



Mémoire de fin d'études

PRESENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLOME DE : Master

Filière : Chimie
Option : Chimie des Matériaux

THÈME :
SYNTHÈSE DE PARTICULES POILYMERIQUES
HYDROPHILES BIOCOMPATIBLES, MODIFICATION
CHIMIQUE DU POLY(CHLORURE DE VINYLE)

Préparé par : ZAIBET Omar
AYADI Saadi

Soutenu le :30 /09/2020

Devant le jury :

Président:

Rapporteur: MEKHALIF

M.C.B

Université de Bordj Bou Arreridj

Examineur:

Année Universitaire 2019-2020

Remerciements

Nous remercions **ALLAH**, le seul Miséricordieux, qui nous a pleinement accordé de l'énergie, de la santé et surtout de la volonté et du courage pour pouvoir terminer ce modeste travail.

Nous tenons à remercier sincèrement notre encadreur, Professeur **MEKHALIF** pour avoir accepté de nous encadrer et de nous avoir proposé ce projet de fin d'études. Nous tenons à lui exprimer notre vive reconnaissance pour nous avoir aidés, encouragés et soutenus pour mener à bien ce travail. Nous avons particulièrement apprécié son soutien moral, ses précieux conseils et ses incessants encouragements.

Nous exprimons aussi nos meilleurs sentiments de gratitude à Monsieur **DADECHE**, Vice reteur A à l'Université Bachir El Ibrahimy - Bordj Bou Arreridj, pour son aide, sa patience, sa gentillesse, e temps précieux qu'elle nous a consacré et pour son écoute durant la réalisation et la rédaction de ce mémoire.

Nos remerciements adressent aussi à l'ensemble de l'équipe pédagogique de notre université qui nous a suivis durant le quercus d'étude.

Enfin, nous tenons également à remercier toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à :

Vous les âmes les plus chères de ma vie, mes très chers parents, que dieu vous préserve de tout malheur, qu'ils trouvent ici toute ma gratitude pour leur soutien tout au long de mes études

Mon père Abdallah et Ma mère Merzaka

Mes chères sœurs : Meriem, Majida et Naziha

Mes grands pères et mes Mes grandes mères

Saad, Zouina, Bouzid et Nouara « Rabi yarhamhoum »

Mes oncles et mes tantes

mes nièces et mes neveux

Farah, Lina, Mouloud et Raghad

mes frères le long de mes études : Saadi, Rachid et Athmane

Mes cousins

Mon binôme Saadi et sa famille

Mes camarades le long de mes études et à toute la promotion 2 année master

Chimie des matériaux 2020

Et surtout à toi qui m'as guidé

Omar

Je dédie ce modeste travail à :

♥ *maman Que Dieu ait pitié d'elle.*

♥ *mon père :je vous remercie du fond du coeur Papa, pour votre amour et votre soutien indéfectible.*

♥ *Mes très chers frères et Mes chères soeurs*

♥ *Mon binôme omar et sa famille .*

♥ *Mes amis surtout laid,mohcin,bilal,rabeh,smail,adel,iachi,abd arahim,djalol,atmen,Rachid.*

Saadi

Sommaire

Sommaire

Introduction générale	1
I.1. Historique :	3
I.2. Définition d'un polymère:	3
I.3. Classification des polymères :.....	4
I.3.1 Selon l'origine	4
I.3.2 Selon les propriétés.....	4
I.3.3 Selon leur domaine d'application	5
I.4. Structure moléculaire des polymères [7] :	5
I.5. Synthèse des polymères :	6
I.5.1. La polymérisation par étapes :.....	7
I.5.2. La polymérisation en chaîne :	7
I.6. Techniques de polymérisation :	8
I.6.1. La polymérisation en suspension :	9
I.6.2. La polymérisation en emulsion :	9
I.6.3. La polymérisation en masse :	9
I.7. Les avantages et les inconvénients :	10
CHAPITRE II : Modifications chimiques des polymères : Principales réactions sur les polymères	12
II.1. Isomérisations.....	12
II.2. les différentes techniques de greffages :	13
II.2.1. Réaction de "couplage" à la surface du polymère :	13
II.2.2. Méthodes de greffage :	14
II.2.2.1. amorçage Chimique :	14
II.2.2.2. amorçage par plasma :	15
II.2.2.3. Amorçage par Irradiation :	17
II.3. Modification du pvc par greffage chimique :	18
CHAPITRE III : le polychlorure de vinyle	21
III.1. Définition	21
III.2. Elaboration et Polymérisation du PVC	21
III.3. Préparation du polychlorure de vinyle :	22
III.3.1 Réactions de polymérisation :	22
III.3.2 Molécule de PVC :	22
III.4. Propriété de polychlorure de vinyle :	24

III.4.1. Propriétés physico-chimiques :.....	24
III.4.2. Propriétés électriques :	25
III.4.3. Propriétés thermiques :.....	26
III.4.4. Toxicité de PVC :.....	26
III.4.4.1.La toxicité de monomères :	27
III.4.4.1.la toxicité des additifs :.....	27
III.5. Application et utilisation du PVC :.....	29
III.6. Dégradation et Stabilisation du PVC :.....	29
CHAPITRE IV : les méthodes physique d'analyses	32
IV.1.la chromatographie.....	32
IV.2. La spectroscopie	32
IV. 2.1. Spectroscopie Ultra violette (UV-visible)	33
IV. 2.2. La spectroscopie infrarouge (I.R)	35
IV.3. Point de fusion.....	36
Conclusion Gènèral.....	39
Résumé.....	42
Liste des Références.....	44

Liste des figures

Figure01 : Polymère à molécule linéaire.....	5
Figure02 :Homopolymère ramifiée (a) et copolymère ramifiée(b)	6
Figure03 : Polymère réticulé.....	6
Figure04 : Exemple de polymérisation (polyéthylène)	7
Figure05 :Schéma réactionnel de la décomposition du PBO.....	15
Figure06 : Présentation schématique de l'interaction plasma-polymère.....	16
Figure07 : La formule chimique de pvc.....	21
Figure08 : Polymérisation de PVC.....	21
Figure 09 : Variation de la résistivité transversaledu PVC plastifié en fonction de la température après 1000 h de vieillissement à 100°C.....	25
Figure 10 : Variation du facteur de pertes diélectriques en fonction du temps de vieillissement à des températures différentes.....	26
Figure11 : Appareillage d' ultraviolettevisible	34
Figure12 : Appareillage d'infrarouge	35

Liste des abréviations

°c : Degré Celsius.

g : Gramme.

cm : Centimètre.

Å : Angstrom

J : Joule.

s : Seconde.

v : Volt.

UV-Vis : Spectroscopie d'absorption ultra violette-visible.

I.R : Spectroscopie infrarouge.

RX : Les rayons X.

ADN : Acide désoxyribonucléique.

ARN : Acide ribonucléique.

PVC : poly chlorure de vinyle.

CFC : Chlorofluorocarbure.

PVC : poly chlorure de vinyle.

PS : polystyrène.

PE : polyéthylène.

DEHP : di-éthylehexyle phtalate.

CVM : chlorure vinyle monomère.

Pb : plomb.

Zn : zinc.

Cd : cadmium.

*Introduction
gènèrale*

Introduction générale

Les polymères constituent, aujourd'hui, l'un des secteurs les plus importants de l'industrie chimique et les matériaux qui en sont issus envahissent, de plus en plus, notre vie quotidienne.

Le polychlorure de vinyle (PVC), qui fera l'objet de cette étude, joue un rôle prépondérant dans l'industrie des matières plastiques. En 2000, la production mondiale de ce polymère représentait plus de 20 millions de tonnes par an, alors qu'elle n'était que de trois millions de tonnes en 1965, ce qui correspond à environ un cinquième de la production totale de matières plastiques .

Toute mise en oeuvre du PVC nécessite l'incorporation d'additifs : stabilisants thermiques, plastifiants, lubrifiants, charges et pigments, Dans cette étude, l'accent est mis sur les stabilisants thermiques et les plastifiants. Ces derniers sont incorporés au polymère dans le but de faciliter la mise en oeuvre, de modifier les propriétés de la résine et de développer de nouvelles propriétés absentes dans le cas de la résine elle-même.

La liste des plastifiants du PVC, connus à ce jour, est importante. Les plus utilisés sont actuellement les esters issus de la chimie du pétrole, comme les adipates, les phosphates, et plus particulièrement les phtalates, tels que le di-éthylhexylephtalate (DEHP ou DOP) .

En ce qui concerne les stabilisants thermiques, ce sont des produits qui assurent une protection contre la dégradation provoquée par la chaleur. Les stabilisants à base de plomb ont été les plus largement utilisés jusqu'à présent. La plupart des composés à base de plomb, y compris ceux qui sont utilisés dans le PVC, sont classés comme toxiques pour la reproduction, nocifs, dangereux pour l'environnement . Aussi de nouvelles orientations dans le monde consistent à rechercher et à développer des stabilisants de remplacement pour les systèmes à base de plomb. C'est dans ce cadre que s'inscrit le présent travail dont l'objectif est la préservation de l'environnement. De nouvelles formulations à base de PVC sont réalisées et étudiées. Elles visent la substitution de deux additifs très utilisés jusqu'à présent. Il s'agit des plastifiants phtalates, de plus en plus critiqués à cause de leurs effets toxiques potentiels, et des stabilisants à base de plomb. Les produits de substitution envisagés sont un plastifiant de la famille des adipates ou di-isononyle adipates (DINA) et l'huile de tournesol époxydée (HTE) comme stabilisant thermique

CHAPITRE I :
Généralité sur les
polymères

CHAPITRE I : Généralité sur les polymères

I.1. Historique :

Bien que l'homme ait depuis longtemps utilisé des polymères naturels, comme les fibres textiles par exemple, il faut attendre 1830 pour que la science s'y intéresse. Au départ, on a transformé chimiquement des polymères naturels pour générer des polymères artificiels. La vulcanisation du caoutchouc en 1844 par Goodyear et la production de nitrocellulose pour remplacer la soie en sont les deux grands exemples.

Le terme polymère est utilisé en 1866 par Berthelot. Il résulte qu'on distingue trois grandes familles : les thermoplastiques, les thermodurcissables et les élastomères qui sont des polymères présentant des propriétés élastiques, obtenues après réticulation. Ils supportent de très grandes déformations avant rupture et sont déformables de manière réversible. Une étape importante est franchie avec la production de polymères synthétiques, comme la bakélite en 1910.

Même si la notion de macromolécule est présagée au début du XIXe siècle, de nombreux chercheurs ne voient là que des agrégats ou micelles. Cette notion n'apparaît que tardivement dans l'histoire de la chimie, dans les années 1920, avec les travaux d'Hermann Staudinger. Il est le premier à proposer la notion de polymère comme connue aujourd'hui, il a ainsi ouvert la voie à la science et à la technologie des polymères. Il a obtenu le prix Nobel en 1953 pour ses travaux [1].

Le développement industriel consécutif de la science macromoléculaire a été accélérée ensuite par la seconde guerre mondiale. Les Etats-Unis a été privé lors de leur entrée en guerre approvisionnement en caoutchouc naturel en provenance d'Asie du Sud-est. Ils sont alors lancé un immense programme de recherche visant à trouver des substituts de synthèse [2].

