

UNIVERSITE KASDI MARBAH OUARGLA

**Faculté des sciences appliquées
Département de Génie des Procédés**



MEMOIRE DE FIN D'ETUDE

**En vue de l'obtention du
de Master académique**

En

Domaine: Science et Technologie

Filière: Génie des Procédés

Option: Génie Chimique

Présenté Par : HAMDI Zohra

Thème

**MODIFICATION DE STRUCTURE POLYMERIQUE
DE POLYVINYLE DE CHLORURE
EN PRESENCE 1.2 DIAMINO PROPANE**

Soutenu publiquement

le 27/05/2015

DEVANT LES JURY

Mr. KAHOUL Fares	Président	UKM OUARGLA
Mr. RAOUNE Azzeddine	Examineur	UKM OUARGLA
Mr. TABCHOUCHE Ahmed	Rapporteur	UKM OUARGLA

Année universitaire : 2014-2015

LISTE DES ABRIVIATIONS

PVC: Polyvinyle de chlorure

MVC: Monomère vinyle de chlorure

THF: Tétrahydrofurane

CCM : Chromatographie sur couche mince

KOH: Hydroxyde de potassium

NaHCO₃: Bicarbonate de sodium

DMF: Diméthylformamide

n: Nombre de mole

m: Masse

M : Masse molaire

D: Densité

UV vis : Ultraviolet visible

IR :Infrarouge

Résumé

Le poly vinyle de chlorure est l'une des polymères organiques le plus existant dans la vie quotidienne.

Dans ce travaille, on appliquer des modifications chimiques sur la chaine de PVC 4000M et PVC analytique par substitution de la molécule de chlorure en utilisant des sites de 1,2 Diaminopropane pour élaborer une nouvelle matrice polymérique de PVC qui donne l'avantage au PVC d'être utiliser dans autre Domaines.

mot clé: PVC, modification chimique des polymères, Montage à reflux ,UV- vis.

Abstract

The polyvinyle chloride is one of the organic polymers usully in the dailly life.

So, we applied a chemical modification on the chain of PVC by the substitution of chloride molécul using 1,2Diaminpropan sites to develop a new polymer matric of poly(vinylechlorid) which gives the advantage to PVC to be morly used.

Key words: PVC, chemical modification,

ملخص

متعدد (كلوريد الفينيل) من بين متعددات العضوية الاكثر استخداما في الحياة اليومية.

في هذا العمل قمنا بتطبيق تعديلات كيميائية على سلسلة متعدد كلوريد الفينيل عن طريق استبدال جزئي الكلورين باستخدام مواقع من 1.2diamino propane لتطوير مصفوفة جديدة تعطى ميزة ل PVC باستعماله في ميادين اخرى.

الكلمات المفتاحية : متعدد كلورور الفينيل, التعديل الكيميائي, التحليل الطيفي.

Remerciement

Nous tenus en premier lieu à remercier le bon dieu tout puissant de nous avoir aidés à surmonter toutes les difficultés lors de nos études et ce ne sont pas ces quelques mots qui exprimeront nos sentiment les plus sincères.

Je remercie vivement mes deux promoteurs, madame Zubeidi, et monsieur Tabhouche, pour m'avoir suivi et soutenu pour réaliser ce travail.

Je exprime ma gratitude pour leur disponibilité, leur précieux conseils et pour le soutien qu'ils m'ont apporté tout au long de la préparation de ce mémoire.

Nous adressons notre sincère remerciements aux toutes les enseignants du département de génie des procédés de l'université Kasdi Merbahh , laboratoire de génie des procédés.

Nous n'oublions tous nos amis et collègue de promotion 2015 de génie des procédés



Dédicace

Je veux dédie ce travail à ma chère mère qu'elle a toujours encouragé et aidée et qui à sacrifiée de tous mon bonheur, et je dédie mes frères, mes sœurs et surtout à les petites Mouad, Bachir, Halla.

Je veux dédie mon chère marier Mahrez et mon fils Souhaib, je dis que ma réussites et tous ma vie est pour vous, que dieu vous garde, tout les mots du monde ne peuvent pas représentes mes sentiments.

Je le dédie ma belle-mère Nana fatma et bon frères et les belle sœurs, chaque une et son famille surtout les petites.

Je le dédie mes collègues de promo de l'année 2015 en master, à tous que je les connu pendant ces années universitaires.



Liste des tableaux

Tableaux	Page
Propriétés physico chimiques de 1,2 diamine propane	23
Propriétés physicochimique de THF	25
Propriétés physicochimique de l'éthanol	27
propriétés de bicarbonate de sodium	29
Hydroxyde de potassium	31
propriétés de pyridine	32
Résultats d'analyse de point de fusion	40
Résultats d'analyse de CCM	41
Résultats d'analyse UV - Visible	42

Liste des figures

Figures	Page
Figure III.1 La forme cristaux blancs de bicarbonate sodium	28
Figure III.2 La forme cristaux de hydroxyde de potassium	30
Figure III.3Schéma technique de montage à reflux	35
Figure III.4 montage à reflux expérimentale	37
Figure III.5 montage utilisé dans le précipitation	39

Liste des schémas

Schéma	Page
Schéma II.1 Mécanisme de polymérisation de PVC	14
Schéma II.2 Structure moléculaire de PVC	15
Schéma II.3 Fabrication de PVC	17
Schéma II.4 Formule des diamines	20
Schéma II.5 Réaction de préparation des diamines	20
Schéma II.6 Réaction de préparation de 1,2 diaminopropane	22
Schéma II.7 Réaction réalisé dans le montage à reflux	34

Sommaire

Dédicace

Remerciement

Liste des abréviations

Liste des tableaux

Liste des figure

Sommaire

Introduction générale.....1

CHAPITRE I: Généralité sur les polymères

Introduction.....4

I.1Généralité.....5

I.2.Classification des polymères organiques.....5

- I.2.1 Selon leur origine.....6

- I.2.2 Selon leur domaine d' application6

- I.2.3 Selon leur structure.....6

- I.2.4 Selon leur élasticité ou plasticité.....6

I.3 La structure chimique.....7

I.4 Les principales réactions de modifications sur les polymères.....8

I.4.1 Isomérisation.....8

- I.4.1.1. Isomérisation config rationnelles8

- I.4.1.2. Cyclisation.....8

- I.4.1.3.Isomérisation par réaction d'inter échange.....8

I.4.2. Addition.....8

I.4.3 Substitution8

Chapitre II: Initiation sur le polyvinyle de chlorure

II.1 Généralités.....	10
II.2. Historique.....	10
II.1. Le chlorure de vinyle monomère.....	10
• II.1.1. propriétés physique.....	11
• II.1.2. propriétés chimique.....	11
II.2. Polymérisation de chlorure de vinyle.....	11
II.3. Données technique polyvinyle de chlorure.....	12
II.3.1. Définition.....	12
Formule chimique	12
II.3.3. Les propriétés de pvc	
• II.3.3.1 Physique:	
• II.3.3.2 Chimique:.....	14
• II.3.3.3 Thermique:	14.
II.4. Fabrication de pvc.....	14
• II.4.1. polymérisation en masse:	15
• II.4.2. polymérisation en solution :	15
• II.4.3. polymérisation en émulsion	16
• II.4.4. polymérisation en suspension (en perles)	16
II.5 Les méthodes d'obtention pvc analytique et pvc 4000M:	
II.6. Domaine d'utilisation:.....	17

Chapitre III: Les produits utilisés dans le synthèse

III.1. Généralité sur les diamines	19
III.2. Préparation chimique de diamine	19
III.3. Propriétés des amines	19
• III.3.1 physiques:.....	19
• III.3.2 Propriétés chimiques:	19
III.4.L'utilisation des amines	19
• III.4.1Définition de 1,2 diamine propane:	20
• III.4.2 Préparation de 1,2 diamine propane:.....	20
• III.4.3 Propriétés physico chimiques de 1,2 diamine propane:.....	20
III.5.Définition de tétrahydrofurane:.....	21
• III.5.1.Préparation de THF.....	21
• III.5.2.Utilisation de THF.....	21
• III.5.3.Propriétés physicochimique de THF.....	22
III.6.Ethanol.....	23
• III.6.1.Définition de l'éthanol	23
• III.6.2.Production de l'éthanol.....	23
III.7.bicarbonate de sodium	24
III.7.1.Définition.....	24
III.7.2.Utilisation.....	25
III.8. Hydroxyde de potassium.....	26

• III.8.1.Définition.....	26
• III.8.2.Utilisation.....	27
• III.8.3. les propriétés physicochimique de KOH.....	28
III.9.La pyridine.....	28
• III.9.1.définition.....	28
• III.9.2.Utilisation.....	29
• III.9.3.Les propriétés.....	29
Chapitre IV Technique expérimentale	
IV.1.Les synthèses organiques.....	31
IV.2.La méthode du chauffage à reflux.....	31
IV.3.mode opératoire	33
IV.4 Résultats et discussion.....	38
• IV.4.1Point de fusion.....	38
• IV.4.2Technique de la CCM.....	39
• IV.4.3 Résultat d'analyse UV-visible	40
Conclusion.....	46
Référence bibliographie.....	48

introduction générale

Introduction générale

Les polymères sont les plus présents dans la vie quotidienne, de tout temps l'homme a cherché à les exploiter pour se nourrir, pour produire de l'énergie, pour construire, se déplacer, décorer donc généralement pour améliorer son habitat.

