

REPUBLIQUE ALGERIENE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

UNIVERSITE DE BLIDA

Faculté des sciences

Département de chimie



MEMOIRE DE MESTER

En : *Chimie*

Option : *chimie Moléculaire Des Complexes Métalliques*

Présenté par : Mme DOUIFI SOUAD

En vue de l'obtention du diplôme de master en *Chimie Moléculaire Des Complexes Métalliques*

Thème

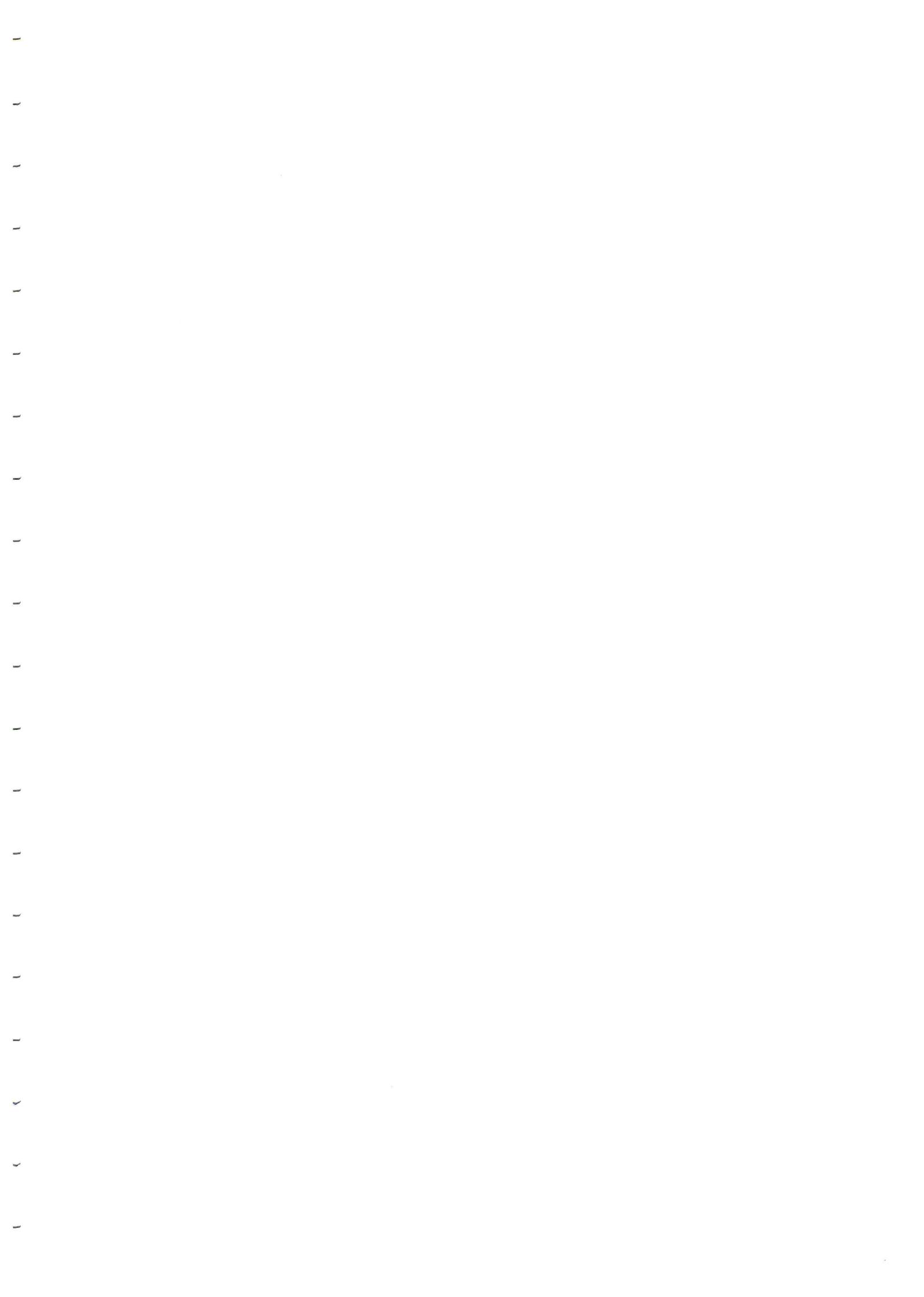
Modification chimique du Styrene butadiène par
chlorométhylation /quaternisation

