

*chapitre III*

*Méthodologie Expérimentale*

# Chapitre III : Méthodologie Expérimentale

## III-1.Généralités :

### III-1-1.Produits chimiques utilisés :

#### III-1-1-a. Le polystyrène :

Le polystyrène choc 6511 est un grade du polystyrène choc ayant un bon compromis de propriétés mécaniques et thermiques.

#### - Quelques propriétés :

##### \* Rhéologiques :

Propriétés	Méthodes	Unité	Valeur
Indice de fluidité (200°C-5kg)	Iso 1133H	g/10min	11.5

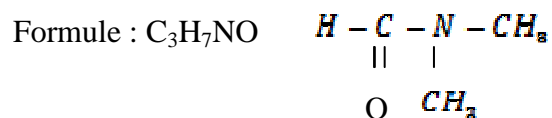
##### \* Thermiques :

Propriétés	Méthodes	Unité	Valeur
Température Viscat 10N (montée en T= 50°C/h)	Iso 306 A50	°C	2
Température Viscat 50N (montée en T= 50°C/h)	Iso306 B50	°C	4
Température de fléchissement sous 1,8MP <sub>a</sub> non recuit	Iso 75-2A	°C	8

##### \* Diverses :

Propriétés	Méthode	Unité	Valeur
Densité	Iso 1183	g/cm <sup>3</sup>	1,04
Retrait au moulage		%	0,4-0,7
Absorption d'eau	Iso 62	%	< 0,1

#### III-1-1-b. La diméthylformamide (DMF) :



##### \* Caractéristiques :

Le diméthylformamide est utilisé comme :

## Chapitre III : Méthodologie Expérimentale

-Solvant de résines (acryliques, vinyliques, polyuréthanes, polyamides...) dans de nombreuses applications (peintures, adhésifs, films, revêtements...).

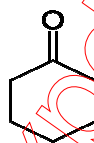
### \* Propriétés physiques :

Ses principales caractéristiques physiques sont les suivantes :

Masse molaire	73,09
Point de fusion	-61°C
Point d'ébullition	153°C
Densité	0,9445
Viscosité dynamique	0,802mP <sub>a</sub> .s à 25°C
Densité de vapeur (air=1)	2,51
Température d'auto-inflammation	410 à 445 °C

### III-1-1-c. La cyclohexanone :

La **cyclohexanone** est un composé organique de **formule** brute C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O. La molécule est formée d'un cycle à six carbones ainsi que d'une fonction cétone.



### - Utilisations :

\* Solvant de diverses matières plastiques (particulièrement les cellulosiques et le vinyliques).

### - Propriétés physiques :

Ses principales caractéristiques physiques sont les suivantes :

Masse molaire	98,14
Point de fusion	-31°C à -26°C
Point d'ébullition	153-156°C
Densité	0,946
Densité de vapeur (air=1)	3,4
Tensions de vapeur	0,47KPa à 20°C ; 1,2KPa à 40°C ; 3,5KPa à 60°C
Température d'auto-inflammation	42°C
Indice d'évaporation	40 (oxyde d'éthyle=1)

La cyclohexanone n'exerce pas d'effet corrosif sur les métaux usuels mais elle dissout de nombreux matières plastiques.

### III-1-1-d. La triéthylamine :

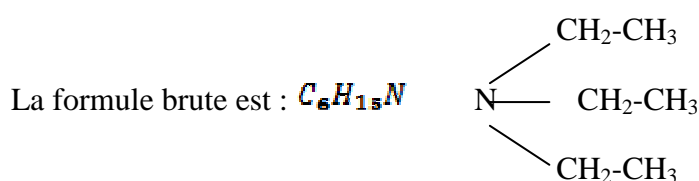
## Chapitre III : Méthodologie Expérimentale

### -Propriétés physiques :

Ses principales caractéristiques physiques sont les suivantes :

Masse molaire	101,19
Point de fusion	-115°C
Point d'ébullition	89,5°C à la pression atmosphérique
Densité	0,7280
Densité de vapeur (air=1)	3,5
Température d'auto-inflammation	230°C

### -Propriétés chimiques :



### III-1-1-e) le Disulfure de carbone :

Formule brute:  $CS_2$        $S=C=S$ .

### - Utilisations :

Fabrication de cellulose régénérée.

### -Propriétés physiques :

Le disulfure de carbone est un liquide très volatil, incolore et d'odeur faiblement étherée quand il est pur. A cause des impuretés soufrées qu'il contient, le produit technique possède une couleur jaunâtre et une odeur désagréable.