Cependant, on les utilise rarement seuls, mais combinés à d'autres matériaux permettant ainsi d'associer les propriétés de chacun.

L'utilisation couramment des polymères modifier se justifie par les meilleures propriétés spécifiques.[1]

Le polyvinyle de chlorure (PVC) est devenu l'une des principales matières plastiques car leur caractère économique des produits en PVC à l'achat et à l'entretien, et aussi car leurs propriétés mécaniques et physiques peuvent varier selon les besoins.

La modification chimique de PVC en présence de 1,2-diaminopropane est montrée que le PVC avec quelque groupe d'amine offre de nouveaux usages tels que la préparation d'une membrane ionique sélective avec de bonnes caractéristiques, aussi la préparation des électrodes à base de PVC.

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

Dans cette mémoire, on a cité la partie suivante : la première consiste en une synthèse bibliographique qui se compose de trois chapitres pour couvrir l'aspect théorique nécessaire de comprendre les principes fondamentaux sur la chimie des polymères et la chimie organique des amines comme suit :

le chapitre I traite des réactions de modification chimique des polymères

le chapitre II traite de la généralité sur le polyvinyle de chlorure.

le chapitre III représente les principales réactions utilisées dans la chimie organique

la deuxième partie de ce mémoire contient les techniques expérimentales et les résultats, enfin une conclusion générale est donnée.

Chapitre I:

Généralités sur les polymères

Introduction:

La modification chimique permet de préparer des polymères dont le monomère n'existe pas et préparer une large gamme de produit à partir d'un seul polymère.

Elle a été l'objet de nombreuses études, théoriquement toute réaction de la chimie organique peut être appliquée à un polymère; les mécanismes et la cinétique peuvent cependant être très différents dans le cas de la petite molécule et du macromolécule (polymère).

Dans la modification chimique, un polymère est transformé en un autre par réaction intermoléculaire ou par réaction avec lui même ou avec d'autre composés.[2]

I.1 Généralité:

Un polymère est défini comme étant une molécule à très longue chaîne.

Elle est formée par la répétition d'entités chimiques simples appelées monomères reliées par des liaisons. Les polymères sont synthétisés en reliant des molécules de monomère entre elles

Ce sont les réactions de polymérisation, il existe essentiellement deux type de se réaction qui se différencient par leur cinétique réactionnelle:

- ✓ La polymérisation en chaîne appelée aussi polyaddition, dans laquelle les unités monomère sont additionnées une à une à un centre actif, constitué de moins de 30 unités, est d'abord généré avant d'évoluer vers le stade de polymère, cette voie de synthèse représente à elle seule plus 90% de la production mondiale des matières plastique.

La majorité des polymères tels que le polyéthylène, le polypropylène, le polybutadiène, le polychlorure de vinyle...etc.se produit par la polymérisation en chaîne.

- ✓ La polymérisation par étape connue aussi sous le nom de polycondensation, ou cours de la quelle des espèces réactives comportant des groupes fonctionnels réagissent entre elles de manière aléatoire. Elle représente moins de 10% de la production mondiale des matières plastiques, les polycondensats fournissent un ensemble de molécules dotées de propriétés nouvelles et à grande valeur ajoutée.[3]

✓

I.2 Classification des polymères organiques:

I.2.1.Selon leur origine:

On peut la classer en trois catégories:

- ✓ les polymères naturels sont issus des règnes végétal ou animal par exemple(cellulose, amidon, protéine...) .

- ✓ les polymères artificiels sont obtenus par modification des polymères naturels de façon à transformer certaines de leurs propriétés par exemple (esters, cellulose, acétate de cellulose...).
- ✓ Les polymères synthétiques totalement issus du génie de l'homme, sont obtenus par la polymérisation de molécules monomères.[4]

I.2.2. Selon leur domaine d'application:

Il est cependant possible de regrouper les polymères en trois grandes catégories:

- ❖ les polymères de grande diffusion sont devenus d'un emploi quotidien pour tous. Le polyéthylène, le polychlorure de vinyle....
- ❖ Les polymères techniques ont des caractéristiques mécaniques qui leur permettent de se substituer, aux matériaux traditionnels pour les nombreuses applications; les polyamide,.....
- ❖ Les polymères spéciaux(ou polymères de fonction) présentent généralement une propriété spécifique qui induit leur utilisation pour une application particulière. C'est dans cette catégorie que trouvent les polymères conducteurs, photoactifs,etc.

I.2.3. Selon leur structure (dimensionnalité):

En classés en trois catégories

- ❖ polymérisation linéaires, pour lesquels chaque chaîne macromoléculaire est constituée d'un nombre élevé mais fini d'unités monomère.
- ❖ polymérisation bidimensionnelles, dont certains peuvent être produits par la nature(carbone graphite, kératine...), dans le domaine des polymères synthétiques ce sont encore des curiosités de laboratoire. Ils présentent sous la forme de feuillets bidimensionnels .
- ❖ polymérisation tridimensionnelles qui résultent de la polymérisation des monomères dont la valence moyenne est supérieure à deux ou encore de la formation d'un réseau tridimensionnel.[4]

I.2.4. Selon leur élasticité ou plasticité:

- ✚ Les **polymères thermoplastique** forment le groupe le plus important parmi les polymères de synthèse. Ils constituent la macromolécule linéaire ou ramifiées et sont alors respectivement rigides ou plus souples.

La cohésion entre les chaînes moléculaire est assurée par les liaisons secondaires (van der Waals, hydrogène), ils sont sensibles à l'effet de la température et des solvants.

- ✚ Les **polymères thermodurcissables** sont formés par un réseau tridimensionnel, constitué de mailles plus ou moins serrées.

Les macromolécules liées entre elles par des ponts covalents deviennent alors au contraire des thermoplastiques non capables d'être mis en forme par chauffage.

Ces thermodurcissables sont très employés comme matrice dans les matériaux composites structuraux; ils sont utilisés très souvent au-dessous de leur température de transition vitreuse qui est en générale élevée.

- ✚ Les **élastomères** sont des matériaux amorphes, ils sont constitués de macromolécules linéaires avec quelques pontages entre des chaînes.[6]

I.3. La structure chimique :

Les chaînes macromoléculaires résultent de l'assemblage d'unités de répétition.

Cet assemblage est réalisé dans un réacteur à partir de petites molécules, appelées monomères lors de l'opération dite de polymérisation; la réaction de polymérisation peut être de deux types: la polymérisation par étape (polycondensation)

Polymérisation en chaîne (polyaddition). Ces deux types sont caractérisés par des cinétiques différentes.

La structure chimique de l'unité de répétition ou motif est naturellement la caractéristique la plus importante pour définir un polymère. un effet, la structure chimique conditionne les

interactions inter et intramoléculaire, par voie de conséquence les propriétés physicochimiques du matériau, la constante diélectrique, la résistance aux solvants et aux rayonnements etc.) ainsi que les propriétés thermo physiques (température de transition, température de fusion ou de dégradation etc.) en outre la présence de groupes latéraux encombrants jouent un rôle important au niveau de la mobilité des segment de macromolécules. [7]

I.4. principales réactions sur les polymères

I.4.1 Isomérisation

I.4.1.1. Isomérisation configurationnelles :

Elles changent la configuration de la chaîne sans changer sa masse molaire ,qui se fait par action des halogènes, ou de la lumière UVs'explique par l'intervention de radicaux libres.

I.4.1.2. Cyclisation:

Les cyclisations peuvent se produire avec ou sans modification du squelette carboné ,elles sont des réactions de base de la formation des fibre de carboné.

I.4.1.3.Isomérisation par réaction d'inter échange:

Des réactions entre chaînes peuvent amener des échanges de segments polymères.

I.5.2. Addition:

Beaucoup de réactions d'addition sur les polymères sont identiques à celles mise en jeu sur les modèles organique correspondants; elles souvent accompagnée par des réactions secondaire telles que des cyclisations ou des pontages.

On à classer dans ce type quatre cas selon les mécanismes des réactions:

- Additions par mécanisme radicalaire.
- Addition par mécanisme ionique.

- Addition par mécanisme concerté.

I.5.3 Substitution

Chloration

Estérification

Oxydation sélective

Amination [2]

Chapitre II:
Initiation sur
le polyvinyle de chlorure

II.1 Généralités:

Les chlorures de polyvinyle sont des matières thermoplastique dont la fabrication est devenue l'une des plus importantes.[4]

II.2. Historique:

Le polyvinyle de chlorure à été découvert par accident à au moins deux occasions au cour du XIX siècle.