Soutenu en 11 octobre devant la commission d'examen composée de :

Président :	Mr R.Aiad	Chargé de cours à l'université de Blida
Examineur :	Mr Y.Bal	Professeur à l'université de Blida
Promoteur :	Mr S.Moulay	Professeur à l'université de Blida

MA-540-16-1

Promotion 2010



Remerciements

Touts d'abords nous tenons à remercier le bon dieu, le tout puissant de nous avoir donné la force et la patience pour accomplir ce travail.

Nos vifs remerciements est notre profonde gratitude vont à notre promoteur monsieur MOULAY SAAID d'avoir accepté la charge d'encadrer ce travail.

Je remercie aussi Mme CHANANE BENGUERGOURA Hassiba pour ses conseils et surtout pour avoir sa maîtrise et ses connaissances poussées dans le thème de ce travail

Je tiens à remercier les membres du jury pour l'honneur qu'ils nous font en acceptant d'évaluer ce travail.

En fin, nous ne terminons pas sans remercier tous nos professeurs du département de chimie et toute personne qui nous a aidé de près ou de l'ion à l'élaboration de ce thèse.

Résumé

Notre travail consiste à préparer des membranes denses par chlorométhylation et quaternisation du copolymère styrène-butadiène.

Par variation des rapports molaires des réactifs, on peut synthétiser une gamme des membranes ce qui est confirmé par des analyses : Spectroscopie infrarouge et microscopie électronique à balayage (MEB).

Nous avons estimé les performances de quelques membranes, afin d'éliminer des traces de toluène.

Abstract

This study deals with preparation of the dense membrane, using the chloromethylation and quaternisation of styrene-butadiene.

By variation of molar ratios of the reagents, we could develop different membranes with various characteristics, which was the performance of synthesized membranes, in order to take care of toluene.

ملخص

هذا العمل على صناعة أغشية غير نافذة بواسطة الكلورومتلاسيو و الكوارترنيزاسيو بتغير النسب المولية للمتفاعلات قمنا بتحليل لتثبيت التغيرات الحاصلة في الأغشية

SOMMAIRE

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

Partie théorique

Chapitre I pervaporation

I.Pervaporation	2
I.1.Définition.....	2
I.2.Caractérisation du transfert pervaporatif	3
I.2.1.Le flux de matière.....	3
I.2.2.La sélectivité.....	3
I.3.Les paramètres influençant la pervaporation.....	4
I.3.1.La température.....	4
I.3.2.Pression en aval de la membrane.....	4
I.3.3.Epaisseur de la membrane.....	5
I.4.Mécanisme du transfert en pervaporation.....	5
I.5.Les membranes en pervaporation.....	5
I.5.1.Propriétés des films obtenus.....	6
I.5.2.Nature des différentes membranes	6
I.6.Application de la pervaporation.....	6

CHAPITRE II MODIFICATION CHIMIQUE DU SBR

II.1.Le copolymère styrène butadiène (SBR).....	8
II.2.Synthèse du SBR.....	8
II.3.Propriétés du copolymère styrène butadiène (SBR).....	9
II.4.Utilisation du copolymère styrène butadiène(SBR).....	9
II.5.Choix du SBR.....	9
II.5.1.Paramètres de solubilité de HILDBRAND-HANSEN.....	10
II.5.2.Paramètres d'interaction de FLORY-HUGGINS.....	10
II.6.Modification sur polymère pour l'amélioration de leurs propriétés de séparation.....	11
II.6.1.La réticulation.....	11
II.6.2.Greffage.....	12
II.6.3.Mélange de polymère.....	12
II.6.4.Copolymérisation.....	12
II.7.Réaction de chlorométhylation.....	14
II.7.1.Méthode de chlorométhylation.....	14
1/Chlorométhylation avec le chlorométhyle (CMME).....	14
2/Chlorométhylation par production de CMME in situ.....	15
a/Méthode à base de formaldéhyde.....	15
b/Chlorométhylation à base de méthylal.....	15
c/Méthode à base de chlorure de méthoxyacétyle.....	15
III.8.Quaternisation.....	16