Ses principales caractéristiques physiques sont les suivantes :

Masse molaire	73,13°C
Point de fusion	-110 à -112°C
Point d'ébullition	46°C
Densité	1,263
Densité de vapeur (air=1)	2,63
Indice d'évaporation (acétate de butyle=1)	22,6
Température d'auto-inflammation	100°C

### III-1-1-f. L'alumine :

Formule brute :  $Al_2O_3$        $O=Al-O-Al=O$

## Chapitre III : Méthodologie Expérimentale

L'alumine ou oxyde d'aluminium, est un composé chimique qui existe à l'état naturel dans la bauxite, sous forme d'alumine hydratée mélangée avec de l'oxyde de fer.

### -Propriétés physiques :

Ces principales caractéristiques physiques sont les suivantes :

Masse molaire	101,9613g/mole
Point de fusion	2054°C
Point d'ébullition	3000°C
Solubilité	Lentement soluble dans les solutions aqueuses alcalines, pratiquement insoluble dans les solvants organiques non polaires, l'éther di-éthylique, l'éthanol 95%, l'eau.
Masse volumique	3,97g/cm <sup>3</sup>
Coefficient de dilatation à 25°C	7,1.10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup>
Conductivité thermique à 25°C	0,46 J.cm <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> k <sup>-1</sup>
Constante diélectrique	10,6
Résistivité à 14°C	10 <sup>19</sup> Ω.cm

### III-1-2.Matériels utilisés :

#### III-1-2-a. Chromatographie en phase gazeuse :

##### \* Principe de la chromatographie

C'est un procédé de séparation des constituants d'un mélange.

Cette technique est qualitative et quantitative pour les composés d'une phase liquide ou gazeuse homogène.

Le principe repose sur les équilibres de concentration des composés présents entre deux phases non miscible dont l'une dite stationnaire est emprisonnée dans une colonne, ou fixée sur un support, et l'autre dite mobile qui se déplace au contact de la première.

L'entraînement, à des vitesses différentes, des composés présents par la phase mobile conduit à leur séparation.

##### \*Chromatographie en phase gazeuse (CPG) :

Le principe de la séparation par C.P.G. consiste à partager l'échantillon à analyser entre deux phases. L'une de ces phases est un liquide stationnaire uniformément réparti sous forme d'une pellicule mince sur un solide inerte de grande

## Chapitre III : Méthodologie Expérimentale

surfacespécifique, tandis que l'autre phase est un gaz mobile qui s'écoule à travers l'ensemble stationnaire.

Un chromatographe est constitué de trois organes essentiels, l'injecteur, le four contenant, la colonne et le détecteur.



Schéma 1 : Chromatographe GC-9A. Shimadzu

### Caractéristiques :

Attributs	
Programmable	oui
Type de système	Modulaire
Profondeur	550mm
Hauteur	540mm
Largeur	552mm
Alimentation	100/115/220-240VAC±10%
Poids	50kg

### III-1-2-b. Analyse Thermogravimétrique différentielle (ATD) :

L'analyse thermo différentielle (ATD), est une technique d'analyse thermique qui consiste à suivre l'évolution de la différentielle de température entre l'échantillon étudié et un corps témoin inerte, c'est-à-dire dépourvu d'effets thermiques dans le domaine de température étudiée.

## Chapitre III : Méthodologie Expérimentale



Schéma 2 : ATD-50 Shimadzu

Plage de température	La température ambiante à 1500°C	Format programme de température	99 étapes au maximum
	(type précis d'utiliser jusqu'à 1100°C)	Fichier programme de température	Jusqu'à 100 fichiers
Plage de mesure (DTA/DSC)	0,2 à 1000v/0,2mW	2chantillon	Solide ou liquide
Signal de sortie	Analogique et numérique	dimensions	173mmx540mm x400mm
Vitesse de chauffage	0,1 à 50,0°C/min et de 0,1 50,0°C/heure	Alimentation	AC100, 120V, 220V
Temps de maintien	0 à 999min à 999heures		240V, 1,2kVA 50/60Hz
Contrôle de l'atmosphère	Débitmètre intégré à gaz 250ml/min maximum		

### III-1-2-c. L'analyse thermogravimétrique :

L'analyse thermogravimétrique (ATG), est une technique d'analyse thermique qui consiste en la mesure de la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température.