D'abord en 1835 par Henri Victor Regnault et en 1978 par Eugen Baumann.

Dans les deux cas, ce polymère est apparu comme un solide blanc dans des bouteilles de chlorure de vinyle après exposition à la lumière solaire.

Au début du XX siècle, les chimistes russes Ivan Ostraomislensky et Fritz Klatte ont tous deux tenté d'utilisé le pvc dans les produits commerciaux. mais leurs effort ne furent pas couronné de succès à cause des difficultés de transformation du polymère.

En 1962Waldo Semon en collabalation avec la société B.F Goodrich, àdéveloppé une méthode de plastification de pvc en mélangeant avec additifs.

II.1. Le chlorure de vinyle monomère:

Le chlorure de vinyle est utilisé principalement comme monomère dans la fabrication de matière plastique, il sert également de matière première en synthèse organique.

Le chlorure de vinyle monomère, obtenue par fixation de l'acide chlorhydrique sur l'acétylène, ou encore par fixation du chlore sur l'éthylène et déshydrochloration de dichloroéthane symétrique.

II.1.1. propriétés physique:

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

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

Il est soluble dans l'eau, soluble dans de nombreux solvants organiques notamment l'éthanol, les hydrocarbures et les solvants chlorés.

II.1.2. propriétés chimique:

Le MVC polymérise facilement sous l'action des rayons solaires, de la chaleur ou un contact de divers catalyseurs avec un risque d'incendie ou d'explosion.

II.2. Polymérisation de chlorure de vinyle:

Le mécanisme du transfert de chaîne sur monomère du chlorure de vinyle est décrit à la figure suivante:

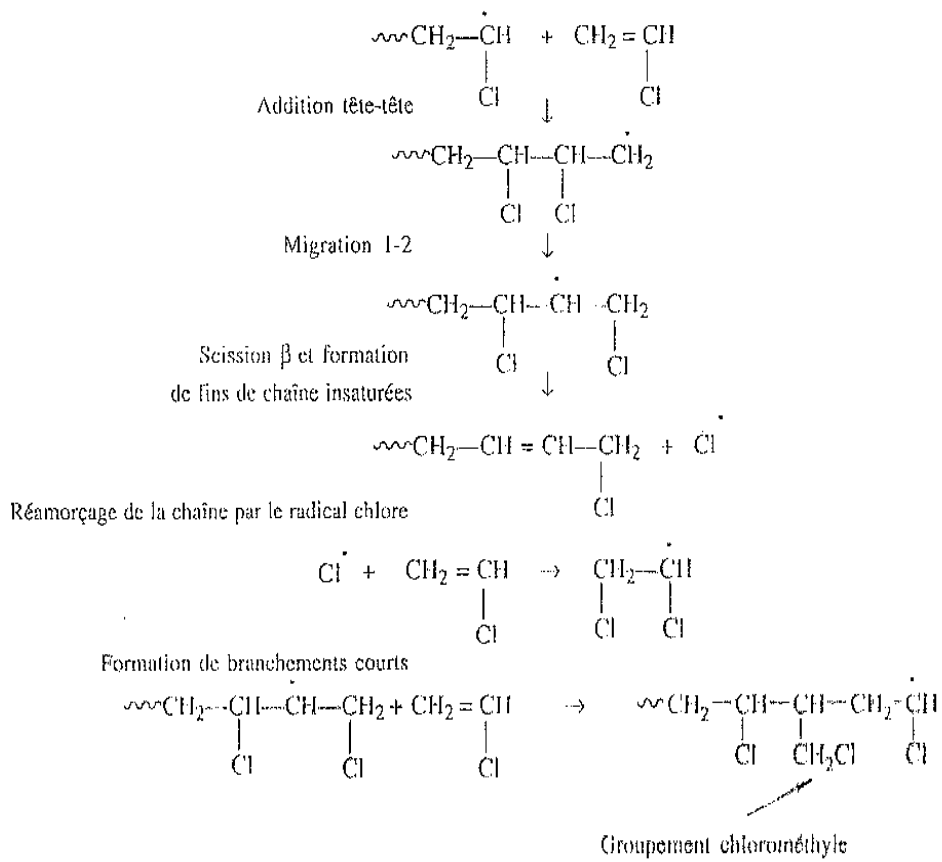


Schéma II-1 Mécanisme de polymérisation de PVC

II.3. Données technique polyvinyle de chlorure

II.3.1. Définition:

Le polyvinyle de chlorure est un polymère correspondant à une famille de polymère vinyliques dont la chaîne principale est constituée par l'enchaînement de deux atomes de carbone issus de l'ouverture d'une double liaison éthylénique (c-c).

Le polychlorure de vinyle dont le symbole internationale PVC, composés de carbone, d'hydrogène et de chlore. (5)

Formule chimique: II.3.2

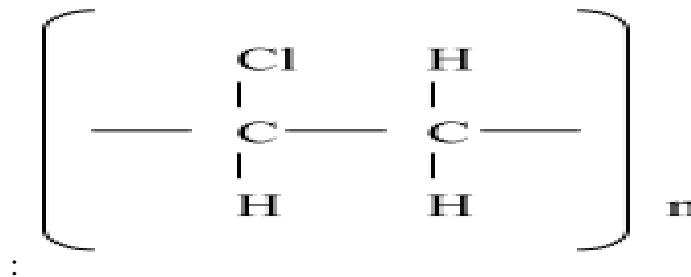


Schéma -II-2- structure moléculaire de polyvinyle de chlorure

Le carbone et l'hydrogène proviennent de pétrole 43%, tandis que le chlore est originaire de sel 57%.

II.3.3. Les propriétés de pvc:

II.3.3.1. Physique:

- Poudre blanche
- Inodore
- Matière thermoplastique
- Densité entre 1,2 à 1.3 g/cm³
- Température de fusion 180C°
- Polymère amorphe de masse moléculaire élevée.

II.3.3.2. Chimique:

- Le PVC constituer de longue chaîne.
- La cohésion des atomes assurée par des liaisons fortes.

II.3.3.3. Thermique:

- Fragile au choc à basse température (-10°C).
- le chauffage provoque la formation de double liaisons.

II.4. Fabrication de PVC:

La polymérisation industrielle peut s'effectuer de différentes techniques.

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

II.4.1. polymérisation en masse:

La réaction chimique est effectuée à partir du monomère pur qui agit comme réactif et comme solvant.

Le monomère est le constituant principal mais il faut éventuellement un initiateur et/ou un catalyseur généralement miscible dans le monomère.

Le polymère formé est soluble dans son monomère et la polymérisation se réalise en milieu homogène, donc il précipite dans le milieu réactionnel, suivant la solubilité du polymère dans son propre monomère.

II.4.2. polymérisation en solution :

Cette polymérisation diffère assez peu de la polymérisation en masse, la différence venant de l'utilisation d'un solvant du monomère et du polymère. Ce solvant peut dissoudre ou non le catalyseur et l'initiateur.

II.4.3. polymérisation en émulsion:

Dans ce type, la polymérisation a lieu dans un système à deux phases dont l'une est dispersée. Il est possible de constituer un tel milieu à l'aide d'un solvant (l'eau) et émulsifiant (savons ou détergents)..

Le monomère mais aussi initiateur, catalyseur....., sont plongés dans ce milieu qui est ensuite en émulsifié c'est -à-dire dispersé par une agitation réduite dans le solvant en fines gouttelettes délimitée par l'émulsifiant.

II.4.4. polymérisation en suspension (en perles):

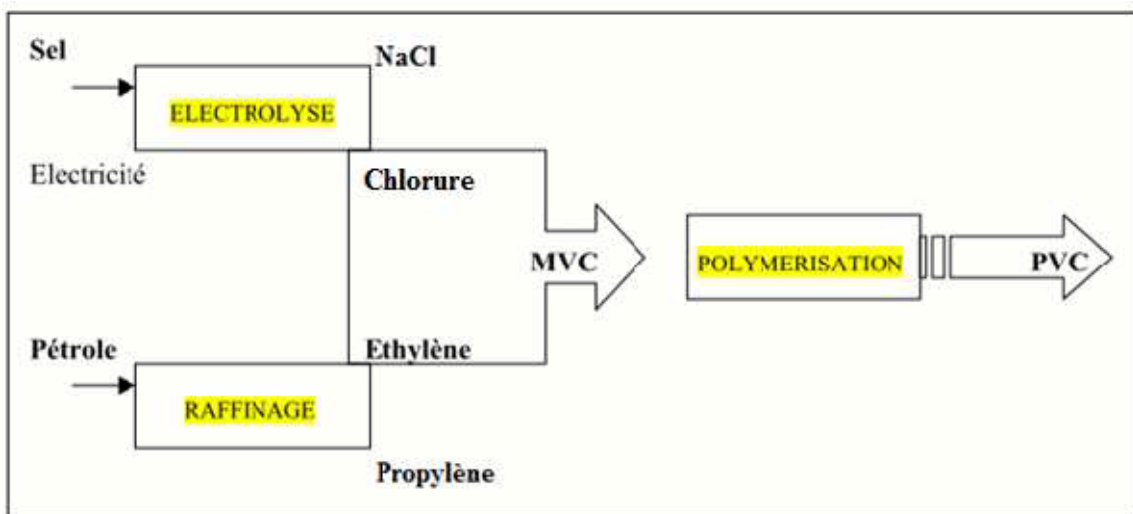
Elle est très utilisée pour les polymérisation radicalaires; le monomère est insoluble et dispersé en gouttelettes par agitation mécanique dans un liquide.