Chapitre III

Partie expérimentale

III.1.Introduction.....	17
III.2.Produits utilisés.....	18
III.3.Montage expérimentale.....	18
III.4.Mode opératoire.....	19
III.4.1.La chlorométhylation.....	19
III.4.2.La quaternisation.....	19
III.5.Caractérisation des membranes.....	20
III.5.1.Testes de solubilités.....	20
III.5.2.Spectroscopie infrarouge.....	21
III.5.3.Interprétation des spectres infrarouges.....	21
III.5.4.Microscopie électronique à balayage.....	26
III.5.5.Interprétation des images MEB.....	26
III.6.Mesure de sorption.....	28
a/Méthodologie de mesure de gonflement en fonction de temps.....	29
b/Méthodologie de mesure de sorption sélective.....	29
III.7.Application de la technique de pervaporation.....	31
a/Description de la cellule de pervaporation.....	31
b/Description de la station de pervaporation.....	31
c/Fractionnement de mélange toluène/méthanol par pervaporation.....	32
Conclusion générale.....	33
Références bibliographiques	
Annexes	

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Valeurs des paramètres d'interaction et des paramètres de solubilités.....	9
Tableau III.1 : Produit chimique utilisés.....	17
Tableau III.2 : Condition de chlorométhylation du SBR et les propriétés des produits obtenus.....	18
Tableau III.3 : Condition de quaternisation et les propriétés des produits obtenus.....	19
Tableau III.4 : Test de solubilités.....	19
Tableau III.5 : Bandes caractéristiques des groupements fonctionnels du SBR.....	21

Liste des figures

Figure I.1 : Représentation schématique de la pervaporation.

Figure I.2 : Schéma de principe de la pervaporation.

Figure II.1: Le mécanisme réactionnel de la chlorométhylation et de la quaternisation.

Figure II.2 : Le mécanisme réactionnel de la chlorométhylation.

Figure III.1 : Schéma d'un montage à reflux.

Figure III.2 : Spectre infrarouge du SBR dans le chloroforme.

Figure III.3 : Spectre infrarouge du SBR chlorométhylé.

Figure III.4 : Spectre infrarouge du SBR chlorométhylé quaternisé.

Figure III.5 : Représentation des résultats MEB de SBR dans le chloroforme ;SBRC et SBRCQ.

Figure III.6 : Taux de gonflement du SBR chlorométhylé quaternisé dans les mélanges toluène/ méthanol à différents pourcentages massiques en toluène à 25°C.

Figure III.7 : Schéma du montage utilisé pour la désorption.

Figure III.8 : Variation de la sélectivité de sorption en fonction du pourcentage massique en toluène à 25°C.

Figure III.9 : Représentation de la cellule de pervaporation.

Figure III.10: Représentation schématique de la station de pervaporation.

Liste des abréviations

CMME : Chlorométhylméthyléther

FTIR : Infrarouge à transformée de Fourier

MAC : Chlorure de méthoxyacétyl

min : minute

SBR : styrène butadiène

SBRC : styrène butadiène chlorométhylé quaternisé

C : Celsius

PVP: Poly(2-vinyl pyridine-co-styrene)

THF: tétrahydrofurane

DMF: diméthylformamide

Introduction général

Introduction générale

La pervaporation est le procédé qui permet la séparation des mélanges liquides par vaporisation à travers une membrane, elle est principalement utilisée pour purifier ou concentrer des solutions. L'efficacité de cette technique est fonction de la sélectivité de membrane, et dans une moindre mesure de sa perméabilité. La plupart des travaux concernant la pervaporation ont donc porté sur les matériaux membranaires et sur la façon d'augmenter leur sélectivité sans trop réduire leur perméabilité. L'objectif de ce travail se place dans cet axe, il s'agit d'élaborer des membranes à base de copolymère styrène butadiène destinées à la séparation par pervaporation des mélanges toluène/méthanol. Le choix de ce polymère n'est pas aléatoire mais découle de différents essais de gonflements effectués dans les solvants chlorés, qui ont montré sa grande affinité pour ces solvants, mais il se trouve aussi qu'il absorbe une très grande quantité de solvant, et il devient sous forme de gel, ce qui altère ses propriétés de résistance et de sélectivité. Pour réduire son gonflement il faut renforcer la cohésion interne de la membrane pour avoir une meilleure sélectivité.