Schéma 3 : ATG-50 Shimadzu

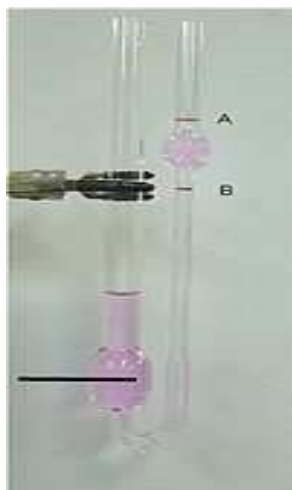
Model	TGA-50
Température	◇Ambiante à 1000°C
Plage de mesure	20mg, 200mg
Lisibilité	0,001mg
Masse de l'échantillon	1g incluant la tare
Vitesse de chauffage	0,1°C/heure à 99,9°C/heure
Temps de maintien	0 à 999min, 0 à 999heures

### III-1-2-d. Viscosimètre Ostwald :

Le viscosimètre d'Ostwald est un viscosimètre à capillaire composé d'un tube en « U » à rayon variable. Dans une des branches verticales du « U », se trouve en hauteur une partie plus large en forme de bulbe qui est directement suivi d'un capillaire. Le tube reprend sa largeur standard puis effectue la partie courbée du tube. Dans l'autre branche verticale, on trouve un second bulbe, plus large encore, mais, cette fois, situé dans la partie inférieure. Deux points situés l'un au dessus du bulbe supérieur (A), l'autre en dessous de ce même bulbe (B) déterminent un volume connu. Le but est de mesurer le temps nécessaire au liquide pour passer du point supérieur A au point inférieur B. Le  $\Delta t$  ainsi obtenu permet de déterminer la viscosité dynamique ( $\eta$ ) du liquide connaissant sa masse volumique ( $\rho$ ) via la loi de Poiseuille :

On obtient alors :  $\Delta t = \frac{k\eta}{\rho}$  où k est une constante propre du viscosimètre fournie par le fabricant.





Viscosimètre d'Ostwald

### III-1-2-e. Spectromètre Infrarouge :



Spectrophotomètre IR 740

Noms alternatifs: spectrophotomètre IR

Dimensions (approximatives): 31 "W x 22" D x 10 "H (à l'extérieur)

Electrique: 100-240 Volts, 10A, 500W

Description du produit : Shimadzu IR470U spectrophotomètre infrarouge avec optique à double faisceau a une plage de longueur d'onde de 4000 ~ 400 cm<sup>-1</sup>. Optique à double faisceau. Comprend unité d'analyse DR-11 plotter. 2 x Specac support de cuvette pour cuvettes à max 10x50 mm.

# Chapitre III : Méthodologie Expérimentale

---

## III.2. Modes Opérateurs :

### III.2.1. Le Polyvinylphényldithiocarbamate Triéthylammonium

#### Solvants et réactifs:

Tous les produits chimiques ont été achetés de la firme Aldrich et utilisés après purification.

#### Appareils utilisés :

Viscosités propres (  $\eta_{inh} = \ln \frac{\eta_r}{c}$  à la concentration de 0.5g/L du polymère) ont été déterminés pour une solution de 0.5g/L dans du cyclohexanone comme solvant à une température de 30°C en utilisant un viscosimètre Ostwald.

Les spectres infrarouges ont été enregistrés sur un spectrophotomètre Shimadzu 435 IR. Le spectre du solide a été obtenu en utilisant des pastilles KBr. Le spectre (FTIR) des échantillons dissouts dans des pastilles sèches de KBr ont été enregistrés entre 4000-400cm<sup>-1</sup>.

Les mesures de l'analyse thermique différentielle (DTA) et l'analyse thermogravimétrique (TGA) ont été accompli dans l'intervalle de température 20-800°C avec les analyseurs thermiques Shimadzu DTA-50 et TGA-50 respectivement. La mesure sur DTA a été faite avec un taux de chauffage de 5°C/min dans l'air, alors que la mesure TGA avec un taux de chauffage de 5°C/min sous azote.

On a utilisé un chromatographe à gaz GC-9A équipé d'un détecteur à ionisation de flamme (FID : Flame ionization detector).

#### Synthèse du polyaminostyrène

Le mélange de  $5.10^{-2}$  (5.95g) moles de monomère 4- aminostyrène (4-AS), 2ml de cyclohexanone distillé au préalable et azobisisobutyronitrile (AIBN, [I] = 2moles %) est utilisé comme initiateur. Après élimination de l'air de la zone de la réaction les ampoules en verre pyrex sont isolées sous un vide poussé. Les ampoules isolés étaient immergées dans un bain d'eau maintenue la température requise de polymérisation de 80°C. Après un temps choisi (6h), les ampoules sont retirées du bain et le mélange est versé dans une grande quantité d'un solvant approprié de n-hexane. Le précipité du polymère est collecté et séché sous vide à une température de 50°C pendant une heure jusqu'à stabilisation de sa masse [50, 51,52].