La technique plus utilisée dans le cas de pvc est polymérisation en suspension.

Le pvc est fabriqué à la fois à partir d'éthylène issue du craquage thermique du naphta, coupe issue du raffinage du brut, et de chlore récupéré de l'électrolyse de saumure de sel NaCl comme la figure II-3 présente.

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

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



-Le schéma II-3 de fabrication de pvc analytique et pvc 4000M

II.6. Domaine d'utilisation:

Dans sa forme rigide, il est très utilisé pour:

- ☒ la fabrication de tuyauteries, aisément assemblées au moyen d'un collodion dans le tétrahydrofurane .

Cette application est liée à son faible cout, son inertie chimique et sa très bonne résistance à la température ambiante.

- ☒ L'emballage alimentaire
- ☒ Le bâtiment
- ☒ Les fibres de pvc
- ☒ Le caractère isolant électrique du pvc lui ouvre le marché du petit matériel électrique
- ☒ Bouteilles ,corps creux profilés.
- ☒ Plaque, feuilles, films, disque
- ☒ Objets moulés
- ☒ Mousses et divers fibres

la forme plastifie :

- ☒ Feuilles, films
- ☒ Revêtement de sols calandrés
- ☒ Revêtement de sols enduits
- ☒ Tissus enduits et papier, cable
- ☒ Chaussure, produits moulés plastique divers.-6

Chapitre III:
Les produits utilisés
dans le synthèse

III.1. Généralités:

Les amines sont des molécules renfermant, outre carbone et hydrogène, de l'azote. On peut les considérer comme issues de la substitution de 1,2,3 hydrogène de l'ammoniac par autant de restes hydrogène hydrocarbonés.

Cette substitution progressive de restes organique amène à distinguer des amines primaire, secondaire ou tertiaire.

Les diamines résultent de la présence dans la molécule de deux fonction amine.

La forme générale des diamines:

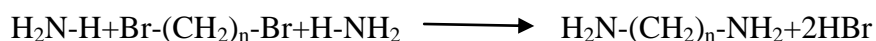


Schéma II-4 Formule chimique générale des diamines

III.2. Préparation:

On peut, en principe, appliquer à des dérivés bi fonctionnels les réactions de préparation des amines simples:

- a) Action des dérivés di halogénés sur l'ammoniac:



- b) Hydrogénation des dinitriles:

Les dinitriles, obtenus eux-mêmes à partir des dérivés di halogénés, constituent des matières premières commodes pour la préparation des diamines.



- c) Dégradation d'Hofmann sur les diamines:

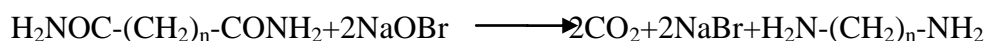


Schéma II-5 réactionnelle de préparation des diamines

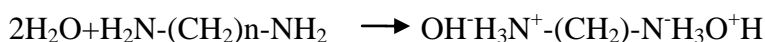
III.3. Propriétés

III.3.1 physiques:

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

III.3.2 Propriétés chimiques:

Elles ont un double caractère basique



III.4. L'utilisation des amines:

a. amines primaire:

Utilisation directe ou sous forme de sels (acétates): lubrifiants, inhibiteurs de corrosion, flottation.

Production d'ethoxylats dans l'industrie textile (lubrification de teinture) et la production des sels d'ammonium.

Production de diamines utilisés comme émulsifiants et additifs d'huile (inhibiteurs de corrosion).

Fabrication de diméthylakylamines intermédiaires dans la production de sels d'ammonium quaternaires (formulation de bactéricides, d'adoucissants textiles).

b. Amines secondaire:

Actuellement la quasi totalité des amines grasses secondaire et tertiaires est utilisée pour produire des chlorure d'ammonium quaternaires employés comme adoucissants dans les lessives domestique et les lessives pour blanchisseries.

III.4.1 Définition de 1,2 diamine propane:

Il est une diamine utilisée comme ligand bidenté dans la chimie de coordination.

En est la plus simple diamine chirale, les molécules existent sous forme de liquide incolore à température ambiante.

III.4.2 Préparation

Industriellement, ce composé est synthétisé par l'ammonolyse de 1,2 dichloropropane:

cette préparation permet l'utilisation de composés organochlorés déchets pour former des amines utiles en utilisant peu coûteux et facilement disponibles ammoniac.

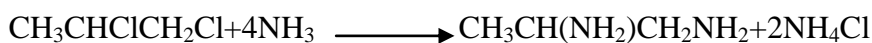
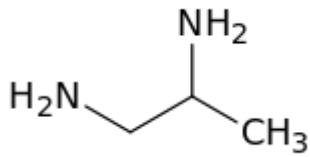


Schéma III-6 réactionnelle de préparation de 1,2diaminopropane

Le mélange de ce composé chiral peut être séparé en énantiomères par conversion en sel ammonium d'acide tartrique diastéréoisomère.

Les diamines peuvent être régénérées par traitement du sel d'ammonium avec de l'hydroxyde de sodium.

III.4.3 Tableau Propriétés physico chimiques de 1,2 diamine propane:

Formule	$C_3H_{10}N_2$
Masse molaire	74,12 g/mol
Apparence	Liquide incolore
Odeur	Poisson ammoniacal
Densité	870 mg/ml
Point de fusion	-37,1C°
Point d'ébullition	119,6C°
	

III.5. Définition de tétrahydrofurane:

Il est un composé organique hétérocyclique, c'est l'une des éthers les plus polaire utilisé en synthèse organique comme solvant de polarité moyenne, il a une température d'ébullition plus grand que la plupart des éthers.

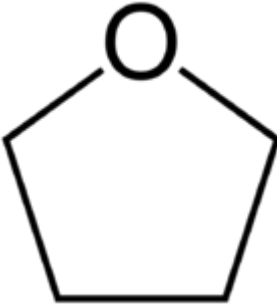
III.5.1. Préparation:

On peut obtenir par déshydratation du butane -1,4-diol. Il est difficile de le conserver sec car il est relativement miscible à l'eau.

III.5.2. Utilisation

THF est utilisée comme solvant ou comme monomère dans le cas de polymériser pour former le polyéther .

III.5.3. Tableau des Propriétés physicochimique de THF:

Nomenclature	THF ou oxolane
Apparence	Liquide incolore
Odeur	Caractéristique
Formule	C_4H_8O
Structure chimique	
Masse molaire	72,10g/mol

III.6.Ethanol

III.6.1.Définition:

L'éthanol est un alcool primaire à deux carbones de formule brute C_2H_6O , c'est un liquide volatil incolore et qui a une odeur.

Les propriétés physicochimiques de l'éthanol proviennent principalement de la présence du groupement hydroxyle et de la courte chaîne carbonée.

L'éthanol peut être utilisé comme solvant dans de nombreuses réactions chimiques lors de la synthèse, donc c'est un solvant polaire protique miscible avec de nombreux solvants organiques comme les solvants chlorés (ex: chloroforme..), les solvants aromatiques (ex: pyridine...).

Du fait de la nature polaire du groupement hydroxyle, l'éthanol peut aussi dissoudre des composés ioniques comme l'hydroxyde de sodium ou de potassium.

III.6.2.Production:

L'éthanol peut être produit industriellement à partir de la pétrochimie par hydratation de l'éthylène et par fermentation de levures (la fermentation est un processus de culture de levure dans des conditions favorables pour produire de l'alcool, à une température d'environ (35 à 40°C)).

Tableau des Propriétés physico chimique de l'éthanol

Propriétés	
Nomenclature	Ethanol ou alcool éthylique
Formule chimique	C_2H_6O
Masse molaire	46g/mol
Température de fusion	$-117C^\circ$
Température d'ébullition	$79C^\circ$
Solubilité	Dans l'eau, miscible complète dans les solvants polaire et apolaire
Apparence	Liquide incolore, d'odeur caractéristique

III.7. Bicarbonate de sodium

III.7.1. Définition:

C'est un composé ionique blanc de l'anion hydrogénocarbonate et du cation sodium, qui se présente sous forme de poudre .