I.2. Définition d'un polymère:

Le mot « polymère » vient du grec « poly » signifiant plusieurs et « meros » parties ou unités .En effet, un matériau macromoléculaire ou polymère est constitué de longue chaîne les unités de répétition sont toutes les mêmes (homopolymère) ou des nature différente (copolymère).La cohésion des atomes sur une même chaîne est assurée par une liaison chimique forte, tandis que les liaisons interchaîne sont plus faibles. La présence de liaisons faibles et fortes apporte aux matériaux polymères des propriétés physicochimiques particulières [3].

I.3. Classification des polymères :

Les polymères peuvent être classés selon divers critères qui ne s'excluent pas les uns des autres. On peut classer les polymères en trois groupes :

I.3.1 Selon l'origine

□ Les polymères naturels

On est entouré de polymères naturels, tel que la cellulose, le caoutchouc et les résines.

□ Les polymères artificiels

Dérivés des polymères naturels nitrate et acétate de cellulose, ébonite.

□ Les polymères synthétiques

Produits dans des réactions de polymérisation en chaîne ou de polycondensation.

I.3.2 Selon les propriétés

Une des propriétés mises en cause est l'influence d'une élévation de température. Une autre est le comportement élastique. Il résulte qu'on distingue trois grandes familles : les thermoplastiques, les thermodurcissables et les élastomères.

□ Les polymères thermoplastiques

Ils sont aussi appelés thermoplastes, ils sont constitués de chaînes plus ou moins linéaires liées entre elles par des forces de Van Der Waal, sont malléables et fusibles à la température élevée. Les plus courants sont les polyéthylènes, le plexiglas, les textiles de type nylon chauffés, ces plastiques fondent, se vaporisent et brûlent. [4]

□ Les polymères thermodurcissables

Ils se solidifient à température élevée et gardent leur forme lorsque celle-ci décroît. Les plus utilisés sont les polyuréthanes, les résines phénoliques. Exposés à la chaleur, ces plastiques ne fondent pas ; ils se décomposent en dégageant des produits volatiles accompagnés de résidus carbonisés. [4]

□ Les élastomères

Ils comprennent, le caoutchouc naturel, le caoutchouc synthétique et le caoutchouc de silicones. Tous doivent subir dans leur préparation une vulcanisation qui pour but de diminuer leur plasticité et d'augmenter leur élasticité. Les caoutchoucs synthétiques sont en général plus résistants au vieillissement et plus imperméables aux gaz et à la vapeur d'eau. Ils résistent mieux aux solvants et leur composition est constante. [5]

I.3.3 Selon leur domaine d'application

□ Les polymères de grande diffusion

Dont la production annuelle s'évalue en millions de tonnes, sont devenus d'un emploi quotidien. Le polyéthylène, le polystyrène, le polychlorure de vinyle et quelques autres sont à classer dans cette catégorie ; ils présentent une importance économique considérable. [6]

□ Les polymères techniques

Ont des caractéristiques mécaniques qui leur permettent de substituer, de plus en plus aux matériaux traditionnels (métaux, céramique...) dans de nombreuses applications ; les polyamides, les polyacétals ... font partie de cette famille ; [6]

I.4. Structure moléculaire des polymères [7] :

Les procédés modernes utilisés pour la synthèse des polymères permettent de leur conférer des structures variées.

□ Polymères à molécules linéaires

Les macromolécules sont formées de joint bout à bout en chaîne simple (figure 01). comme exemple de tel polymère ; nous pouvons citer : le polyéthylène (PE), le polychlorure de vinyle (PVC), le polystyrène (PS)...

Les molécules linéaires peuvent être flexibles et souples ; elles sont souvent enchevêtrées et forment des nœuds physiques de réticulation qui peuvent disparaître soit par élévation de la température soit sous contrainte mécanique.

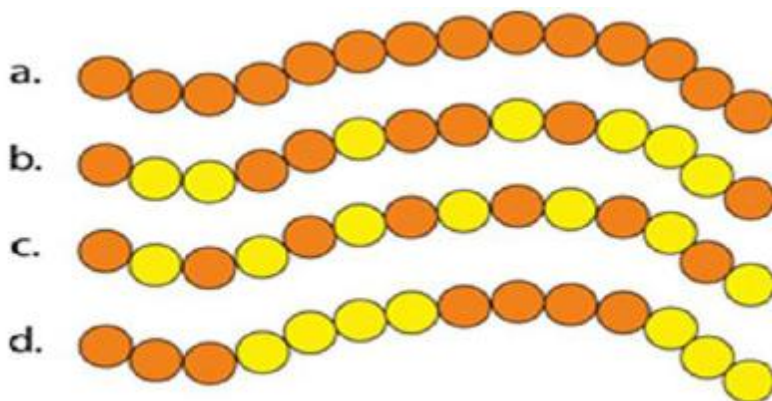


Figure 01 : Polymère à molécule linéaire

□ Polymère à molécule ramifiées

Ils se caractérisent par la présence de branches latérales, c'est-à-dire d'autres petites molécules identiques branchées latéralement sur le squelette de la chaîne principale, ce sont les ramifications

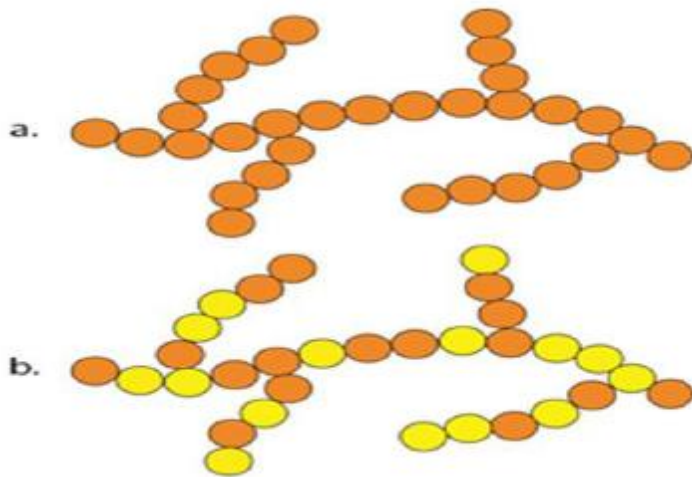


Figure02: Homopolymère ramifiée (a) et copolymère ramifiée(b)

□ Polymère à molécule réticulés

On peut construire un réseau tridimensionnel de macromolécules en les reliant chimiquement entre elles. Le point de jonction entre deux chaînes est appelé le noeud de réticulation (noeud chimique) ; ces polymères sont dit réticulés, ce sont en générale Les élastomères et les thermodurcissables.

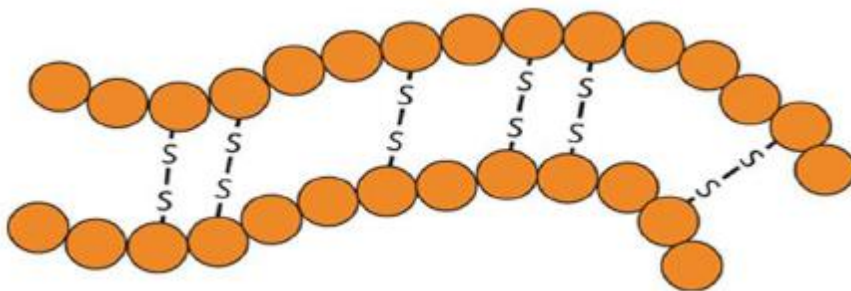


Figure03: Polymère réticulé

I.5. Synthèse des polymères :

La réaction chimique, ou le procédé, permettant la synthèse de polymères à partir de molécules réactives qui peuvent être des monomères est dite polymérisation.

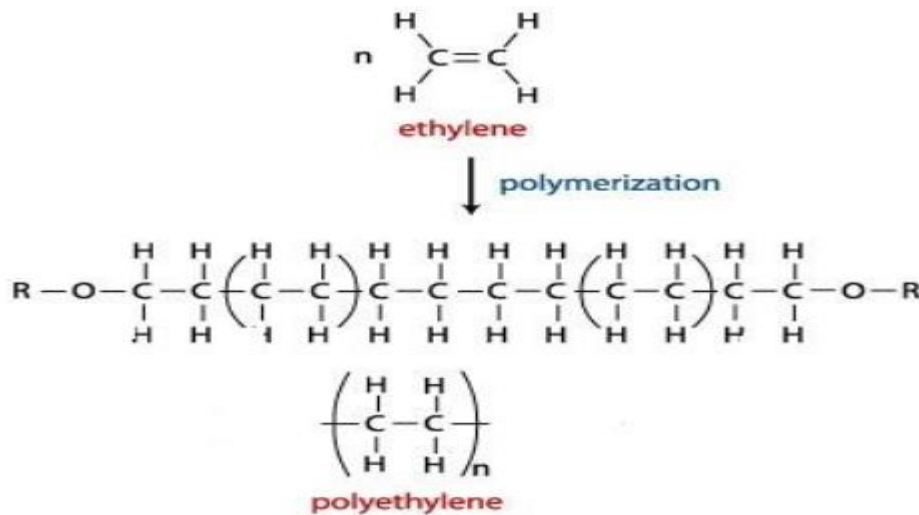


Figure04: Exemple de polymérisation (polyéthylène)

On distingue deux types de réaction chimiques qui permettant la polymérisation :

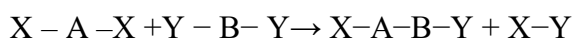
I.5.1. La polymérisation par étapes :

La polymérisation par étapes pour laquelle la formation de macromolécule résulte de réaction par étapes, entre les formations chimique réactives portée par les molécules monomère ou polymère. Chaque molécule peut croître par réaction avec n'importe quelle autre molécule (monomère, dimère ...)

La formation de macromolécule résulte de réaction successive entre deux formation chimique (X, Y) portées par des molécules comportant au moins deux fonction chimique. Les réactions se produisent par des simples chauffages ou en présence de catalyseur ; elle s'arrêtant lorsque l'un des réactif ou lorsque l'un des réactifs initiaux est consommé par la réaction chimique. [8]

Les réactions qui éliminent à chaque étape des petites molécules comme H₂O un alcool ou HCL..., sont appelées réaction de polycondensation.

Les réactions ou les monomères réagissent sans élimination de molécules, sont appelées réactions de polyaddition.



monomère + monomère → dimère bifonctionnel

(n) mère + (m) mère → (n+m) mère (polymère)

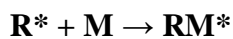
I.5.2. La polymérisation en chaîne :

La polymérisation radicalaire suit un mécanisme de réaction en chaîne. L'espace active est

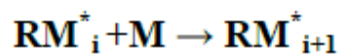
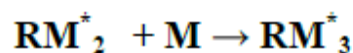
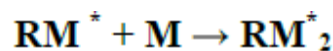
CHAPITRE I : Généralité sur les polymères

un radical libre, elle s'applique à un grand nombre de monomère. Cette polymérisation comporte trois étapes essentielles : [9]

□ **L'amorçage (ou initiation)** : Décomposition de l'amorceur : la décomposition d'une molécule conduit à des radicaux R^* . Cette réaction est lente et se produit tout au long de la polymérisation. Les amorceurs comportent une liaison faible susceptible de rompre sous l'action de la chaleur d'un rayonnement par dissociation homolytique. Il existe deux grande familles d'amorceurs : peroxydes souvent symétriques et produisant alors deux radicaux identiques par dissociation ; addition du radical (R^*) sur le monomère M : cette réaction conduit à la formation du centre actif RM^* . [9]

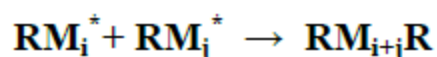


□ **La propagation** : La propagation est la séquence des réactions d'addition du monomère M sur un centre actif RM^* , conduisant ainsi à la croissance de la chaîne macromoléculaire.