C'est dans cette optique que s'oriente notre travail, il s'agit de réticuler le copolymère styrène butadiène (SBR) par chlorométhylation, cette réaction qui consiste à greffer des groupements chlorométhylés (CH_2Cl) sur le noyau aromatique de polymère et une réaction de substitution électrophile, et elle est souvent accompagnée par des réactions de réticulation.

Nous avons synthétisé une gamme de membranes avec des propriétés différentes en faisant varier quelques paramètres de la réaction de chlorométhylation tel que le rapport $\text{SBR}/\text{Me}_3\text{SiCl}/(\text{CH}_2\text{O})_n$, la quantité du catalyseur et la température.

Nous avons ensuite estimé leurs performances en pervaporation en effectuant des tests de gonflements des différentes membranes, dans des solutions chloroformiques à des concentrations variables, enfin nous avons effectué un essai de pervaporation.

Après une introduction générale, la partie théorique comporte des définitions de certains termes clés. Notre travail est suivi d'une partie expérimentale où nous avons réuni l'essentiel de nos résultats et on termine par une conclusion générale.

Partie théorique

Chapitre I

Pervaporation

I -Pervaporation

La pervaporation est un procédé de séparation membranaire, il est utilisé pour séparer les mélanges organiques qui sont difficiles à séparer par les techniques de séparation conventionnelles comme la distillation et l'extraction [1].

I-1 -Définition

En accord avec de nombreux auteurs, Néel [2] définit le procédé de pervaporation sur la base d'un transfert sélectif à travers une membrane dense. Il consiste à séparer des composés d'un mélange liquide homogène à travers une barrière permselective. La figure (I.1) schématise la manière dont s'effectue le passage sélectif à travers une membrane de pervaporation.

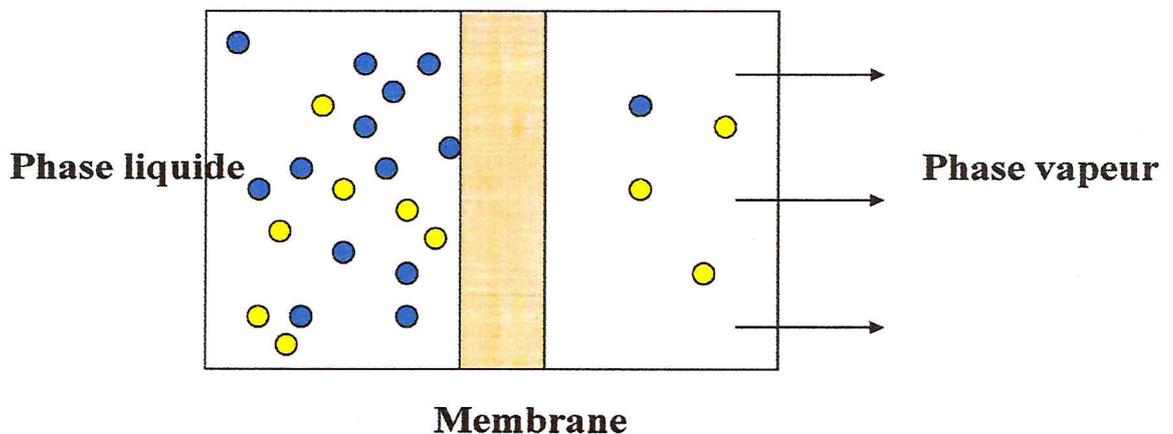


Figure I.1 : Représentation schématique de la pervaporation

Le flux de matière à travers cette barrière est assuré en maintenant la face aval sous faible pression, soit par une mise sous vide, soit en provoquant un entrainement du perméat dans un courant gazeux inerte (figure I.2) [3]. Le pervaporat est ultérieurement isolé par condensation sur une paroi froide.