## Chapitre III : Méthodologie Expérimentale

---

Par la même on a obtenu les polymères : poly ortho aminostyrène (P-2-AS) et le poly méta aminostyrène (P-3-AS) [53, 54, 55]. Le rendement des polymères atteint 95%.

### III.2.2 Polyvinylphényl dithiocarbamateTriéthylammonium (PVPDT)

Les échantillons de polymères obtenus à la température ambiante pendant 5h par addition de 119g (0.402 moles) de polyaminostyrène, 4ml de diméthylformamide DMF, 2.5ml de triéthylamine et 0.7g de disulfure de carbone CS<sub>2</sub>. Le polymère obtenu est précipité dans une solution d'éther, après filtration on le maintient dans l'éther contenant 5% de triéthylamine pendant une heure à la température de 5 à 10°C. On recommence cette procédure deux fois, après le polymère est séché sous vide à la température précédente jusqu'à stabilisation de sa masse [50, 52,53].

#### Synthèse de l'oligomère [56,57]:

L'oligomère préparé O-4-II, est le 4-aminostyrène (O-4-III) (indice de polydispersité n=30) par action du disulfure de carbone et le triéthylamine de la même façon que la méthode précédente.

Analyse élémentaire : Théoriquement pour O-4-II, S- 14,3%, pour O-4-III, N- 8,97%.

### III.2.3. Le Poly-isothiocyanatostyrène:

Tous les produits chimiques ont été achetés de la firme Aldrich et utilisés après purification. Les viscosités propres ( $\eta_{inh} = \ln \frac{\eta_T}{c}$  à une concentration du polymère de 0.5g/dL) ont été déterminées pour une solution de 0.5g/dL dans un solvant de cyclohexanone à une température de 30°C en utilisant un viscosimètre Ostwald.

Les spectres IR étaient liés à un spectrophotomètre type Shimadzu 435 IR utilisant des pastilles KBr. Les spectres infrarouges des échantillons étalés sur des pastilles KBr sèches étaient enregistrés entre 4000-400cm<sup>-1</sup>. Les processus chimiques qui ont lieu dans la chaîne des polymères chauffés entre 200-230°C durant 3h, sont suivis par un FT-IR. Les mesures par analyses thermique différentielle et thermogravimétrique ont été exécutés dans l'intervalle de température, 20-800°C sur des analyseurs thermiques types Shimadzu TDA-50 et TGA-50 respectivement. La vitesse de chauffe

## Chapitre III : Méthodologie Expérimentale

---

est de 5°C/min à l'air pour la DTA-50 et 5°C/min sous atmosphère d'azote pour la TGA.

Un chromatographe à gaz Shimadzu GC-9A équipé d'un détecteur à ionisation de flamme (FID) raccorder à un processeur Shimadzu C-R6A pour traitement des données capable de tracer un chromatogramme et imprimer les résultats sur la même carte thermique ont été utilisés pour l'analyse chromatographique des produits pyrolytiques obtenus dans l'intervalle de température 340-410°C.

### Synthèse du polymère :

Le mélange de  $5.10^{-2}$  mole (7.45 g) du monomère 2-, 3- et du 4-isothiocyanatostyrène [45], cyclohexanone (2ml) et azo iso bisbutyronitrile (AIBN), utilisé comme initiateur ([I]=2mole %) après élimination de l'air du milieu de la réaction, les ampoules en verre pyrex sont scellées sous un vide poussé. Les ampoules scellées sont immergées dans un bain d'eau maintenu à la température de polymérisation de 80°C. Après un temps choisi (6h), les ampoules sont retirées du bain et le mélange est versé dans une grande et appropriée quantité non-solvant (n-hexane). Le précipité du polymère est collecté et séché sous vide à la température de 50°C pendant 1h jusqu'à stabilisation de sa masse.

### Synthèse de l'oligomère :

L'oligomère préparé de l'oligomère 4-aminostyrène (degré de polydispersité  $n=30$ ) par action du CS<sub>2</sub> et le triéthylamine par réduction du sel dithiocarbamate par l'éthylchloroformate comme composants habituels.