La formule générale :

□ **La terminaison**: les réactions de terminaisons sont celles qui conduisent à la destruction des centres actifs et à la fin des réactions de la croissance des chaînes



I.6. Techniques de polymérisation :

La polymérisation du chlorure de vinyle monomère conduit à la formation de la molécule de PVC. Le processus peut être réalisé de plusieurs façons et permet d'obtenir des résines particulières. Ce procédé, aujourd'hui, est pratiqué selon quatre méthodes [10] :

- Polymérisation en suspension
- Polymérisation en émulsion
- Polymérisation en masse

I.6.1. La polymérisation en suspension :

Le chlorure de vinyle est polarisé dans de grands réacteurs discontinus à grande échelle (autoclaves), en présence d'eau et des initiateurs qui sont solubles dans le monomère et colloïde protecteur pour stabiliser la suspension. Les gouttelettes de monomères peuvent s'agglomérer au cours de cette polymérisation. La réaction peut être, chimiquement, arrêtée lorsque le taux de conversion souhaité est atteint par ajout d'un composé phénolique particulier. Les gouttelettes en suspension de monomère liquide sont progressivement converties en PVC solide. Le chlorure de vinyle qui n'a pas été transformé est récupéré et réutilisé, après séchage et tamisage. Le PVC est stocké et emballé sous forme de poudre blanche inerte [11].

I.6.2. La polymérisation en émulsion :

Ce procédé est réalisé dans un autoclave lorsque le monomère est polymérisé en présence d'eau, d'un initiateur soluble dans l'eau (persulfate, peroxydes d'hydrogène, etc..) et un émulsifiant (des agents tensio-actifs anioniques). A la fin de l'étape de polymérisation, l'autoclave contient une dispersion stable de particules fines de PVC dans l'eau. A partir de cette émulsion laiteuse, le PVC est séparé de l'eau par évaporation dans un équipement de séchage par pulvérisation. Un procédé de broyage suit pour modifier la taille de l'agrégat avant leur classification finale (entre 10 à 100) [11].

I.6.3. La polymérisation en masse :

Ce procédé consiste à polymériser le monomère en absence totale d'eau et d'agent dispersant. La réaction s'effectue en deux étapes [11] :

- La polymérisation : une agitation vigoureuse est nécessaire pour obtenir la distribution de la taille de la particule souhaitée, le monomère et l'initiateur de polymérisation sont appliqués et produisent une conversion d'environ 10% au moment où les particules formées sont dispersées dans la masse du monomère.
- Dans la deuxième étape (polymérisation), ce matériau est agité lentement et le monomère additionnel et l'initiateur sont ajoutés. La polymérisation se poursuit à une conversion d'environ 20% au cours de laquelle la totalité du monomère liquide est absorbée dans la structure poreuse des grains ne laissant que la poudre sèche.
- La polymérisation continue à 70% - 90% de conversion et le monomère n'ayant pas réagi est récupéré et tamisé.

I.7. Les avantages et les inconvénients :

Avantages :

- Les vitesses de réaction sont élevées
- Bonne maîtrise de la température de réaction
- Le degré de polymérisation est grand, masses moléculaires élevées
- On obtient des chaînes isolées et une émulsion stable de fines particules qui peuvent être utilisées en l'état ou coagulées.

Inconvénient :

- . Le polymère peut être difficile à séparer du tensioactif

CHAPITRE II :
Modifications
chimiques des
polymères :
Principales
réactions sur les
polymères

CHAPITRE II : Modifications chimiques des polymères : Principales réactions sur les polymères

II.1. Isomérisations

L'isomérie cis-trans d'un polymère est l'isomérie cis-trans que peuvent avoir les homopolymères présentant des doubles liaisons dans leur motif de répétition. Les polyisoprènes, les polyacétylènes et les polybutadiènes sont des exemples de polymères pouvant présenter ce type d'isomérie.

Par exemple, la polymérisation du buta-1,3-diène donne du poly(1,2-butadiène) (de type « vinylique ») et/ou l'un des deux isomères géométriques du poly(1,4-butadiène). Ces deux isomères sont appelés poly(1,4-butadiène) cis et trans. Dans le cas du cis, le premier et le quatrième carbone se trouvent du même côté de la double liaison centrale et, dans le cas du trans, sur les côtés opposés de la double liaison centrale.

Préparation

Certains polymères présentant une isomérie cis et/ou trans existent dans la nature. C'est le cas du caoutchouc naturel qui est l'isomère cis du 1,4-polyisoprène et de la gutta-percha qui est l'isomère trans¹.

D'autres polymères peuvent être préparés par différentes méthodes de polymérisation. Les conditions de polymérisation influencent fortement le ratio cis-trans dans un polymère.

Dans le cas du polyacétylène, lorsque la polymérisation est effectuée au-dessous de -78 °C, la forme cis prédomine, tandis qu'au-dessus de +150 °C, la forme trans est favorisée. A température ambiante, la polymérisation donne un rapport de 60:40 cis:trans².

Dans le cas du polybutadiène, le type de catalyseur influence ce ratio³ :

CHAPITRE II : Modifications chimiques des polymères : Principales réactions sur les polymères

	cis (%)	trans (%)	vinyle (%)
Néodyme	98	1	1
Cobalt	96	2	2
Nickel	96	3	1
Titane	93	3	4
Lithium	10 à 30	20 à 60	10 à 70

II.2. les différentes techniques de greffages :

Il existe principalement deux méthodes pour produire des surfaces greffées :

1- Une réaction directe de couplage à la surface des polymères entre fonctions chimiques antagonistes.

2- Greffage du monomère à la surface du polymère support par une polymérisation amorcée par des centres actifs créés à la surface du support.

II.2.1. Réaction de "couplage" à la surface du polymère :

Cette réaction nécessite la présence de groupements réactifs à la surface du polymère support capables de réagir (de se combiner) avec d'autres groupements réactifs appartenant à l'entité à greffer. La littérature est riche de ces réactions de synthèse :

Bergbreiter [12] a révisé plusieurs méthodes analytiques associées à la modification chimique de surface des polymères.

Kramer [13] a proposé des expressions des cinétiques de greffage des groupements fonctionnels terminaux du polymère avec une interface réactive en assumant que l'énergie libre de la réaction est négative.

Kishida et al. [14] ont réussi à introduire des chaînes de poly (éthylène glycol) (PEG) à la surface de la cellulose par une réaction d'estérification. Cette modification s'effectue en deux étapes :

- Introduction de groupements carboxyliques terminaux sur le PEG par estérification des hydroxyles terminaux par l'anhydride succinique.
- Couplage des molécules de PEG ainsi modifiées sur la cellulose par estérification de ses groupements hydroxyles.

CHAPITRE II : Modifications chimiques des polymères : Principales réactions sur les polymères

Cette dernière réaction s'effectue dans le toluène et en présence du carbodiimide.

Tezuka et al. [15] ont couplé des copolymères blocs à la surface du poly (alcool vinylique) (PVA) et du polyuréthane (PU).

Clark et al. [16] ont converti les groupements carboxyles terminaux du polystyrène en des groupements silane triéthoxy terminaux par une réaction de couplage

II.2.2.Méthodes de greffage :

Plusieurs méthodes ont été proposées, La multitude de ces études met en évidence l'intérêt du greffage chimique dans la modification de surface des polymères pour leur conférer de nouvelles propriétés intéressantes et permanentes. Ces méthodes se basent sur le principe du greffage radicalaire dont le mécanisme de la réaction est constitué de trois étapes : l'amorçage, la propagation et la terminaison. Les méthodes d'amorçage citées dépendent à la fois du type de monomère et du support à greffer.

Les techniques les plus fréquemment utilisées pour amorcer la surface des polymères peuvent être classées en trois grandes catégories :

- 1) amorçage chimique
- 2) amorçage par plasma
- 3) amorçage par irradiation

II.2.2.1.amorçage Chimique :

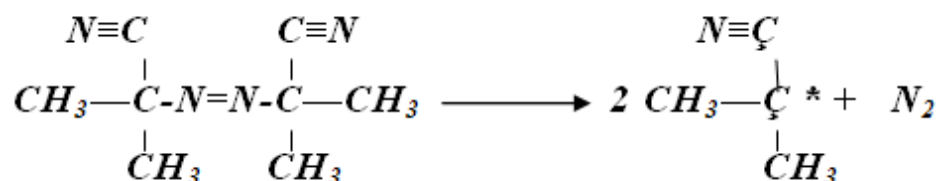
L'amorçage chimique produit des sites actifs qui serviront à former des liaisons covalentes entre le polymère tronc (PVC) et le greffon. Nous présenterons dans ce qui suit les différentes techniques d'amorçage chimique.

a. L'azobisisobutyronitrile (AIBN)

Il est l'un des amorceurs les plus utilisés pour l'amorçage de la polymérisation des monomères vinyliques. Bendak & Hebeish [17] ont utilisé l'AIBN pour amorcer la réaction de greffage du méthacrylate de méthyle sur la laine. Ils ont déduit que l'effet combiné de l'ion cérium et de l'AIBN favorise un bon rendement de greffage des monomères vinyliques sur la laine.

L'AIBN a été utilisé également par des chercheurs égyptiens pour greffer des monomères vinyliques sur le Nylon 6,6 [18], ils ont étudié l'influence de la température, du milieu, réactionnel, du temps et de la concentration du monomère sur le rendement du greffage. Le mécanisme de décomposition de l'AIBN est illustré par le schéma réactionnel suivant:

CHAPITRE II : Modifications chimiques des polymères : Principales réactions sur les polymères



b. Les Peroxyde de benzoyle (POB)

Le peroxyde de benzoyle a été utilisé pour greffer plusieurs monomères tels que le méthacrylate de méthyle, l'acrylate de méthyle, l'acide acrylique, le styrène sur les fibres de polyamide [19].

Il a été utilisé également pour greffer quelques monomères sur les fibres de poly (éthylène téréphtalate) tels que le méthacrylate d'hydroxyéthyle, la 2-méthyle-5-vinylpyridine (2M5VP), l'acide méthacrylique, le perfluorooctyl-2 éthanol acrylique ainsi qu'un mélange de perfluorooctyl-2éthanol acrylique et de stéaryle méthacrylate afin d'incorporer des monomères fluorés à la surface du polyester, dans le but d'améliorer l'hydrophobie et la résistance aux salissures de cette fibre [20].

Le schéma réactionnel de la décomposition du peroxyde de benzoyle se présente comme suit:

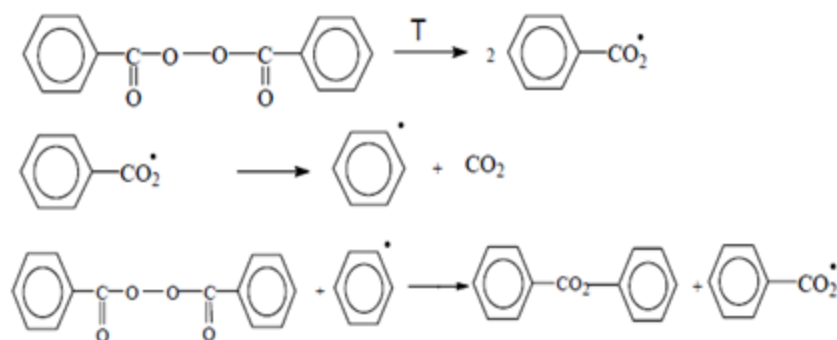


Figure05 :Schéma réactionnel de la décomposition du PBO.