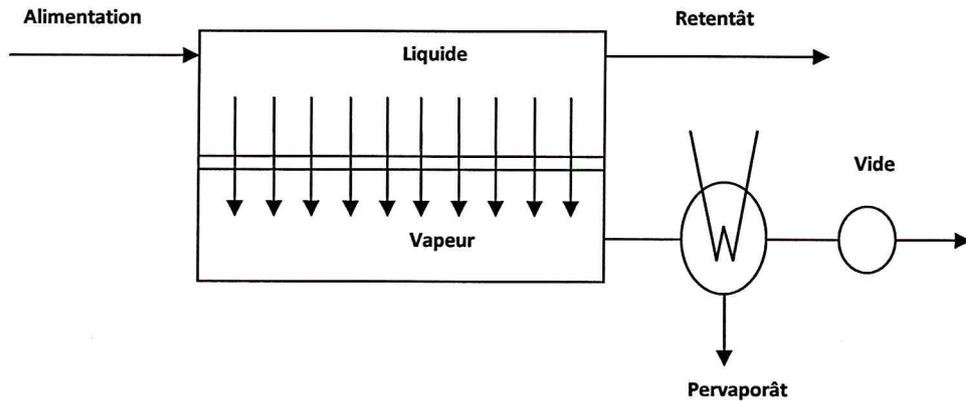


Figure I.2:Schéma de principe de la pervaporation

I-2- Caractérisation du transfert pervaporatif

La qualité du transfert est caractérisée par deux grandeurs qui sont le flux de matière traversant la membrane, et la sélectivité de la séparation [2].

I-2-1-. Le flux de matière

Le perméat change d'état physique au cours de son transfert à travers la membrane, il convient de caractériser son transport par une densité de flux massique J que l'on exprime en $\text{kg.m}^2\text{h}^{-1}$ et qui augmente avec la température selon la loi d'Arrhenius.

En estimant la quantité de pervaporat (m) recueillie après une durée (t) et connaissant la surface de la membrane, on peut déduire le flux comme suit:

$$J = \frac{m}{S t} \quad (\text{I.1})$$

I-2-2-. La sélectivité

Plusieurs grandeurs sont communément employées pour décrire la sélectivité d'une opération de pervaporation. Par analogie avec la distillation, l'expression la plus ancienne due à la volatilité relative des différentes espèces présentes, peut s'exprimer ainsi:

$$\alpha = \frac{c'(1-c)}{c(1-c')} \quad (\text{I.2})$$

Avec

- C' : Teneur massique en aval du composé préférentiellement transféré (kg/kg).
- C : Teneur massique en amont de l'espèce préférentiellement transféré (kg/kg).

$$\beta = \frac{C'}{C} \quad (I.3)$$

Ce facteur est utilisé dans le calcul d'indice de production I qui donne une estimation de la capacité de production de la membrane pour un mélange considéré.

$$I = J(\beta - 1) \quad (I.4)$$

Avec : J , flux massique de pervaporat

I.-3.-. Les paramètres influençant la pervaporation

Il est évidemment possible de perturber un transfert pervaporatif en changeant les conditions opératoires:

I.-3-1-. La température

En général, une élévation de la température du mélange traité entraîne un accroissement du flux de pervaporation, et l'on peut représenter sa variation avec la température par la loi d'Arrhenius [4].

$$J = J_0 e^{\frac{-E}{R(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0})}} \quad (I.5)$$

Avec : J , J_0 , les flux de pervaporation à la température T et T_0 respectivement.

I.-3-2-. Pression en aval de la membrane

La pervaporation est très sensible à toute variation de pression aval. Aptel et Col [5], rapportent qu'une diminution de la pression aval augmente en même temps le flux et la sélectivité de la membrane.