La forme pure est constituée de cristaux blancs.



Figure III-1 : La Forme cristaux blancs de bicarbonate de sodium

III.7.2. Utilisation :

- ❖ Le bicarbonate est utilisé pour l'entretien du linge et de la maison aussi pour l'hygiène, il est agent nettoyant type poudre et pour réduire la dureté de l'eau.
- ❖ Le NaHCO_3 , générateur potentiel de gaz carbonique CO_2 est présente dans les extincteurs d'incendie .

Tableau des propriétés de bicarbonate de sodium:

Nomenclature	Bicarbonate de soude ,carbonate acide de sodium
Formule	NaHCO ₃
Apparence	Solide blanc
Masse molaire	84g/mol
Température de fusion	270C°
Solubilité	INSOLUBLE
STRUCTURE	$\text{Na}^+ \quad \begin{array}{c} \text{O}^- \quad \text{OH} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} \\ \\ \text{O} \end{array}$

III.8. Hydroxyde de potassium:

III.8.1.Définition:

L'hydroxyde de potassium est un corps minéral de formule brute KOH. Ce composé chimique caustique, à la fois corrosif et fortement basique à température et pression ambiante, un solide blanc dur.

Le KOH est obtenu par électrolyse des solutions aqueuse de chlorure de potassium KCl. Cette opération est également du chlore et de l'hydrogène.



Figure III-2 : La Forme cristaux de hydroxyde de potassium

III.8.2.Utilisation:

Le KOH est employé:

- ✓ dans l'industrie des engrais,-
- ✓ dans l'industrie chimique(par exemple pour l'électrolyse alcaline d'eau)
- ✓ dans la fabrication du savon liquide ou autrefois en savonneries traditionnelles,
- ✓ dans l'industrie de l'eau comme adoucisseur.
- ✓ dans les produits lessives (blanchiment-
- ✓ dans les installations pétrolière pour l'enlèvement de soufre et en pharmacie et médecine.

III.8.3. Tableau des propriétés de KOH

Nomenclature	Hydroxyde de potassium, potasse caustique
Solubilité	Dans l'eau
Apparence	Solide blanc, inodore
Masse molaire	56 g/mol
T° fusion	380C°
T° d'ébullition	1324C°

III.9. La pyridine:

III.9.1. définition:

La pyridine de formule C_5H_5N est un composé hétérocyclique simple qui se rapproche du benzène où un groupement CH est remplacé par un atome d'azote.

Elle existe sous la forme d'un liquide avec une odeur désagréable.

III.9.2. Utilisation:

La pyridine est utilisée : en chimie de coordination comme ligand et en chimie organique comme réactif et solvant.

En pharmacie et en l'agrochimie comme précurseur dans la fabrication de médicaments et les arômes alimentaires, les colorants, les désinfectants.

III.9.3. Tableau des propriétés de pyridine:

Formule	C_5H_5N
Masse molaire	89g/mol
T° d'ébullition	115,3°C
Solubilité	Miscible avec la plupart des solvants

Chapitre IV

Technique expérimentale

IV.1. Les synthèses organiques:

Les réactions de polychlorure de vinyle (PVC) avec différentes amines aliphatiques dans différentes type des solvants(Tetra Hydro furane, le THF, diméthylformamide, le DMF....) ont été étudiées. Ces réactions ont conduit à la formation de nouveaux polymères (PVC-L) qui ont été caractérisés par des méthodes spectroscopiques (Infra Rouge, IR et UV-Visible spectrophotométrie). Composite des nouveaux polymères ont été préparés et leur activités optique de la région (200 à 400 nm) ont été étudiés. Les données optiques analysées et interprétées en utilisant la théorie des phonons assistée transition électronique directe.

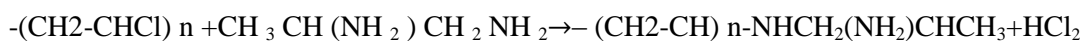


Schéma III-7 Les réactions réalisées dans le montage à reflux

On désigne par synthèse organique ,L'ensemble des méthode de la chimie qui permettent d'accéder des polymère dont la structure moléculaire correspond à celle recherchée par L'expérimentateur .

On peut donc considérer que la domaine correspondant est étroitement lié à la connaissance des réactions de préparation des macromolécules.

La synthèse a permis depuis une trentaine d'années de préparer un nombre considérable de composés macromoléculaire, plus précisément de macro polymère résultant de l'enchainement de petites molécules .

Il peut s'agir de molécules formées de motifs monomère identique (homopolymère) ou de molécules contenant des motifs différents (copolymère).

IV.2. La méthode du chauffage à reflux:

Le chauffage à reflux permet d'accélérer les réactions chimiques lors d'une synthèse. En effet, la vitesse de réaction augmente avec la température. Le montage « à reflux » permet de s'assurer que les espèces chimiques qui doivent réagir ou qui ont été produites ne vont pas être perdues dans l'air en s'évaporant. Il existe deux types de montage à reflux : avec un réfrigérant

à air ou avec un réfrigérant à eau:1-Support,2-Plaque chauffante, 3-Cristallisoir,4- Huile diathermique,5-Ballon à 3 cols,6-Milieu réactionnel, 7-Thermomètre, 8-Bouchon 9- Réfrigérant 10-Barreau Magnétique .

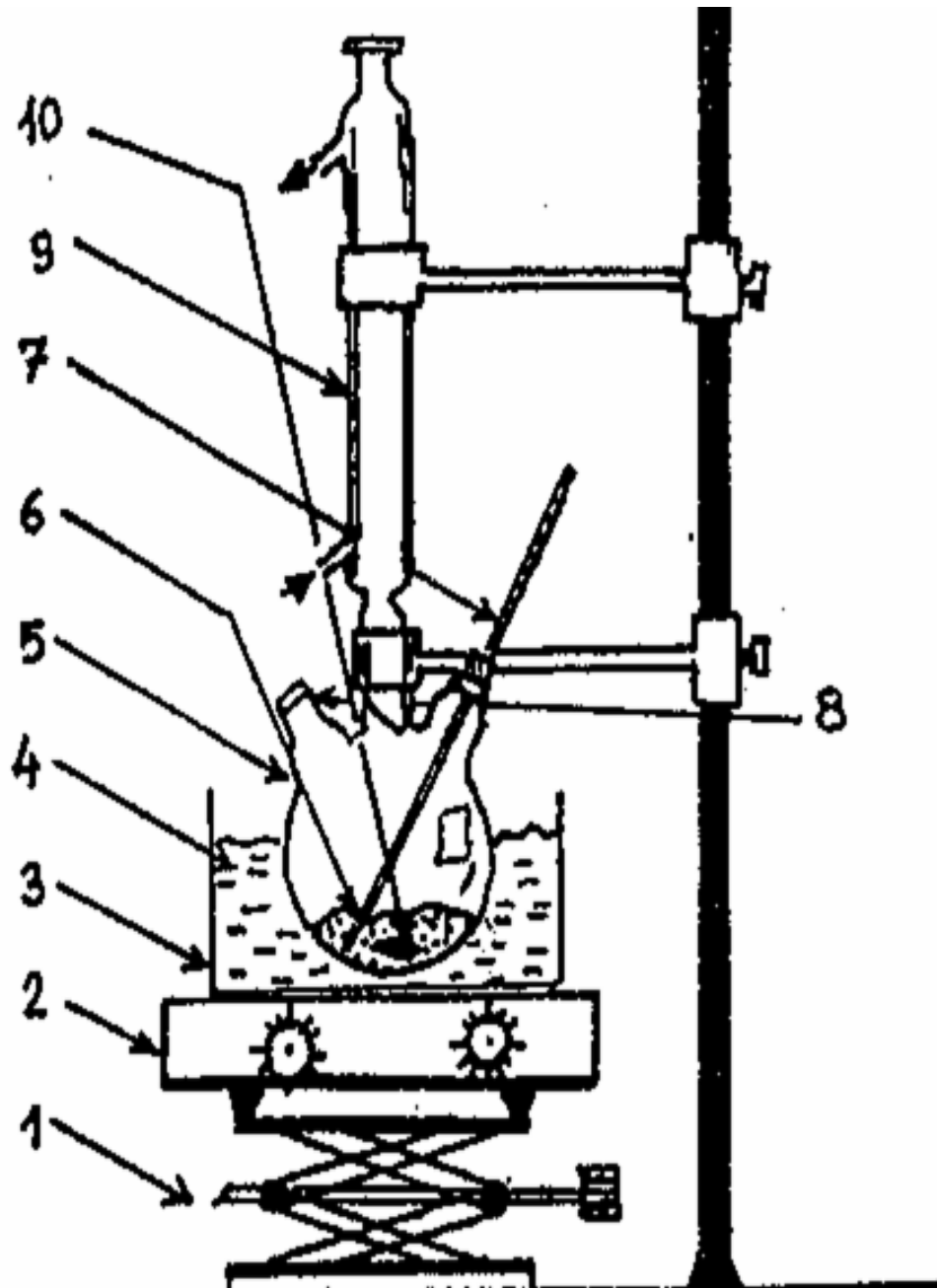


Figure III-3 : schéma technique de montage a reflux

IV.3. Mode opératoire:**1. préparation d'un amine primaire à partir de polychlorure de vinyle****Méthode 1:(réaction sans catalyseur ,phase liquide-liquide)**

Dans un ballon tri colle 250ml;dissoudre dans 4 ml de tétrahydrofurane ,0,1g pvc avec agitation pendant 30 minute .