### III.2.4. Le Poly-4-Vinylphényl thiourée:

#### Synthèse du poly-N-(vinylphényl) thiourée(I) : [48, 49,50]

A travers une solution contenant 0.48g ( $3.10^{-3}$  moles)) de poly-N-(vinylphényl) isothiocyanate (P-4-ITC) dans 2ml de DMF (diméthylformamide), on fait barboter de l'ammoniac gazeux. La fin de la réaction est définie par la disparition dans le spectre IR, de la bande d'absorption  $\nu_{\text{NCS}}$  à  $2100\text{cm}^{-1}$ . Le produit est déposé dans l'eau, traité plusieurs fois par l'eau distillée sur le filtre puis immergé dans de l'alcool et enfin

## Chapitre III : Méthodologie Expérimentale

---

lavé avec de l'éther puis séché dans l'étuve à 50°C jusqu'à stabilité de la masse. Le rendement du polymère atteint les 0.52g (98%). Lorsqu'on utilise à la place de l'ammoniac, la méthylamine et la diméthylamine et en empruntant les mêmes étapes que précédemment, on obtient les dérivés N'-méthyl (II) et N', N'-diméthyl (III). Les poly-N-(4-vinylphényl)-N', N'-diméthylthiourées (IV, V) ont été obtenus par chauffage des poly-(4)-vinylphénylisithiocyanates en présence des amines respectives en proportion (1 :1,4) pendant 1heure à 60°C.

L'analyse thermique complète (TG, ATG, ATD) a été réalisée respectivement avec des analyseurs thermiques Shimadzu DTA-50 et TGA-50 en atmosphère d'air libre dans l'intervalle de température 20-800°C. La masse des échantillons est de 100mg, la sensibilité de L'ATD et ATG est de 1/5. L'étalon utilisé est l'oxyde d'aluminium Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La cinétique de l'élimination d'amines des polymères I-III, déposés comme films sur des pastilles en KBr, a été suivie par spectroscopie IR sur un spectromètre type UR-10 à une température de 140°C par variation relative d'intensités des bandes d'absorption  $\nu_{\text{NCS}}$  à 2100cm<sup>-1</sup> et  $\nu_{\text{CYCLE ARAUMATIQUE}}$  à 1605cm<sup>-1</sup> au cours du temps.

### III.3.5. Les Poly-N-(4-vinylphényl) Alkyldithiocarbamates [61]:

Tous les produits chimiques ont été achetés de la société Aldrich et utilisés après avoir été purifiés. Les viscosités propres ( $\eta_{\text{inh}} = \ln \eta_T / c$  à la concentration 0.5g/dl du polymère) des solutions ont été déterminées dans une solution de cyclohexanone comme solvant à la température de 30° C utilisant un viscosimètre Ostwald. Les spectres infrarouges ont été enregistrés sur un spectromètre Shimadzu 435 IR. Les spectres infrarouges (FT-IR) des échantillons éparpillés sur des pastilles sèches de KBr ont été enregistrés dans la région 4000-400cm<sup>-1</sup>. Les mesures des analyses thermique différentielle (DTA) et thermogravimétrie (TGA) ont été faites respectivement avec des analyseurs thermiques Shimadzu DTA-50 et TGA-50. La mesure DTA a été effectuée au taux de chauffage de 10°C/min dans l'air, alors que la mesure TGA s'est déroulée au taux de chauffage de 10°C/min sous azote. Un chromatographe à gaz Shimadzu GC-9A équipé d'un détecteur à ionisation de flamme (FID) lié à une chaîne informatique (Shimadzu C-R6A) capable de tracer un chromatogramme et imprimer des résultats sur la même carte thermique ont été utilisés pour l'analyse chromatographique du pyrolysats obtenus dans l'intervalle de température 280-420°C.

## Chapitre III : Méthodologie Expérimentale

---

### Synthèse du polymère et copolymère :

Un mélange de  $5 \times 10^2$  (10.45g pour R=CH<sub>3</sub>; 11.15g pour R=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; 11.85g pour R=C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>) moles de monomère N-4-vinylphényl Alkyldithiocarbamates; 2 ml de cyclohexane distillé avant utilisation et l'azobisisobutyronitrile (AIBN, [I]=2mole%) a été utilisé comme initiateur. Après élimination de l'air du périmètre de la réaction, les ampoules de pyrex ont été isolées sous haut vide. Les ampoules isolées ont été plongées dans un bain d'eau à la température de polymérisation (80°C). Après un temps souhaité (6h), les ampoules ont été retirées du bain et le mélange est versé dans une grande quantité d'un solvant n-hexane approprié. Le polymère précipité est collecté et séché sous vide à la température de 50°C pendant 1h jusqu'à stabilisation de sa masse. Le rendement des polymères (I-III) atteint 95%. Par la même procédure on a obtenu les copolymères du styrène (VI, VII) contenant 30moles % des groupements -NHCSSCH<sub>3</sub>, homopolymères de 4-isothiocyanatostyrène (IV) et (V).

[www.xpdf.com](http://www.xpdf.com)