II.2.2.2.amorçage par plasma :

On désigne par plasma un milieu gazeux hors équilibre mettant en œuvre des espèces chargées (ions, électrons) et non chargées (molécules dissociées, particules excitées très réactives, radicaux...), ainsi que des radiations UV [21]. Les gaz sont des isolants électriques

CHAPITRE II : Modifications chimiques des polymères : Principales réactions sur les polymères

dans leurs états naturels, en effet ils ne contiennent pas de particules libres chargées mais seulement des molécules neutres. Néanmoins si ces gaz sont soumis à des champs électriques très intenses, ils deviennent conducteurs. Il se produit alors une décharge dans le gaz qui est due à l'apparition d'électrons et d'ions libres. Il apparaît un gaz ionisé qui contient des ions positifs et des électrons en quantité égale ainsi que des molécules neutres.

Il existe plusieurs sources d'énergie qui produisent des milieux plasmagènes : champ micro-ondes, induction radiofréquence, arc électrique, décharge couronne....

Un équipement peu coûteux peut être utilisé pour produire une large gamme de plasma et multiplier par conséquent, les applications industrielles.

D'un point de vue théorique, le seul inconvénient, est que la composition chimique finale de la surface traitée n'est pas bien définie. Ce qui fait du traitement plasma un procédé difficilement reproductible.

Dans un milieu plasmagène, la surface d'un polymère subit donc un bombardement d'électrons, d'ions, de radicaux libres et de radiations UV (Figure). Celui-ci entraîne un départ de produits volatils du substrat vers le plasma.

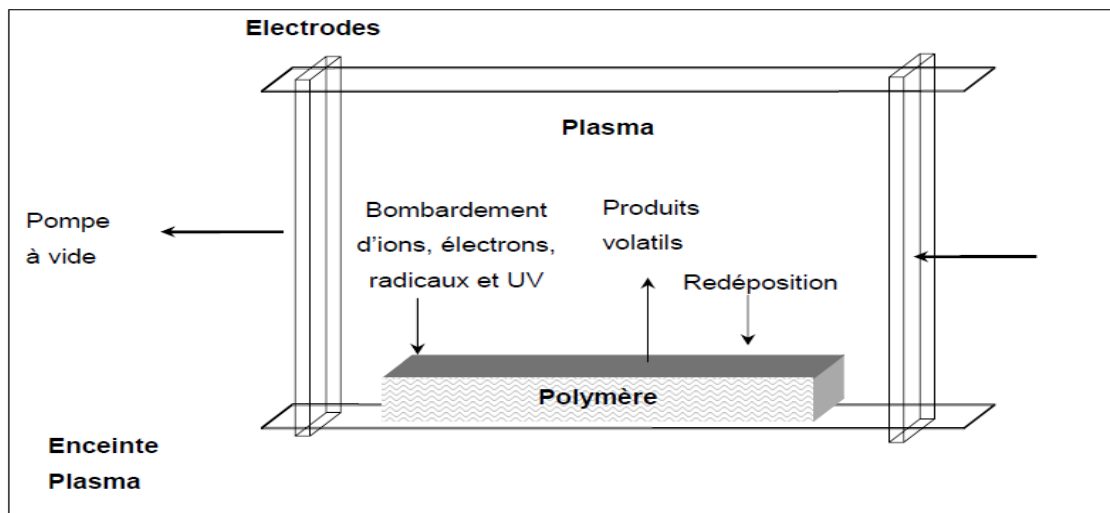


Figure06 : Présentation schématique de l'interaction plasma-polymère

La technique de plasma trouve son application dans la modification de l'état de surface et le greffage des polymères. Le poly (éthylène téréphtalate) a été traité dans un milieu plasma suivi d'un greffage d'acide acrylique. La mouillabilité et les propriétés d'adhésion du PET ont

CHAPITRE II : Modifications chimiques des polymères : Principales réactions sur les polymères

été améliorées. Cette même technique a été utilisée sur le Nylon 6 pour greffer le 2-hydroxyéthyl méthacrylate [22].

Le greffage de l'acrylamide a été effectué sur la surface des fibres d'aramide (kevlar) après un traitement de plasma d'argon à froid et une exposition à l'air.

La surface du polyuréthane a été traitée également par un plasma d'argon froid afin de greffer à sa surface du poly (éthylène glycol) méthacrylate [23].

L'amorçage par le plasma a été utilisé lors des travaux de **Inagaki** [24] pour modifier la surface du poly (p-phenylène téréphtalamide) {PPTA : polyamide aromatique) et y greffer du glycidyl méthacrylate (GMÀ), dont l'objectif est d'améliorer l'adhésion entre les fibres de PPTA et une résine époxy.

La stabilité dimensionnelle des étoffes en laine a été améliorée par un traitement de la surface par un plasma d'oxygène suivi d'un greffage de polymères siliconés lors des travaux de **Kim & Kang** [25].

II.2.2.3. Amorçage par Irradiation :

C'est l'une des méthodes les plus importantes pour greffer une large gamme de monomères vinyliques sur une variété de polymères naturels et synthétiques.

En effet, avec cette méthode, des centres radicalaires peuvent être créés sur les chaînes macromoléculaires lorsqu'elles sont irradiées par la lumière ultraviolette (UV), ou des rayonnements ionisants, comme les rayons γ et les rayons x. Les molécules et les ions excités, induisent des radicaux libres capables d'amorcer une réaction de greffage.

Les sources qui sont habituellement utilisées pour l'amorçage par irradiation sont:

- irradiation par des rayonnements γ .
- irradiation par des rayonnements UV.

L'amorçage par irradiation se base sur deux techniques différentes :

- La pré-irradiation

Des macro-radicaux sont créés par irradiation sous vide. Le greffage s'effectue ensuite sur polymère pré - irradié en présence d'air.

- L'irradiation simultanée ou mutuelle

CHAPITRE II : Modifications chimiques des polymères : Principales réactions sur les polymères

Le greffage s'effectue directement par irradiation simultanée du monomère et du substrat. La littérature à ce sujet est très riche.

En effet, la surface du polyester a été irradié par des rayonnements γ dans plusieurs travaux au cours desquels a été effectué le greffage du styrène, de l'acide acrylique de l'acide méthacrylique, de l'acrylonitrile et de l'acétate de vinyle. Pour chaque cas le taux de greffage est déterminé et une investigation des différents paramètres qui influencent le rendement de la réaction de greffage a été effectuée. L'amorçage des fibres de Nylon 6 par des rayonnements γ a été effectué également pour greffer plusieurs monomères, à titre d'exemple, le styrène, l'acide méthacrylique et le méthacrylate de méthyle, l'acide acrylique, l'acrylonitrile [26].

La surface du polyéthylène à haut module a été également modifiée par irradiation γ afin d'y greffer de l'acide acrylique. L'objectif de cette modification est d'améliorer l'adhésion en modifiant l'état de surface de ce polymère. L'effet du greffage sur l'adhésion fibre/matrice a été étudié selon la longueur des chaînes greffées, et leurs interactions avec la matrice, la solubilité, la mobilité des chaînes greffées, et la topographie de la surface par la technique de la microscopie électronique à balayage. De même l'hydrophilie du polyéthylène a été améliorée par un amorçage par rayonnement γ suivi d'un greffage de l'acrylamide à la surface de ce polymère.

L'amorçage par des rayonnements ultraviolets (UV) a été mentionné également dans de nombreuses études [27].

II.3. Modification du pvc par greffage chimique :

Le Poly (chlorure de vinyle) (PVC) trouve une vaste application dans le domaine médical .Sacs pour le stockage de sang et ses composants, tuyaux pour la circulation extracorporelle et par voie intraveineuse et l'intubation endotrachéale cathéters sont quelques-uns des dispositifs médicaux de PVC. Le PVC n'est pas un polymère compatible avec sang en soi et peu contribuer à de nombreux effets néfastes en cas d'utilisation en contact avec les tissus ou le sang. [28].

Plusieurs tentatives visant à améliorer la biocompatibilité des PVC ont été rapportés dans la littérature. Cette modification de surface de polymères comprend entre autres la fixation de l'héparine , l'immobilisation de l'albumine , un examen de PVC suivie par complexation à l'héparine , le greffage sur surface de PVC des polymères hydrophiles et de modification plasma .

CHAPITRE II : Modifications chimiques des polymères : Principales réactions sur les polymères

Dans une étude récente, il a été démontré que la réaction de greffe du poly (éthylène glycol) (PEG) sur surface de PVC par le célèbre Williamson, en profitant de la nature labile d'atomes de chlore sur le PVC permet de générer un de protéines et de repousser la surface des plaquettes [29].

Bien que la modification de surface soit la clé à la modification des propriétés de surface du polymère, sans changer ses caractéristiques physiques et propriétés mécaniques, la méthode à ses inconvénients en ce que la modification est effectués sur le produit fini. Cella est souvent indésirable et la modification du polymère avant traitement serait plus avantageuse si l'on souhaite que les propriétés de surface soient conservées dans mesure du possible dans le produit fini.

C'est notamment le cas lorsque les dispositifs sont jetables après une seule utilisation. La plupart des dispositifs à base de PVC utilisés pour des applications médicales sont dans cette catégorie.

L'introduction de structures chimiques complexes sur la chaîne polymère avant traitement est recouru dans de nombreux cas, de permettre de produire l'objet final avec les caractéristique physiques, chimiques et propriétés biologiques voulues .Ce travail a été entreprit afin d'examiner si la modification chimique de la résine de PVC en utilisant les monomères MMA et 2-HEA peut donner lieu à plus de compatible de la surface avec le sang. Ce travail fait état d'une procédure de greffe chimique du MMA et 2-HEA sur PVC et examine le comportement thermique du polymère greffe la résine et les propriétés de surface des films polymères préparés par coulée de solution [30].

CHAPITRE III:
*le polychlorure de
vinyle*

CHAPITRE III : le polychlorure de vinyle

III.1. Définition

Le chlorure de vinyle est un composé chimique de synthèse qu'on utilise essentiellement pour fabriquer le plastique (Anonyme, 2000)

Le PVC est composé de chlore (57% en poids) et d'éthylène, hydrocarbure composé de carbone et d'hydrogène (43%) issu du pétrole. Le chlore est obtenu par électrolyse du sel (chlorure de sodium ; Na Cl).

La forme chimique de pvc est représentée sur la figure 7.

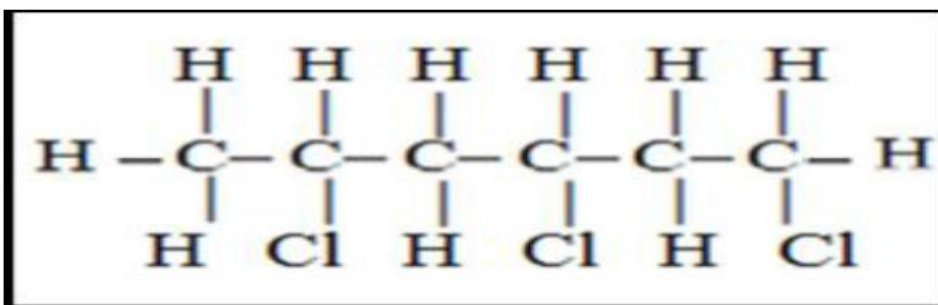


Figure07: La formule chimique de pvc [31].