Peser 0,6g de 1.2 diaminopropane ajouter 4ml THF, verser dans le pvc diluer.

Lisser le mélange chauffer jusqu'a le reflux à 66C° (température d'ébullition de THF) pendant 6h.

2. Récupération de produit de la réaction:

Laisser le produit formé refroidi et verser dans une béccher.

Titrer par l'éthanol pour faire la précipitation de pvc modifier.

3. Observation:

Observer une poudre blanche dans la solution obtenus.

4. filtrer et sécher pour récupérer la produit fini

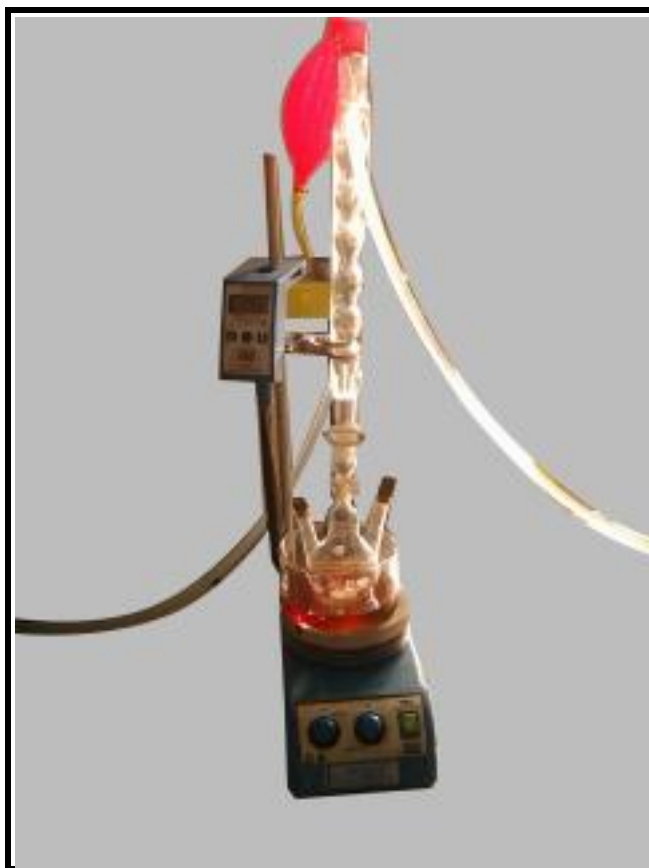


Figure III-4:Montage à reflux expérimentale

méthode 2: (réaction avec catalyseur, bicarbonate de sodium ,phase liquide-liquide)

Modification de pvc à été réalisée selon la méthode adaptée de la littérature. 0.1g de pvc a été placé dans un ballon de 250ml, on dissout dans 5ml de THF ,le 1,2 diaminopropane (0,6g) et de NaHCO_3 (0,67g) a été ajouté à la solution de copolymère .Le mélange a été agité et chauffé pendant 24h à 90C° sous atmosphère d'azote. Le mélange réactionnelle a précipité dans un excès d'éthanol .

Les calcules :

-Ajouter 0,6g 1.2 diaminopropane

Calculer le quantité de catalyseur NaHCO_3 nécessaire pour l'analyse:

$$n=m/M$$

$$n=0,6/74=0.008 \text{ mole}$$

Masse nécessaire de NaHCO_3 :

$$m=0.008*84=0.67\text{g}$$

-Ajouter 0.67g de NaHCO_3

Laisser le mélange chauffer 24h à 60C°

Après le 24h fait la précipitation avec l'éthanol pour récupérer la produit fini.

Observation: Le produit obtenu à une couleur orange .

méthode 3:(réaction avec KOH comme catalyseur, phase liquide -liquide)

- 1) Prendre 0,6g de 1,2 diamine propane dissoudre dans environ 5ml de DMF diméthyltformamide.
- 2) Ajouter 0,432g hydrure de potassium KOH.
- 3) Laisser le mélange agité à température ambiante pendant 6h
Réalisé le mélange dans la même montage.
- 4) Ajouter 0.1g de pvc agité et chauffé à 60C° pendant 6h.

calcul de quantité KOH nécessaire pour accélerer la réaction:

$$n=m/M$$

$$n=0.008 \text{ mole}$$

masse de KOH:

$$m=0.008*54=0,432\text{g}$$

ajouter 0.432gKOH

Observation:après l'ajoute de KOH le mélange prend une couleur mouve foncé.

méthode 4 : (réaction avec catalyseur pyridine, phase liquide-liquide)

1-Dissoudre 0,1g pvc dans 5ml de THF

2-Ajouter 0,6g de 1,2 diaminopropane

3-Ajouter 5goutte de pyridine

4-Agiter et chauffer 6h à 60°C

méthode 5: (réaction utiliser l'eau comme solvant, phase liquide -solide)

Dans le ballon tri colle ,en prend 0,6g de 1,2diaminopropane et 5ml d'eau

et 0,1g de pvc

Agité et chauffer 1h à 60C



Figure III-5 Montage utilisé dans le précipitation

Résultats et discussion:**Point de fusion:**

Le point de fusion 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.

Produit /point de fusion C°	Pvc modifier 4000M	Pvc modifier analytique
Avec le pyridine	162	150
Avec l'eau	172	172
Avec KOH	170	150
Sans catalyseur	176	152
Avec NaHCO ₃	140	159,5

Technique de la CCM:

Dans la gamme de substances disponibles pour former la phase stationnaires en CCM

le gel de silice est celle la plus fréquemment utilisée. On répond uniformément sur la plaque une suspension de l'adsorbant.

les fabricants proposent des couches minces prêtes à l'emploi sous forme de plaques précouvertes ou des feuilles de plastique présente l'avantage de pouvoir être découpés à la taille et suivant la forme voulues.

Les conditions d'utilisé ces couche minces:

-Ne jamais toucher la surface des plaque de CCM en les manipulant pour éviter contamination possible par la transpiration .

-Nettoyer la plaque avant de l'utiliser

La technique de CCM est essentiellement une technique par adsorption (l'adsorption est la fixation plus ou moins énergétique d'un gaz ou d'un liquide ou d'un soluté sur une surface solide adsorbant .

La phase mobile:50% dichlorométhane et 50%éthanol

$$R_f = X/Y$$

X:distance parcourue par le composé depuis l'origine

Y:distance parcourue par le front de solvant depuis l'origine

Produit/R_f	Pvc 4000M	Pvc analytique
Avec le pyridine	0.80	0.80
Avec l'eau	0.57	0.57
Avec KOH	0.76	0.76
Sans catalyseur	0.62	0.62
Avec NaHCO ₃	0.60	0.60

R_f compris entre 0.3 et 0.7

Si R_f inférieure à 0.3 les tache ont tendance être trop rosserie, lorsque R_f supérieure à 0.7 elles sont trop diffusé.

UV-visible :

Résultat d'analyse de pvc 4000m

Produit	λ max (nm)	La bande d'absorption
Avec le pyridine	208	2.43
Avec l'eau	210	2.25
Avec KOH	325	0.20
Sans catalyseur	202.5	2.568
Avec NaHCO ₃	203	2.76

Résultats d'analyse de pvc analytique:

Produit	λ max (nm)	La bande d'absorption
Avec le pyridine	202.5	2.71
Avec l'eau	220.5	2.32
Avec KOH	325	0.20
Sans catalyseur	210	2.58
Avec NaHCO ₃	203	3.43