I-3-3-. Epaisseur de la membrane

Les différentes études de l'influence de l'épaisseur de la membrane sur ses caractéristiques montrent que le flux de perméat augmente lorsque l'épaisseur de la membrane diminue, tandis que la sélectivité est peu affectée par ce paramètre .Aptel [6] et Binning [7] ont montrés que la vitesse de transfert est inversement proportionnelle à l'épaisseur de la membrane.

I-4-Mécanisme du transfert en pervaporation

Le transfert pervaporatif implique un système à trois phases: la phase amont (liquide), la membrane et la phase aval (vapeur), chaque molécule franchit l'interface amont, diffuse à travers la membrane puis désorbe à l'interface aval.

I-5- Les membranes en pervaporation

Les membranes utilisées en pervaporation sont des films minces et denses de polymère qui peuvent être obtenus par évaporation du solvant du collodion. Ces films sont souvent préparés sur des supports poreux (membranes asymétriques) qui leur confèrent une bonne résistance mécanique même dans le cas de couches dense très minces. Cependant pour les laboratoires il est préférable de travailler sur des films dénués de tout support (membranes homogènes), afin d'évaluer uniquement les performances intrinsèques des matériaux formés. Ces performances sont fonction de divers paramètres qu'il convient de préciser [5]:

- -La résistance et la stabilité dimensionnelle doivent être suffisantes pour que la membrane résiste aux contraintes de pression, ceci même dans l'état fortement gonflé.
- -La stabilité chimique doit permettre une bonne reproductibilité des performances dans les temps, même à des températures relativement élevées.
- -La perméabilité doit être la plus élevée possible, c'est-à-dire que le rapport des flux du composé à extraire sur celui de l'autre doit être la plus grande possible.

I-5-1- Propriétés des films obtenus

Elles sont liées aux nature et structures des polymères utilisés. Ces derniers, doivent donc être choisis avec le plus grand soin, en fonction de la séparation envisagée. En ce qui concerne la structure de ces polymères, il est important de préciser qu'elle peut présenter un caractère plus ou moins cristallin, ou être complètement amorphe. Les zones cristallines d'un polymère sont dites « peu perméable » aux espèces diffusantes, leur gonflement étant faible. Les zones amorphes se comportent de façon très différentes, ce sont elles qui en pervaporation sont les zones de diffusion des entités migrantes [8-9].

I-5-2- Nature des différentes membranes

Les membranes sont de deux natures :

- -Des membranes hydrophiles, telles que les membranes en polyvinylalcool, polyacrylonitrile ou en acétate de cellulose laissant passer préférentiellement l'eau.
- -Des membranes hydrophobes laissant passer dans un mélange (eau –produit organique), le produit organique (telle que les membranes à base de silicone).

I-6- Applications de la pervaporation

Le progrès substantiel de la recherche dans le domaine membranaire et les applications industrielles ont été observés depuis 1970 .Quant à la pervaporation elle n'a connu de progrès que depuis 1980.Dans les deux dernière décennies, il y'a eu plus de 1000 publication en ce qui concerne les applications de la pervaporation .permis celle –ci on peut citer les plus importantes :

- *Le fractionnement de mélange organique [10-11].
- *L'extraction et récupération d'aromes alimentaire dilués dans des solutions aqueuses [12-13].
- *La séparation du mélange benzène /cyclohexane [14].
- *La récupération de substances organiques "noble" provenant de certains effluents industriels [6-4].
- *L'élimination de traces de substances organique indésirables entraînée dans les effluents industriels [5-6].

La technique de pervaporation à été largement utilisée pour la séparation des mélanges organique/organique particulièrement pour les systèmes qui sont difficile à séparer par les techniques conventionnelles telles que la distillation, l'extraction, etc. A titre d'exemple la séparation des mélanges organique alcool/composé aromatique. , on été étudiés par plusieurs auteurs [15].

Le mélange toluène/méthanol qui fait partie de ce type de mélange et qu'on retrouve dans la préparation du toluène par alkylation du benzène en présence du méthanol, le produit de cette synthèse contient un mélange méthanol/toluène d'où le toluène doit être séparé [16].