Le PVC est une résine thermoplastique synthétisée par polymérisation du chlorure de vinyle monomère (figure2). C'est une poudre inerte, inodore, et inflammable [32] .

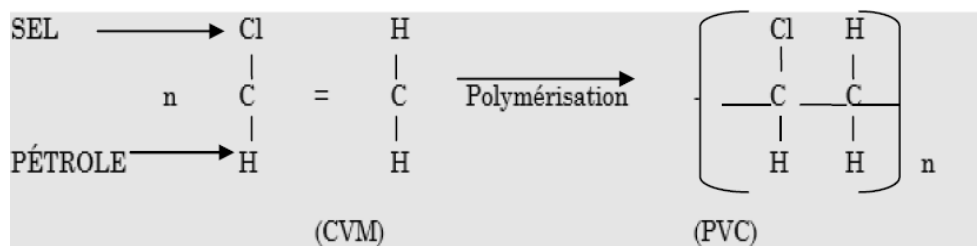
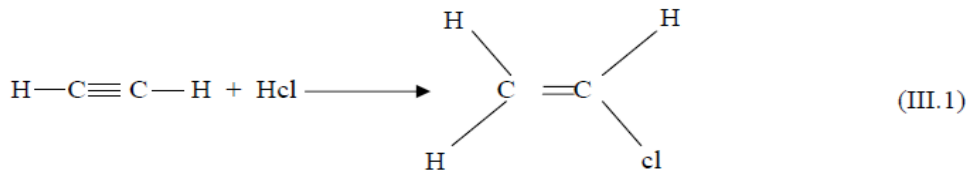


Figure08: Polymérisation de PVC

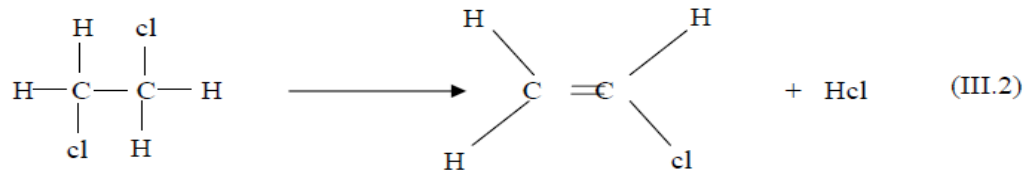
III.2. Elaboration et Polymérisation du PVC

Le chlorure de vinyle monomère (CVM) est préparé suivant deux procédés principaux :

- a) Addition du gaz chlorhydrique à l'acétylène [33] :



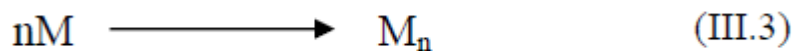
b) Séparation de l'acide chlorhydrique du dichloréthane :



III.3. Préparation du polychlorure de vinyle :

III.3.1 Réactions de polymérisation :

Le processus de polymérisation consiste à souder bout à bout en une longue chaîne un grand nombre de molécules identiques du produit de base (plusieurs milliers). Cet assemblage forme des molécules géantes ou macromolécules constituant un nouveau produit (polymère) avec des propriétés particulières. Cette polymérisation se produit sous l'effet d'une température et d'une pression élevée ainsi que sous l'influence d'un catalyseur éventuel [34]. Le processus peut être exprimé par :



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

III.3.2 Molécule de PVC :

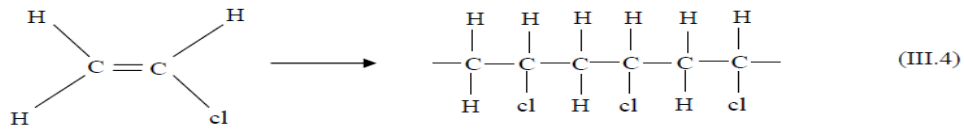
La polymérisation du chlorure de vinyle conduit à la formation de la molécule de PVC. Cette polymérisation peut être conduite de différentes façons et permet d'obtenir des résines particulières. La polymérisation dépend [34]:

- du procédé d'obtention : polymérisation en suspension, en masse ou en émulsion,
- de la longueur de la chaîne c'est-à-dire le nombre n de motifs monomères qui figurent dans cette dernière.
- de l'insertion dans la chaîne de motifs monomères autres que le chlorure de vinyle

CHAPITRE III: le polychlorure de vinyle

pour modifier certaines caractéristiques.

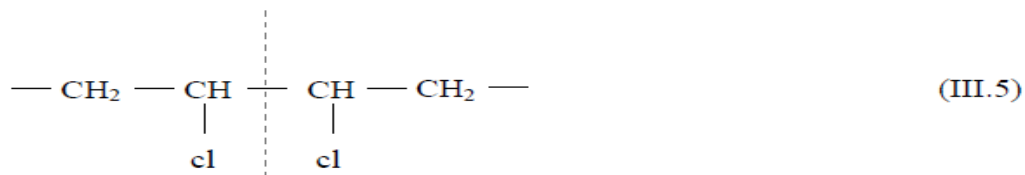
La polymérisation peut être décrite approximativement à l'aide de la formule suivante [33] :



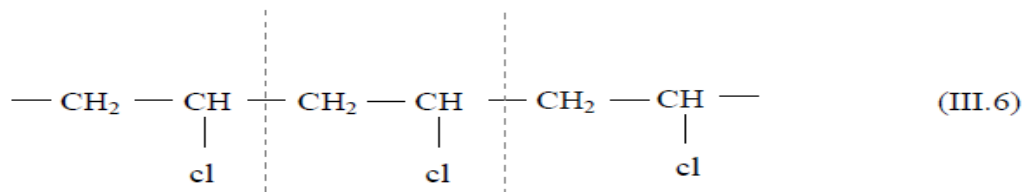
(X = 3)

Cette polymérisation peut se faire par plusieurs enchaînements [35] :

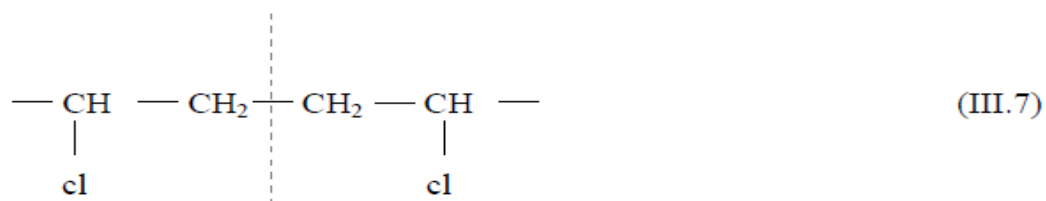
- enchaînements tête à tête :



- Enchaînement tête à queue :



- Enchaînement queue à queue :



Les trois modèles peuvent exister simultanément dans la macromolécule [35] :

III.4.2. Propriétés électriques :

La figure 8 montre l'évolution de la résistivité transversale en fonction de la température après 1000 heures de vieillissement à 100°C. L'augmentation rapide de la chute de la résistivité transversale se produit à 140°C avec des variations plus faibles à des températures plus basses.

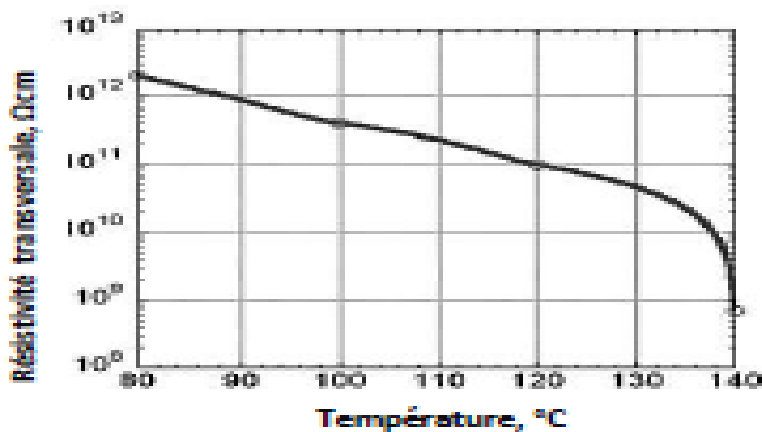


Figure 09 : Variation de la résistivité transversale du PVC plastifié en fonction de la température après 1000 h de vieillissement à 100°C [39].

La figure 9 montre l'évolution du facteur de pertes diélectriques à deux températures : A 120°C, il n'y a pas de changement au cours de 1000 heures d'exposition, mais à 140°C il y a une augmentation rapide du facteur de pertes diélectriques. La dégradation du PVC se produit à deux étapes [39] :

- Les molécules de plastifiants se diffusent vers la surface puis s'évaporent rapidement.
- Lors de la deuxième étape de dégradation, le matériau change de couleur et commence à émettre du gaz chlorhydrique.

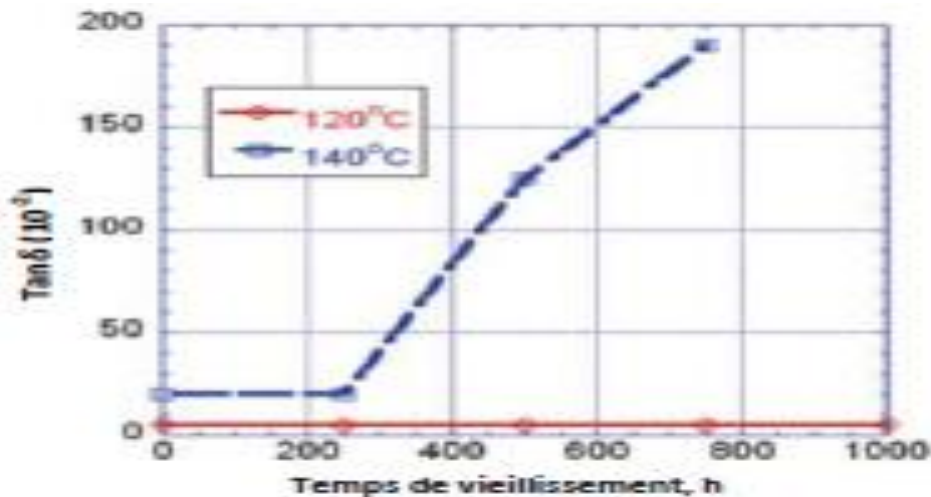


Figure 10 : Variation du facteur de pertes diélectriques en fonction du temps de vieillissement à des températures différentes [39].

III.4.3. Propriétés thermiques :

- Tenue au feu : le PVC se décompose en libérant de l'acide chlorhydrique gazeux mais il est auto-extinguible [40].
- Conductivité thermique : elle est d'environ $0,2 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$.
- Capacité thermique massique : elle est d'environ $1046 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ [41].
- Coefficient de dilatation linéique : il est d'environ $5.10^{-5}.\text{K}^{-1}$ pour les PVC non plastifiés.
- Pouvoir calorifique : il est d'environ 17 K/kg pour les PVC non plastifiés et de valeur supérieure mais variable suivant la formulation pour les PVC plastifiés.
- Température de ramollissement : elle se situe entre 65 et 85°C pour les PVC non plastifiés, elle atteint des valeurs supérieures à 100°C pour les mélanges de PVC et PVC chloré.
- Température de fléchissement sous charge : elle ne s'applique qu'au PVC non plastifié, elle varie entre 55 et 70°C selon les formulations. Pour celles contenant du PVC chloré, elle peut atteindre 90°C [41].