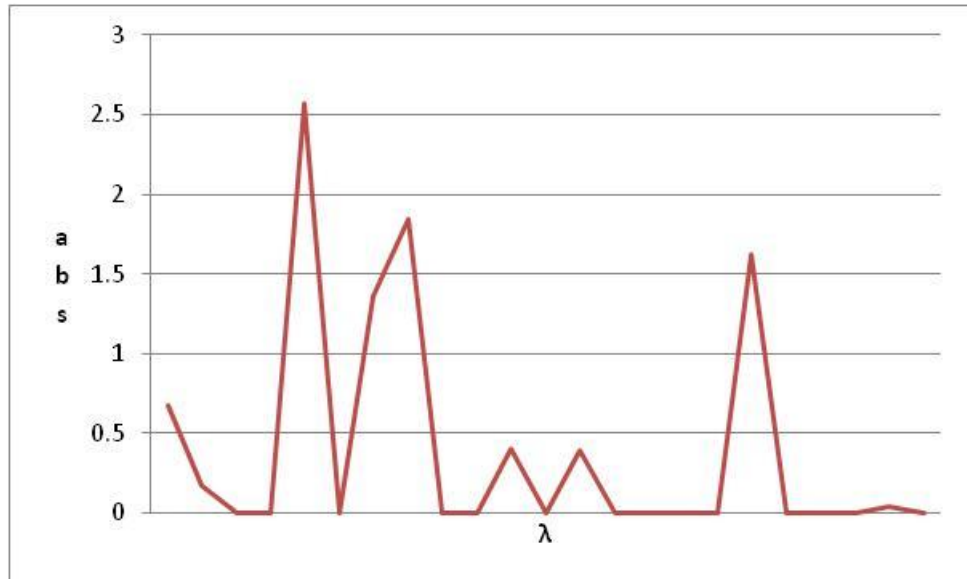


Figure IV- spectre UV-vis de PVC modifier 4000M(sans catalyseur)

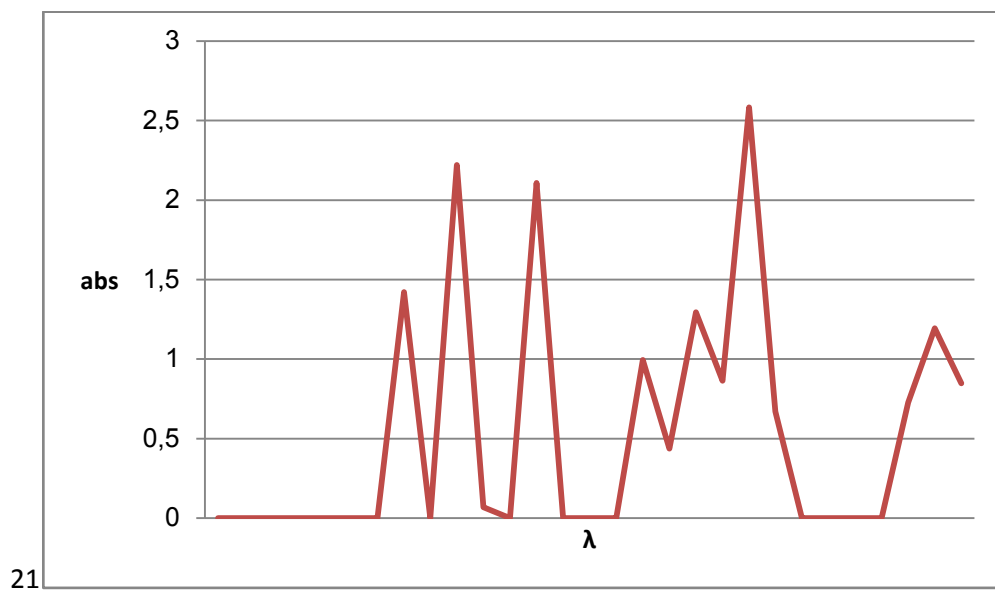


Figure IV- spectre UV-vis de PVC modifier analytique(sans catalyseur)

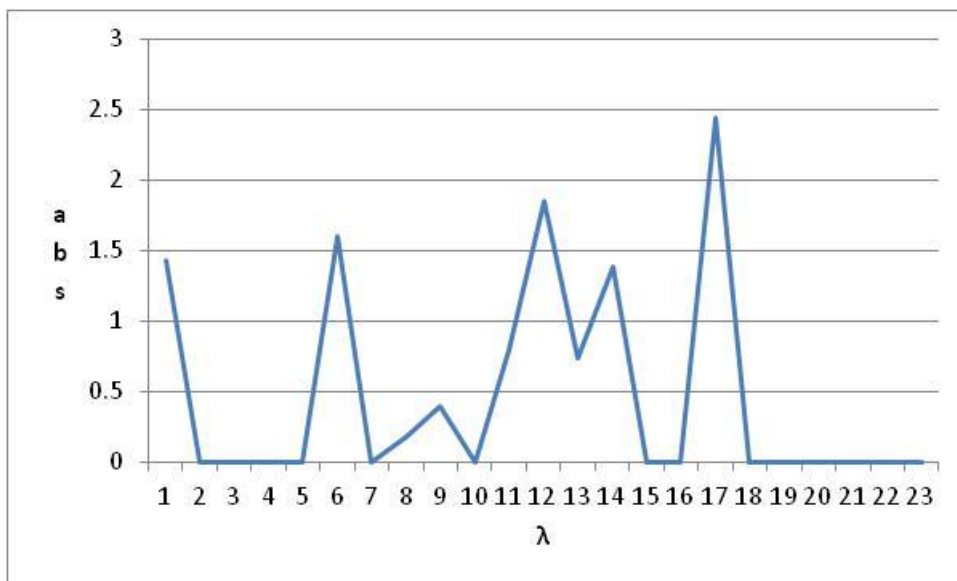


Figure IV-6 spectre UV-vis de PVC modifier 4000M(pyridine)

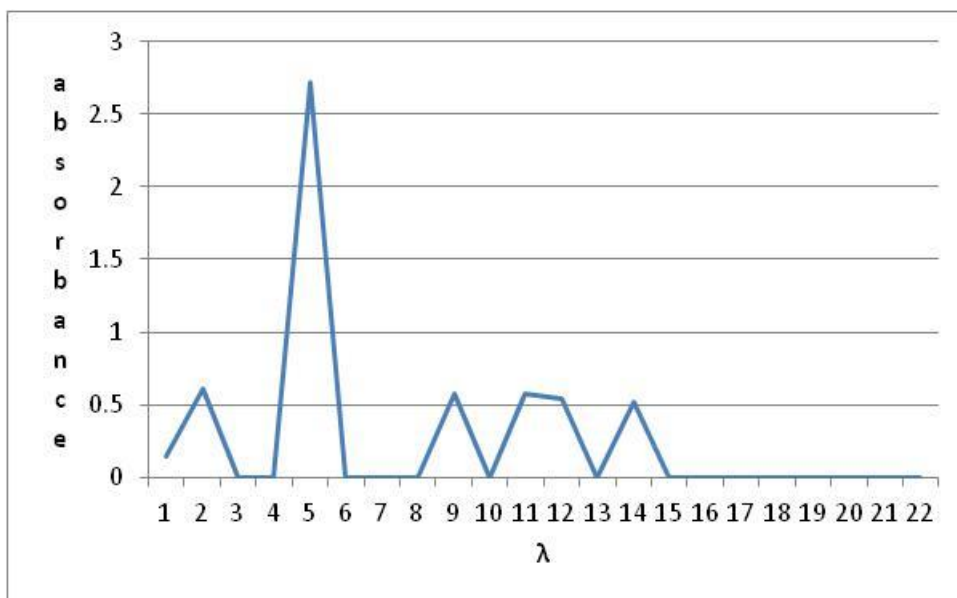


Figure IV- 7 spectre UV-vis de PVC modifier analytique(pyridine)

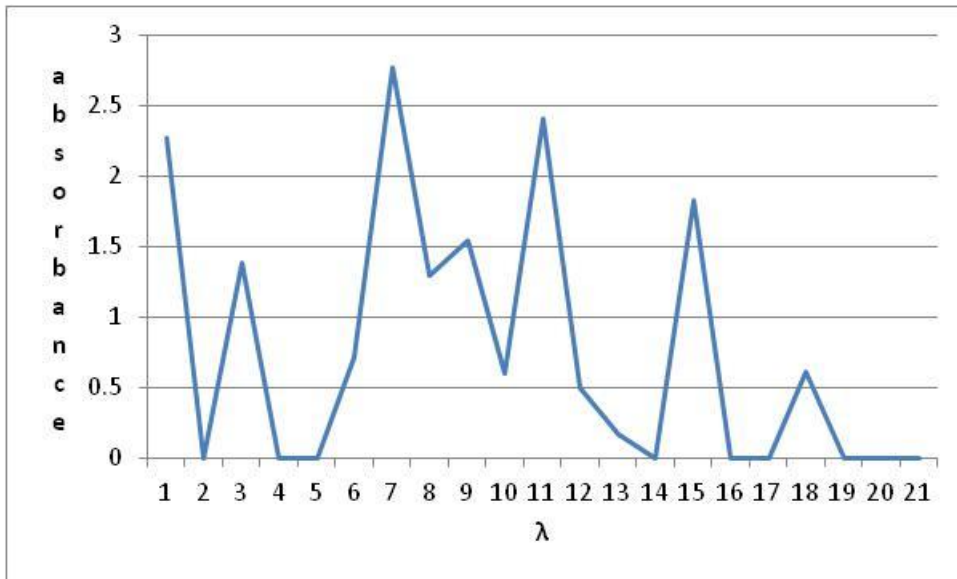


Figure IV-8 spectre UV-vis de PVC modifier 4000M(NaHCO₃)

