour Jean-Marie Michel.
- [05] . P28 : Comportement électrochimique des électrodes modifiées par film du poly (chlorure de vinyle) modifiées par des composés azotes sur lesquels sont dispersées des microparticules de platine Nawal ZOUBEIDI(1) (2), Ali OURARI(2), et Ahmed TABCHOUCHE(1) (2).
- [06]. Doctorat Paris Tech. T H È S E pour obtenir le grade de docteur délivré par l'École nationale supérieure des mines de Paris Spécialité " Science et Génie des Matériaux ".François Besson. Mélanges de polymères thermoplastiques à matrice biosourcée: amélioration de la résistance au choc d'un dérivé cellulosique. le 18 décembre 2013.
- [07]. STRUCTURE ET PROPRIETES DES MATERIAUX. Polymères et composites (une courte introduction).
- [08].PLASTIQUES BIOSOURCÉS : ÉTUDE DE LEUR PERFORMANCE ENVIRONNEMENTALE COMPARATIVEMENT AUX PLASTIQUES PÉTROCHIMIQUES ParLaurent Gélinas Essai présenté au Centre universitaire de formation en environnement en vue de l'obtention du grade de maître en environnement (M. Env.) Sous la direction de Monsieur Marc Olivier MAÎTRISE EN ENVIRONNEMENT UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE Mai 2013.
- [09]. Cour polymère p17/73.
- [10].LES MÉTHODES DE SYNTHÈSE MACROMOLÉCULAIRE.Pr Hatem BEN ROMDHANE. Faculté des Sciences de Tunis .Département de Chimie. IV-1-CLASSIFICATIONDES RÉACTIONS DE POLYMERISATION.
- [11]. G.Champetier, L.Monnerie, «Introduction à la chimie moléculaire-technique de la polymérisation et de la polycondensation»,Ed Masson, 1969, pp75
- [12]. C. CHARLIER, « La chimie industrielle des polymères », édition HERMES, Paris, (1991).
- [13].Patrick combette, Isabelle Ernoult. Physique des polymères: I. Structure ,Fabrication, Emploi. Collection Enseignement des sciences.2005.p204.
- [14]. Jean P. Mercier Gérald Zambelli Wilfried Kurz.1. Traité des matériaux Introduction à la science des matériaux.
- [15]. P.H. Grantand, N.Grassie, Polymère, 1960, p 1 ,445 .
- [16]. N.Grassie, « Développement in polymère dégradation-1», N.Grassie, Applied. Sci, London, 1977, pp 137.
- [17].J.P.MERCIER, E.MARECHAL « Chimie des polymères : synthèses, réactions, dégradations », Presses polytechnique et universitaire ROMANDES, Paris, (1993).
- [18].Polycondensation, polyaddition et modification des polymères par Ernest MARÉCHAL Agrégé de sciences physiques Docteur ès sciences Professeur émérite à l'université Pierre-et-Marie-Curie (Paris)

Références bibliographiques

- [19] . Etude de vieillissement du PVC stabilisé à l'huile de tournesol époxydée sous l'action de pollution atmosphérique. N. Gallouze, N. Belhaneche-Benserma. Journal de la société Algérienne de chimie. J. soc. Alger. Chim., 2007, 17(1), 51-64
- [20]. Le PVC en "Questions". Janvier 1998.
- [21]. George Odian, « Principals of polymerization », Polytechnica, Paris, (1994), 823 p.
- [22]. C. Geigy, Manuel des additifs du PVC, Heidelberg, Paris, 1971.
- [23]. J.P. Crine, "A molecular model to evaluate the impact of aging space charges in polymer dielectrics", IEEE, Transaction on Dielectrics and Electrical Insulation", Vol. 4, N° 5, pp. 487-495, October 1997.
- [24]. D. Srivastava, P. Kumar, G.N. Mathur, "Thermo-oxidative degradation studies of ternary blends of polyethylene", Advances in Polymer Technology, Vol. 23, N° 1, pp. 59-70, 2004.
- [25]. B. Wojtkowaik, M. Chabanel, "Spectrochimie moléculaire", Technique & Documentation, 1983.
- [26] . Peacock A.J. Handbook of polyethylene: Structure, Properties, and Applications, New York: Marcel Dekker, 534, (2001).
- [27]. D. Ausseur, polychlorure de vinyle, Technique de l'ingénieur, AM 3325, Paris, 1999 page 1-11.
- [28]. les matières plastique page:09.
- [29] .C.R. Duval, Dictionnaire de la chimie et de ses applications, Techniques et documentation, Paris, 1978.
- [30]. F. ROCABOY, comportement thermique des polymères synthétique, Massan et Cie, 1972
- [31]. N. Bensemra, Thèse de Doctorat, Université claud Bernard, Lyon, 1989.
- [32]. M. T. Benaniba, Thèse de Doctorat, Université FERHAT-ABBES, Sétif, 2003
- [33]. C. Geigy, Manuel des additifs du PVC, Heidelberg, Paris, 1971.
- [34] . Wilkes, Charles E. ; Summers, James W. ; Daniels, Charles Anthony; Berard, Mark T., PVC Handbook, Hanser Verlag, (2005).
- [35]. Les matières plastiques, « Livre Blanc du Chlore », capture par mémo web à partir de : <http://www.belgochlor.be/fr/H306.htm>.
- [36]. El watan le 09/01/2012 Lotfi Halfaoui. Expert ingénieur en économie pétrolière: «Tout est à faire dans ce secteur»
- [37]. fiche technique aniline. Inrs (institut national de recherche et sécurité).
- [38]. BOUNAB Nawal. Synthèse de nouveaux complexes de bases de Schiff de métaux de transition asymétriques de cuivre et de nickel contenant un résidu pyrrolique électropolymérisable, , mémoire magister. UNIVERSITE FERHAT ABBAS-SETIF. Mai 2011
- [39]. M. Chavanne, A. Jullien et G.J. Odermato; Chimie organique expérimentale, (1991).
- [40]. S. Westholler; Chimie analytique, D. Boeck University, (1999).
- [41]. <http://dalmeyda.chez.com/cours/spectro/UV-spectro.htm>
- [42]. Encyclopaedia Universalis , Chimie analytique(2004).
- [43]. D.R. Browning ; Méthodes spectroscopiques, Ed Masson, Paris, (2000).
- [44]. Cours de physique- chimie –specter/ www.maxi.cours.com
- [45]. R. Feistel and W. Wagner, « A New Equation of State for H₂O Ice Ih », dans J. Phys. Chem. Ref. Data, vol. 35, 2006, p. 1021–1047 [lien DOI ([http:// dx. doi. org/ 10. 1063/ 1. 2183324](http://dx.doi.org/10.1063/1.2183324))] La température de congélation/fusion de l'eau est 0,002519 +/- 0.000002 °C

Références bibliographiques

Références bibliographiques