III.4.4. Toxicité de PVC :

Les polymères purs ou après transformation sont inertes, non volatiles, peu solubles et ne sont pas toxiques. Par contre certains monomères et additifs sont toxiques. Le passage dans

l'organisme peut se faire par voie digestive, pulmonaire ou cutanée. Les effets de toxicité peuvent être observés à plus ou moins longue échéance lorsque les expositions sont répétées. 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 effet, pour le PVC, ce n'est pas le produit lui-même qui est cancérigène, mais son monomère de départ, le chlorure de vinyle (CVM) [42]

III.4.4.1. La toxicité de monomères :

Le chlorure de vinyle est narcotique. L'exposition à des concentrations élevées peut entraîner l'évanouissement. Une exposition très élevée à de fortes concentrations cause aussi chez l'être humain une dépression du système nerveux central accompagnée de symptômes tels que des étourdissements, des vertiges, des nausées, des maux de tête, de l'irritabilité, de trouble de mémoire et une perte de poids, l'irritation des voies respiratoires et une bronchite chronique [43].

III.4.4.1. la toxicité des additifs :

a) Les stabilisants

Les stabilisants du PVC sont très nombreux. Leur teneur dans le produit final varie en fonction des caractéristiques techniques de l'application [44].

Les composés de plomb et de cadmium étant aujourd'hui respectivement classés en catégorie 2A et 1 par le centre international de recherche sur le cancer et l'agence de l'OMS [45].

-Plomb : Dans le corps humain, ce métal se trouve principalement sous forme de composés inorganiques : d'un côté dans le système respiratoire, sous forme d'aérosols contenant du plomb (absorption par les poumons) d'un autre coté par la nourriture et la boisson (absorption par l'intestin et par l'estomac) [46]. C'est un toxique cumulatif susceptible de provoquer des troubles neurologiques et hématologiques connus sous le nom saturnisme. Le risque d'intoxication saturnique est plus élevé chez les jeunes enfants, plus particulièrement de 1 à 3 ans, l'absorption digestive des dérivés du plomb est plus importante que chez l'adulte, a exposition égale, l'organisme de l'enfant absorbe 50 % du plomb ingéré, tandis que la proportion chez l'adulte est seulement de 5 à 7 % [47].

-Zinc : L'inhalation chronique de zinc peut mener à une diminution de l'absorption du cuivre diététique. Une inhalation aigue d'oxyde de zinc peut occasionner les symptômes associés à une fièvre des métaux : douleurs thoraciques, fièvre et nausées. Le potentiel cancérologène du

CHAPITRE III: le polychlorure de vinyle

zinc n'a pas été démontré jusqu'à ce jour, par ailleurs, une carence peut s'avère néfaste chez l'être humaine [48].

-Cadmium : est un métal non essentiel à la vie. Une fois absorbé, il se disperse dans l'organisme, les concentrations les plus élevés sont principalement retrouvés dans les reins et les os.

Le cadmium a une affinité particulière pour le rein, car ce dernier a une synthèse endogène de métallothionine insuffisante qui va s'accumuler sous forme d'ions Cd^{2+} et peut causer des dommages aux tubules entraînant entre autres, une protéinurie pouvant ultimement mener à une insuffisance rénale. Les premières manifestations de toxicité rénale surviennent lorsque la concentration urinaire de cadmium atteint $10 \mu\text{g/g}$ de créatinine. Il y a un risque accru de cancer de la prostate, des reins, et de la vessie via une exposition par ingestion ou inhalation du cadmium [48].

b) Les phtalates

L'exposition humaine aux phtalates peut s'effectuer de plusieurs façons différentes. Par migration des phtalates dans les produits alimentaires, par résorption épidermique des cosmétiques ou par inhalation d'air contenant des phtalates. De plus, les jeunes enfants peuvent en outre être exposés en portant à leur bouche des jouets en PVC [49].

Un composé comme le DEHP (diéthylhexylphtalate ou phtalate de dioctyle), ajouté au PVC par centaines de milliers de tonnes, à l'échelle de l'Union européenne, pour conférer de la souplesse au matériau final, a été classé en catégorie 2 par l'Union européenne, en tant que toxique pour la reproduction. Même propriété pour le phtalate de diisobutyle. Ce sont des composés cancérogènes, mutagènes et reprotoxiques (CMR) [50].

c) Les Charges

Les charges sont incorporées dans la matière plastique, la plupart des charges sont inoffensives et ne migrent pas. Les dangers qu'elles présentent apparaissent au moment de leur incorporation dans la résine, ou lors d'opérations d'usinage : danger découlant soit de l'inhalation des poussières dégagées (amiante, silice, talc), soit de contact direct avec l'épiderme [50].

d) Les Pigments et les colorants

Les composés à base de plomb sont des produits nocifs à effet cumulatif agissant sur les systèmes nerveux, digestif, sanguin et sur les reins. Les chromates sont allergisants et irritants pour la peau, les voies respiratoires et peuvent avoir un rôle dans l'apparition de certains cancers du poumon [50].

III.5. Application et utilisation du PVC :

Le PVC est utilisé comme isolant et gaine de protection dans les câbles électriques :

- Dans les locaux où on peut avoir un risque d'explosion.
- Dans les installations électriques nécessitant une protection élevée contre les risques d'incendie (centrales thermiques et nucléaires par exemple), contre les hydrocarbures aliphatiques et les agents chimiques.
- Dans les équipements électriques de navires et de voitures.
- Pour l'alimentation d'appareils électroménagers et de moteurs moyenne tension.

III.6. Dégradation et Stabilisation du PVC :

La durabilité des matériaux polymères revêt une importance primordiale. Ces matériaux se détériorent graduellement au cours de leur utilisation et le mécanisme de la dégradation dépend de la durée des agressions chimiques et physiques lorsque le polymère est exposé séparément ou combiné aux différents facteurs : lumière, chaleur, humidité, oxygène. Quel que soit l'origine de la dégradation, elle mène toujours à la détérioration des propriétés des matériaux polymères conduisant à la réduction de leur durée de vie [51].

-La température

Une élévation de la température, que ce soit pendant l'utilisation du matériau ou pendant sa mise en oeuvre entraine une dégradation thermique des matières plastiques imputable à la modification de la structure des chaînes macromoléculaires [52].

Donc, plus l'énergie thermique apportée est élevée plus une déstabilisation se produit au sein de polymère [53].

-L'humidité, pluie

Les effets de l'eau, s'ajoutent à ceux de la lumière dans le cas des polymères hydrophiles. Le lavage des surfaces par la pluie peut accélérer la migration d'adjuvants par extraction [54].

-L'oxygène de l'air

Lorsque les liaisons se rompent sous une action mécanique, thermique, photochimique, des radicaux libres très réactifs se créent. Par combinaison avec l'oxygène, ces radicaux conduisent à la formation de peroxydes et d'hydro peroxydes. Les hydro peroxydes sont des produits instables se décomposant sous l'effet des UV ou de la chaleur et qui vont ensuite provoquer la scission des chaînes du polymère.

-La lumière

Un rayon lumineux est porteur d'énergie, celle-ci dépendant de la longueur d'onde associée.

Si elle est suffisamment élevée, elle peut être à l'origine de la dégradation du polymère. Le rayonnement UV qui possède de faibles longueurs d'onde et donc une énergie élevée est particulièrement néfaste [55].

CHAPITRE IV :
les méthodes
physique
d'analyses

CHAPITRE IV : les méthodes physique d'analyses

IV.1. la chromatographie

La chromatographie est une méthode séparative qui permet l'identification et le dosage des différents composés d'un mélange.

Le principe est basé sur les différences d'affinité des composés du mélange avec la phase stationnaire et la phase mobile.

Le chromatogramme traduit la variation du soluté dans l'éluant en fonction du temps.

Il existe différents types de chromatographie suivant la méthode de séparation utilisée :

- d'adsorption
- de partage
- d'échange d'ions
- d'exclusion

Abréviations des 3 grandes familles de chromatographie

CPG : chromatographie en phase gazeuse

HPLC : chromatographie liquide haute performance

CCM : chromatographie sur couche mince

Cette méthode d'analyse permet l'identification et le dosage de composés dans un mélange. Elle peut-être couplée à un spectromètre de masse pour l'identification de composés inconnus. Pour l'exploiter pleinement il est important de connaître les différentes grandeurs de rétention et d'utiliser des colonnes avec une bonne efficacité.

La chromatographie permet également d'effectuer des dosages avec une grande précision. les principales méthodes de dosage sont la normalisation interne, la méthode des ajouts dosés et l'étalonnage interne. L'étalonnage externe peut également être effectué sous certaines conditions [56].

IV.2. La spectroscopie

La spectroscopie est basée sur l'étude des interactions entre la matière et un rayonnement électromagnétique. Ces interaction sont nombreuses, les plus intéressantes et les plus étudiées font appel au phénomène d'absorption, celui-ci peut être défini par : sa longueur d'onde et son nombre d'onde [57]; Les méthodes spectroscopiques utilisées pour l'analyse qualitative et quantitative de composés inorganiques et organiques ; elles sont basées sur l'émission et l'absorption des rayonnements UV-Visible et infrarouge par espèce atomique et moléculaire [58].

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

Définition

La spectrophotométrie ultraviolette visible est à la fois une méthode d'analyse qualitative et quantitative. Elle est essentiellement fondée sur le phénomène d'absorption d'énergie lumineuse par une substance donnée.

A l'intérieur de spectrophotomètre UV-Visible, un faisceau d'intensité I_0 traverse une matière d'épaisseur l (solution diluée dont l'épaisseur de la cuve est l). Si la matière en question a des propriétés absorbantes, une partie de la lumière incidente I_0 sera donc absorbée. L'intensité I du faisceau de la concentration des molécules de la substance analysée est exprimée par la loi de Beer-Lambert [59]:

$$A = \text{Log } I / I_0 = \epsilon C l$$

Où:

A: Absorbance.

I_0 : Intensité du faisceau lumineux incident.

I : Intensité du faisceau lumineux transmis.

ϵ : Coefficient d'extinction molaire ou d'absorptivité molaire ($\text{l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$).

C : Concentration de la solution analysée en (mole/litre).

l : Epaisseur de la cuve (1 cm).

.Appareillage

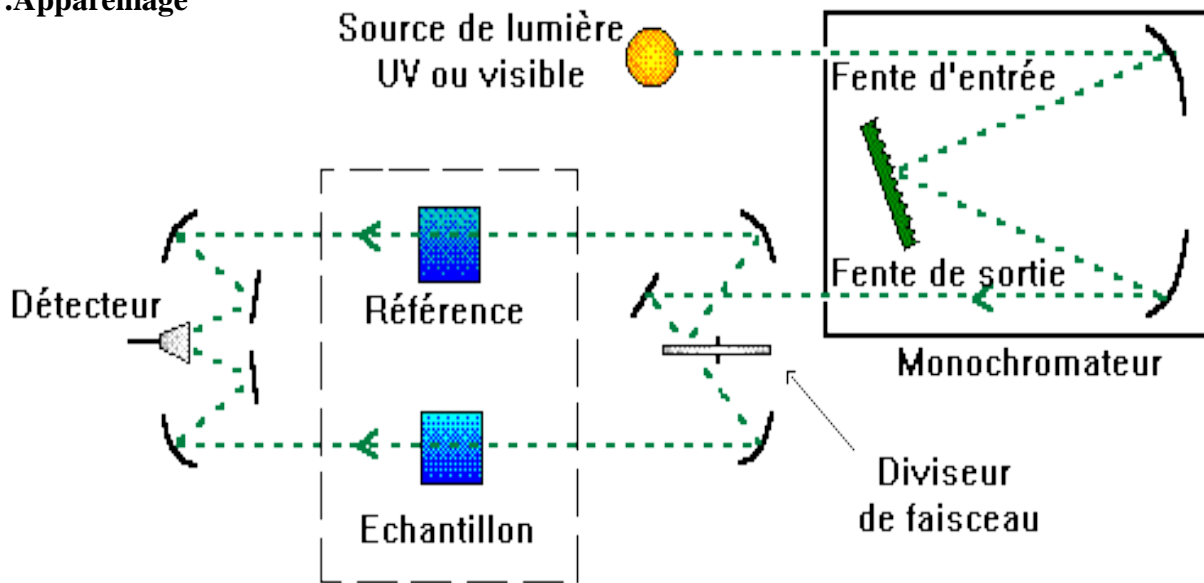


Figure11 : Appareillage d' ultraviolettevisible [59].