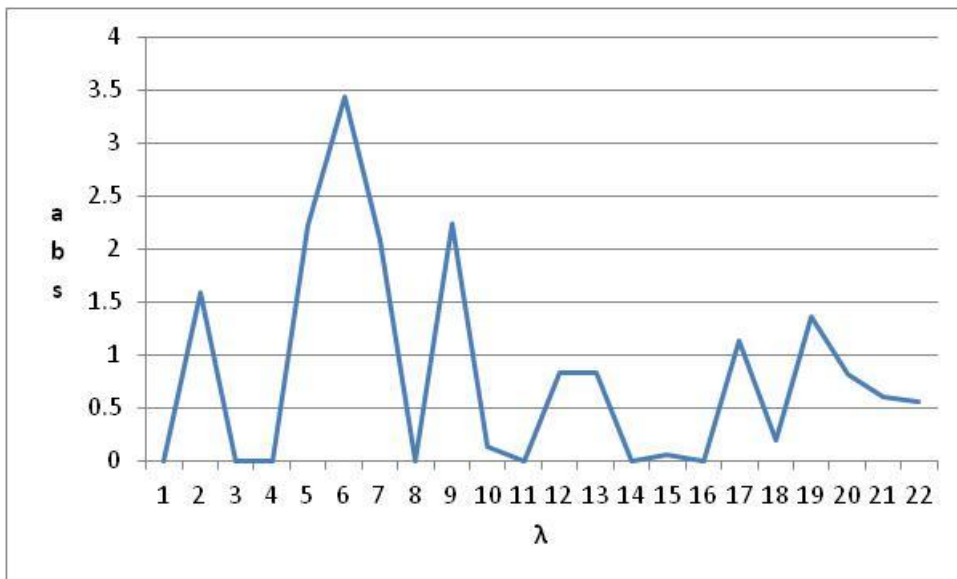


Figure IV-9 spectre UV-vis de PVC modifier analytique((NaHCO₃))

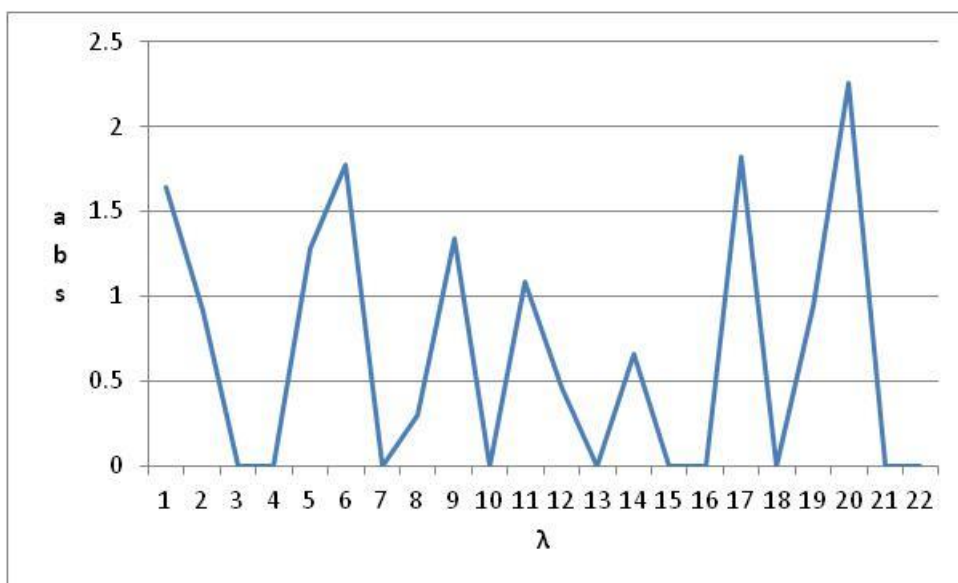


Figure IV- 10 spectre UV-vis de PVC modifier 4000M(eau)

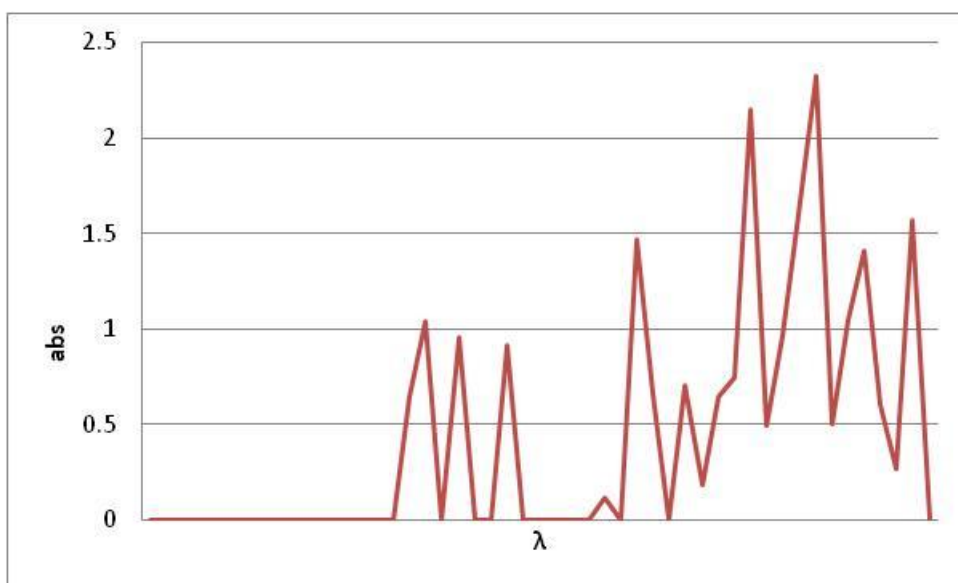


Figure IV- 11 spectre UV-vis de PVC modifier analytique(eau)

Discussion:

A fin d'identifier la composition de la nouvelle matrice de PVC on a effectué une analyse spectroscopique UV-vis de dix échantillons et aussi le PVC blanc (matière première) est analysé pour l'utilisé comme référence.

L'analyse UV-vis montre que la molécule de chlore de PVC substituée par une amine (1,2-diaminopropane) a partir d'absorption remarquable dans les graphes schématisés les résultats de la bande d'absorption en fonction de la longueur d'onde λ qui donne une valeur maximum qui montre une différence entre PVC blanc et PVC modifié d'une part et comparai les PVC modifié 4000M et PVC modifié analytique.

Mais l'analyse UV-vis ne donne pas une bonne précision donc on a besoin des autres méthodes d'analyse pour assurer la modification comme l'IR et RMN.

Conclusion générale

Conclusion générale

Durant cette recherche a été axée sur les différents principe de modification chimique de polymère et plus particulièrement sur la modification de polyvinyle de chlorure en présence de 1,2 diaminopropane par différents protocole (méthode), le but de ce travail cité des cinq méthode de synthèse organique , c'est la comparaison entre l'une et l'autre (couleur, rendement, facilité....) d'une part, d'autre la comparaison entre le pvc 4000M et pvc analytique.

La structure de polyvinyle de chlorure modifier peut être démontrée en utilisant IR et UV vis .

La détection du groupe d' amine sur la chaîne de pvc modifier et la consommation de 1,2diaminopropane par les réactions étudié dans ce mémoire jouent un rôle essentiel pour définir, la naissance d'une nouvelle matrice de pvc .

la comparaison de pvc 4000M et pvc analytique montre pas une grand différence.

la précision pendant la manipulation et la bonne observation c'est obligatoire pour la bonne marche de les réactions.

ce modification permet d'obtenir des amines primaire de bonne qualité pour l'utilisation vaste sortants dans le demain ligand organique utilisant dans la préparation de base de schiff et des composite .

Références

bibliographie

Références bibliographie

[1]:ABDOULAYE Seyni«**propriétés physico chimique et d'usage de matériaux composites à charge dégradable produits par co-broyage**»,Doctorat de toulouse, l'institut national polytechnique de toulouse,2008.

[2]:Jean pierre mercier, Ernest maréchal« **Chimie des polymères, synthèses, réactions, dégradations**», Presses polytechnique et universitaires, Paris 1993,p 353-354

[3]--Michel fantanille, Yves Gnanou« **Chimie et physico-chimie des polymères**» Edition DUNOD, Paris 2003

[4]--G.Champetier-L.Monnerie«**Introduction à la chimie Macromoléculaire**», Edition Masson et cie, Paris. p445

[5]--S.Etienne et L.David«**Introduction à la physique des polymères**», Edition DUNOD,Paris 2012

[6]--Abdelkader Rahmouni ,« **Synthèse de polymères et de copolymères conducteur**»

[7]--Michelle barraqué, robert stern, jean-michelmacé«**(Marché des catalyseurs d'hydrogénation en pétrochimie et biochimies**» Edition technip1,