Application

La spectrophotométrie UV-visible est une méthode facile à mettre en œuvre. Elle constitue le mode de détection le plus courant en chromatographie liquide.

De nombreuses applications ont été développées en particulier dans le domaine pharmaceutique ; pureté des matières premières et détermination de la teneur en principe actif dans les formes pharmaceutiques mais également dans l'agroalimentaire, l'environnement ou la toxicologie [60].

1. Analyse qualitative ou identification de substance.
2. Analyse quantitative.
3. Détermination de constante thermodynamique (constante de complexation, constante d'ionisation).
4. Colorimétrie [60].

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

Définition

La spectroscopie infrarouge est une technique d'analyse des produits chimiques. L'utilité de la spectroscopie infrarouge est démontrée par le grand développement de cette méthode dans plusieurs domaines des sciences appliquées [61].

Dans le domaine de la chimie, la spectroscopie IR permet de déceler la présence ou l'absence des groupements chimiques fonctionnels (instaurations, fonctions organiques, liaisons...)

La spectroscopie IR utilise les radiations du spectre électromagnétique dont les longueurs d'ondes sont supérieures à celle du visible et inférieures à celle des ondes radio ultracourtes. En fait, le domaine qui représente le plus grand intérêt pour le chimiste est très limité et s'étend de 4000 cm^{-1} à 400 cm^{-1} [62].

Appareillage

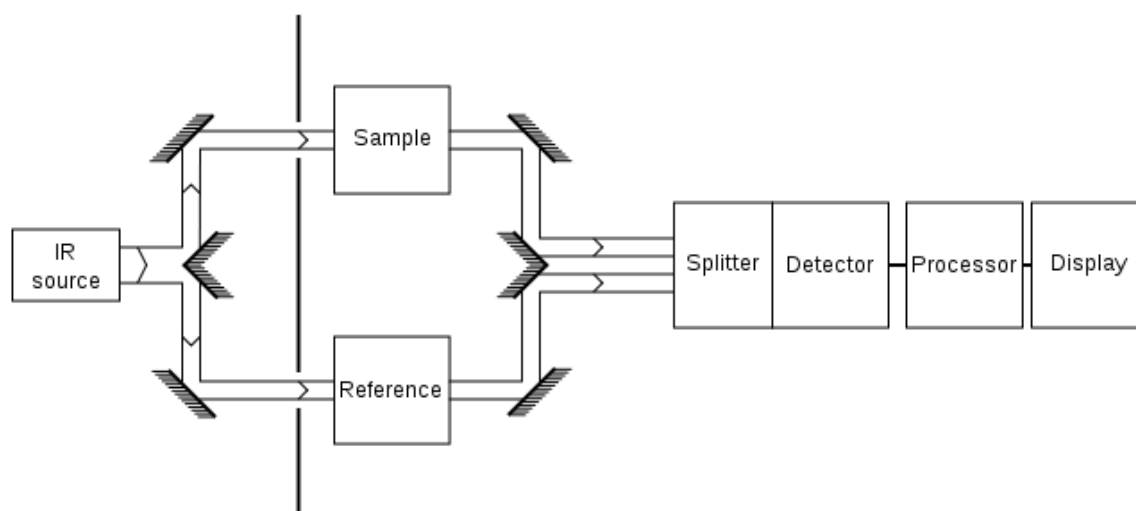


Figure12: Appareillage d'infrarouge [63] .

Applications

C'est une technique d'analyse utilisée pour :

- L'identification des groupements fonctionnels d'un produit inconnu.
- Le suivi d'un processus réactionnel par l'observation de la disparition ou de l'apparition des bandes caractéristiques d'un groupement fonctionnel.

Le contrôle de la pureté d'un produit connu par l'absence de bande signalant la présence d'un composé étranger.

L'analyse qualitative et quantitative des substances chimiques [64].

Les travaux en spectroscopies infrarouges sont réalisés sur un spectrophotomètre à transformée de Fourier, équipé d'un double faisceau qui compare la transmission de l'échantillon à celle d'une substance de référence [64].

Un spectre infrarouge se divise approximativement en trois régions :

La région 4000-1500 cm^{-1} contient les bandes de vibrations de valence correspondant aux principaux groupements : OH, C=O, NH₂,... etc. [64].

La région 1500-1000 cm^{-1} est appelée « zone des empreintes digitales » du composé transformée de Fourier, équipé d'un double faisceau qui compare la transmission de transformée de Fourier, équipé d'un double faisceau qui compare la transmission de transformée de Fourier, équipé d'un double faisceau qui compare la transmission de bandes de vibrations de valence des liaisons C-O, des alcools, esters,...etc., grâce souvent à leur forme et à leur intensité [64].

La région 1000-600 cm^{-1} très utile pour la détermination pour les structures éthylénique et aromatiques, grâce aux déformations en dehors du plan des liaisons CH et de déformation de cycle [64].

IV.3. Point de fusion

Définition

Le point de fusion est une constante physique caractéristique d'un corps pur. Elle ne dépend ni de la nature du composé (minéral ou organique), ni de la méthode employée pour le purifié. La détermination du point de fusion permet de caractériser le composé et ce par comparaison avec les valeurs des points de fusion des bases de données.

La détermination du point de fusion d'un produit cristallisé permet :

Le contrôle de la pureté d'un composé.

L'identification d'un composé. [65].

La résonance magnétique nucléaire du proton RMN ^1H

a) Principe

La résonance magnétique nucléaire fut découverte en **1945**, notons que cette technique de façon générale, est la fois une analyse structurale et quantitative. Elle est considérée actuellement comme la méthode d'analyse la plus importante et la plus performante en complément à l'infrarouge IR et l'ultraviolet et visible UV-Vis. La RMN put être utilisée pour les éléments possédant un nombre de protons et de nucléons simultanés non pairs. Les atomes ^1H , ^{13}C , ^{19}F et ^{31}P sont les plus étudiés.

L'enregistrement d'un spectre RMN du proton correspond à des transitions à l'échelle du spin des noyaux atomiques (des énergies de très faibles intensités car les longueurs d'ondes sont de l'ordre de 1 mètre ou plus). Dans les spectres de RMN ^1H , l'intensité mesurée par la hauteur des niveaux est proportionnelle de la molécule au nombre de noyaux ^1H qui absorbent à cet endroit du spectre. Les signaux mesurés dans les spectres de la résonance magnétique nucléaire présentent souvent une structure fine. Suivant le nombre de bondes d'un même signale, on parle d'un singlet, d'un doublet, d'un triplet, et de manière générale d'un multiplet. Il existe des multiplets lorsque il' y a interaction avec des noyaux voisins qui possèdent un moment magnétique.

- **L'analyse calorimétrique différentielle** : Les thermo grammes sont enregistrés sur un appareil DSC822e-Mettler-Toledo Logiciel star dans la gamme de température allant de 40 à 400 °C, à une vitesse de 5°C min⁻¹ sous balayage d'azote.

- **Chromatographie sur couche mince** : La pureté du ligand et de ses complexes synthétisés a été contrôlée par CCM en utilisant des plaques en gel de silice, une lampe UV multi bandes 365 nm model VL-6.L permet la révélation des produits [66].

Conclusion

Général

Conclusion Gènèral

On peu facilement imaginer l'impact futur de la recherche sur les nouveaux polymères dans la société actuelle. Les nanomatériaux, un domaine qui couvre la connaissance, l'innovation et l'industrialisation de matériaux contrôlés à une échelle très fine. Et Sans la recherche et la connaissance des nouveaux polymères, ces technologies n'auraient pas pu se développer, ni même être imaginées.

Le vraisemblable développement que les polymères peuvent atteindre en 2020 repose sur deux éléments fondamentaux. Le premier est la profonde connaissance que nous avons acquis en la matière. Bien que leur découverte et étude soient relativement récentes, par rapport à d'autres matériaux, la science relative aux polymères a connu d'importants succès : synthèse de nouveaux monomères et polymères, description de la cinétique et de la thermodynamique de la polymérisation, détermination de la microstructure et de la cristallinité, prédiction de la composition chimique des polymères et des copolymères, étude de la relaxation moléculaire et des transitions thermiques, des propriétés mécaniques, de la conductivité électrique, des interactions polymère-polymère et polymère-charge et de la viscoélasticité et des processus de transformation des polymères. Cette connaissance acquise dans le domaine des polymères s'est vue reconnue par l'octroi de 5 Prix Nobel.

Le deuxième élément qui favorise le développement des polymères découle des propriétés intrinsèques de ces derniers : leur grande disponibilité et l'infinité de structures polymériques possibles ; leur faible intensité, qui les rend bien plus légers que d'autres matériaux ; leur facilité de traitement et leur faible consommation d'énergie ; leur coût réduit et, le plus important, leur ample spectre de propriétés spécifiques : conducteurs et isolants, transparents et opaques, souples et rigides, imperméables et perméables, avec dans certains cas une résistance similaire à celle des métaux.

La science des polymères devra, en 2020, relever d'importants défis, tels que le phénomène d'adhésion et la maîtrise de la chimie des surfaces et interfaces ; l'obtention de polymères à architecture « ordonnée » à l'échelle nanométrique (nanomatériaux) et la détermination de l'effet du confinement sur les propriétés finales des polymères ; l'origine de la dynamique moléculaire et sa possible généralisation ; la mise au point de logiciels permettant la prédiction de la structure de tous les polymères et leurs propriétés. L'objectif est donc d'obtenir un polymère « sur mesure », pour chaque besoin concret. Par ailleurs, pour que les polymères soient en mesure de répondre à « l'engagement de durabilité » que réclame la société actuelle, il nous faudra relever un autre important enjeu : trouver de nouvelles sources d'obtention des polymères, autres que le pétrole.

Conclusion Gènèral

À l'horizon 2020, il faut espérer de grandes opportunités technologiques pour les matériaux polymères dans divers domaines, comme l'énergie, la santé, le transport et l'environnement, dans la ligne des progrès déjà atteints, comme notamment, à titre d'exemple :

Les biomatériaux pour la régénération des tissus du corps humain à partir de cultures cellulaires « in vitro », à l'aide de supports (généralement un système polymérique poreux et biodégradable) et leur postérieure implantation dans l'organisme. Ainsi que des biomatériaux pour toutes sortes d'implants destinés au corps humain.

Les polymères pour la fabrication d'écrans enroulables (électronique souple). Les polymères nanostructurés qui, associés à d'autres matériaux, pourront être utilisés comme nanocapteurs et comme réponse à différents stimuli. Et la demande de matériaux à base de polymères augmentera pour leur utilisation massive dans le secteur des transports (aéronautique, trains, automobiles...) ainsi que pour leur inclusion dans les systèmes de production d'énergie (aérogénérateurs).

Fort heureusement, pour atteindre tous ces objectifs, la société compte de grands chercheurs spécialisés en polymères, ainsi qu'un important secteur industriel consacré à ces matériaux et des programmes de recherche spécifiques destinés à ce domaine de la science et de la technologie.

Résumé

Résumé

L'objectif de ce travail était la synthèse de particules polymériques hydrophiles biocompatibles, Modification chimique du poly(chlorure de vinyle) .

Pour cela on a donné des généralités sur les polymères à savoir: Historique , Synthèse des polymères et Techniques de polymérisation .

Par la suite, nous avons fait une connaissance des modifications chimiques des polymères et on a défini le polychlorure de vinyle et sa caractérisation .

Enfin on donne les méthodes physiques d'analyses (la chromatographie , La spectroscopie , Spectroscopie Ultra violette (UV-visible) , La spectroscopie infrarouge (I.R) et Point de fusion)

Les mots clés :

Modification du pvc.

synthèse des bio-Polymères.

greffages des polymères.

usage des polymères en médecine et biologie.

Liste des Références

Liste des Références

Liste des Références

- [1] Michel Foutanile et Yves Gnanou « Chimie et physico-chimie des polymères » C311, paris ;2010.
- [2] M. Nedjar, “Influence du vieillissement thermique sur les propriétés du PVC utilisé dans l’isolation des câbles de H.T”, Thèse de Magister, UMMTO ; Décembre 1991.
- [3] D.Bouguedad, « Influence du vieillissement thermique sur les propriétés de l’éthylène propylène diène monomère (EPDM), thèse, doctorat,UMMTO ;2010.
- [4] Djammal Fouozi « Introduction à la physique »2emeet 3emeédition. Ecole de l’ingénieur, paris en 2008.
- [5] D.Bouguedad, « Influence du vieillissement thermique sur les propriétés de l’éthylène propylène diène monomère (EPDM), thèse, doctorat,UMMTO ;2010.
- [6] JeanClaude Martin, « Incendies et explosions d’atmosphère » ; traité de sécurité intérieure..Presses polytechniques et universitaires romandes ; 2008.
- [7] M. Nedjar, “Influence du vieillissement thermique sur les propriétés du PVC utilisé dans l’isolation des câbles de H.T”, Thèse de Magister, UMMTO ; Décembre 1991.
- [8] Hermann Etiteurs, physique des polymères, I. Structure, Fabrication, Emploi Patrick Combette, Isabelle Ernoul ; 2005.
- [9] L’indispensable en polymères. Cycle universitaire scientifique. Geneviève M.L. Dumas et Roger I. Bien-aimé ; 2008.
- [10] A. Chabloz, « Technologie des matériaux à l’usage des professions de l’électricité », édition Delta Spes, 1963.
- [11] S. Patrick, « PVC compounds and processing volume 15 », Rapra Technology Limited, 2004.
- [12] D. Berybreiter Gh&mical Modification of Surface 133-154 (1992).
- [13] E-I. Kramer Ch&m., J., 35 : 49-54 (1995).
- [14] A. Kishida, K. Mishima, E. Corretge, H. Konishi, Y. Ikada Biomat&rials J., 17:1 13-18 (1992).
- [15] Tezuka Y, Notas S, Shiomi T J. Macrom., 28: S251-S25S (1995).
- [16] Clark Cj, Jones RAL, Ewards JI_, Shulk KR, Penfold J. Macrom., 28:2043 (1995).

Liste des Références

- [17] A. Bendak and Hebeish j. Appl.polym.sci., 17,1953(1973).
- [18] M.H.EI —Rafie, M.I .Khalil. and. A. Hebeish j. Appl. Polym. Sci., 19, 1677(1975)
- [19] I. Sakurada, and S.Yasueshi Kobunshi Kagaku, 26 (295), 794 (1969)
- [20] D. Saihi, A.EI-Achari, A.Ghenaim, G.Gaze Polym. Test, 21, 607-612 (2002).
- [21] F. K. MC. Taggart, Elesvier, Amsterdam 1967.
- [22] N. Yu. Pimonenko, T. V. Druzhinina, G. A. Gabrielyan, L. S. Gal'braikh, SPSTL 1177Khop -D 82 (1982).
- [23] Y.Qiu, D.KIee, W.PIuster, B.Severich, and H.Hoker J. Appl .polym. Sic, 61, 2373-2382 (1996).
- [24] I. Inagaki, S.Tasaka, T.Inoue J. Appl .polym. Sci., 69, 11 79-11 85 (1 998).
- [25] M. S. Kim and T. J. Kang, Text. Res. J., 72 (2) 113-120 (2002).
- [26] K. A. K ornev, A. A. Kachan, L. L. Chervyatsova, L. S. Polak, E. F. Mertrichenko, and S. S. Demchenko Ukr. Khim. Zh., 30(12), 1318(1964).
- [27] P. L. Nayak. R. K. Samai, and M. C. Nayak Angew. acromol. chem., 80, 95 (1979).
- [28] C. R. Blass, C. Jones, J.M. Courtney, Biomaterials for blood tubing: the application of plasticized poly (vinyl chloride), Int J Artif Organs, Vol. 15, 200 (1992).
- [29] S. Lakshmi, A. Jayakrishnan, Migration resistant, blood-compatible plasticized Poly (vinyl chloride) for medical and related applications, Artif Organs, Vol. 22, 222 (1998).
- [30] J. A. Moore, Ed., Reactions on Polymers, Dordrecht: Reidel, 1973
- [31]: BOUDET A.2003. Voyage au coeur de la matière plastique : les microstructures des Polymères. Edit CNRS, Paris. 196p.
- [32]: ANONYME ,1998. Le PVC en « Questions ». Groupe de Travail PVC. Paris. 49p.
- [33] Plastifiants et autres produits auxiliaires pour le chlorure de vinyle, Rapport Bayer, 1963.
- [34] A. Chabloz, Technologie des matériaux à l'usage des professions de l'électricité,

Liste des Références

édition Delta et Spes, 1963.

[35] J. Gossot, Les matières plastiques, fabrication et technologie, édition Dunod technique, 1977.

[36] Matières plastiques, Rapport Hoechst Hostalit, 1972.

[37] L. Boukezzi, « Influence de vieillissement thermique sur les propriétés du polyéthylène réticulé chimiquement utilisé dans l'isolation des câbles de haute tension », Thèse de Doctorat, ENP, 2007.

[38] Y. T. Soheir, N. A. Jeannette, W. S. Magdy, « Thermal and mechanical behaviour of flexible Poly (vinyl chloride) mixed with some saturated Polyesters », Polymer Degradation and Stability, Vol.91 pp. 385-392, 2006.

[39] M. Nedjar, A. Beroual, A. Boubakeur, « Influence of thermal aging on the electrical properties of poly (vinyl chloride) », J. Appl. Polymer Science, Vol. 102, pp. 4728-4733, 2006.

[40] J. P. Trotignon, J. Verdu, « Matières plastiques : Structures, propriétés, mise en oeuvre et normalisation », Nathan, Paris, 1988.

[41] J. Dupuy, « Synthèse de nouveaux matériaux catalyseurs pour polymérisation de l'éthylène », Thèse de Doctorat, Université de Lyon, 1994.

[42] ANONYME b 2004 livre blanc du chlore. Bruxelles.247p.

[43] BONNARD N, TBORONDEAU M, JARGOT D, FALCY M, SCHNEIDER O, 2007 chlorure de vinyle. Fiche toxicologique FT184 pour la prévention des accidents du travail et des maladies professionnels. Institut National De Recherche et de Sécurité (INRS), Paris. 1-8pp.

[44] ANONYME, 2000 Problème environnementaux du PVC. Livre vert. Commission des communautés européennes. Bruxelles. 43p.

[45] PEZERAT H, 2008 Risque CMR dans les établissements fabricant des produits finis en PVC : première analyse. Institut National De Recherche Et De Sécurité (CNRS). 1-30pp.

[46] BIEIFIERT C et PERRAUD R, 2004 : chimie de l'environnement : air, eau, sol, déchets. Edit De Boeck. 477p.

Liste des Références

- [47] VILIGINES R, 2010 eau, environnement et santé publique : introduction à l'hydrologie. Edit 3, TEC & Doc, Lavoisier .217p.
- [48] ROBERT-NADEAU F, 2012 : évolution des risques toxicologiques et éco toxicologiques d'un terrain contaminé par des métaux. Grade maître en environnement. Université de Sherbrooke .Quebec.68p.
- [49] BERGÉ A 2012 Identification des sources d'alkyl phénols et de phtalates en milieu urbain Thèse de doctorat .Université Paris –Est.294p.
- [50] FARHI R, MOREL C, CHERON J, 2006 Matières plastiques et adjuvants hygiène et sécurité. Institut National de Recherche et Sécurité (INRS). Centre d'étude des matières plastiques. Edit Paris, 1-226pp.
- [51] BOUTANDJA M 2006 Synthèse et caractérisation d'un absorbeur UV : le 2-Hydroxy-4-Vinyle Benzophénone. Mémoire de Master. Université Hadj Lakhdar. Annaba. 72p.
- [52] DJOUDI L 2007 Etude de la stabilisation de polychlorure de vinyle (PVC) et les phénomènes de dégradation .Mémoire de Magister. Université Mohamed Khider. Biskra. 94p.
- [53] DJELOUAH R 2009 comportement mécanique résiduel des polymères après vieillissement chimique en présence de l'acide sulfurique .Mémoire de Magister. Université M'Hamed Bougara. Boumerdes. 62p
- [54] VERDU J 2002 Différents types de vieillissement chimique des plastiques. Technique d'ingénieur. AM 3152. 1-14 pp.
- [55] ZAIDI L 2011 Etude de la dégradation thermique de polymères soudables : Cas des réseaux de distribution de gaz naturel. Mémoire de Magister. Université Badji Mokhtar. Annaba. 111p.
- [56] : La chimie.fr 2008-2020
- [57] : C. A. Surishan et P. K. Bhattacharya, J. Mol. Catal., 130, (73-78), (1978).
- [58] : S. Westholer, de boeck universalis. Chimie analytique (1999).
- [59]: I.A.Voinovich. Igor analyses des sols.
- [60]: Gwenola Burgot. Jean-Louis Burgot. Méthodes instrumentales d'analyse chimique et application 2eme édition Lavoisier (2007).
- [61]: Allinger, Cava, Johnson, De John, Lebel, chimie organique T3 ; édition. Mac .Graw.Hil.
- [62]: T. C. ZERARKA, méthodes spectroscopiques d'analyses chimiques, codification : 1(03), (3982), (1994).

Liste des Références

[63]: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:IR_spectroscopy_apparatus.svg

[64]: J.E.B.Randles, Trans. Faraday. Soc; 4 (4), (372), (1948).

[65]: Chimie organique expérimentale. M.Chavane, A. Jullien 2eme édition.

[66] :M. Chavanne, Ajullien, G.J. Odremato, E. Flamano. Chimie organique expérimentale Edition Modulo Belin (1999).