Toutefois dans la plupart des applications citées précédemment les membranes vitreuses ont été les plus utilisées en raison de leur grande sélectivité. Contrairement au polymère vitreux, les membranes à bases d'élastomères, montre quant à elles des flux plus élevés mais, des sélectivités limitées.

Dans le présent travail, le poly (styrène-co-butadiène) SBR qui est un élastomère à été modifié par chlorométhylation suivie d'une quaternisation en vue de son utilisation en tant que membrane pour la pervaporation d'un mélange organique/organique à savoir le mélange toluène/méthanol. Le choix du polymère ainsi que celui de la modification envisagée sera détaillé dans le chapitre suivant.

Chapitre II

La modification chimique du SBR

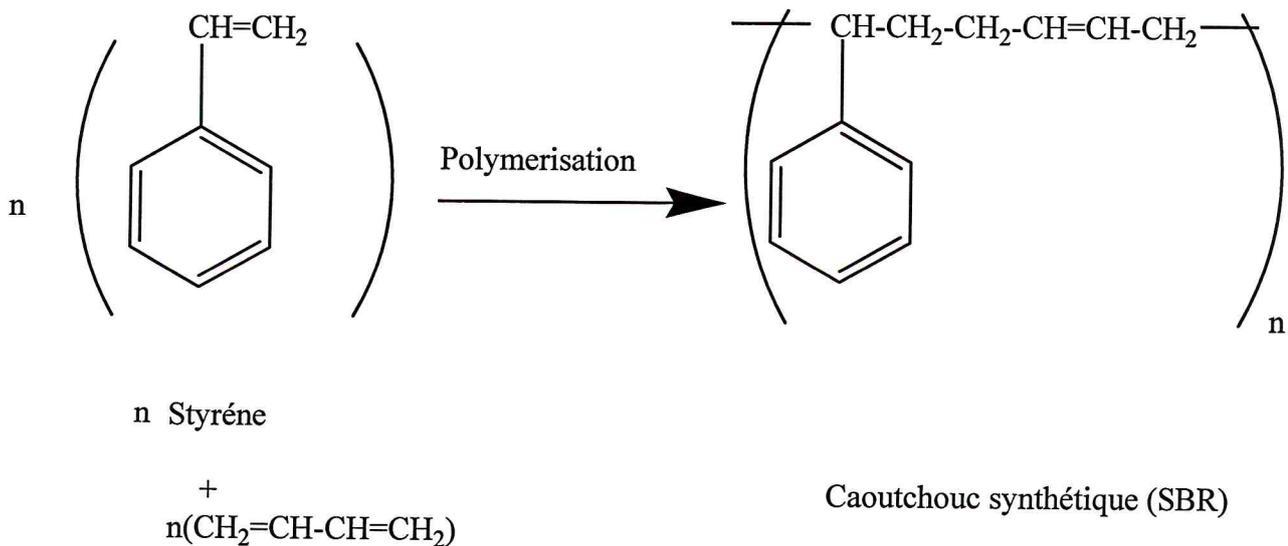
II-1- Le copolymère styrène butadiène(SBR)

Le caoutchouc synthétique dénommé SBR (de l'anglais styrène butadiène rubber), est un copolymère de styrène et but-1,3-diène, appelé au moment de sa découverte en Allemagne caoutchouc BuNa-S, le SBR est produit en quantité deux fois plus importante que le caoutchouc naturel [17].

Il existe une gamme très large de SBR préparé avec des proportions différentes de butadiène et de styrène, dans des conditions de polymérisation différentes, plus la quantité de styrène est élevée, plus les propriétés thermoplastique sont marquées à l'état brut. Certains copolymères thermoplastiques, renfermant jusqu'à 85 % de styrène résistent bien à l'oxygène et aux agents chimiques. Le copolymère contenant 76 % de butadiène et 23,5 % de styrène résiste beaucoup mieux aux craquelures par flexions répétées. Sa résistance à l'abrasion est également accrue, mais son coefficient d'échauffement est supérieure à celui du caoutchouc naturel et il a une moins bonne tenue aux agents atmosphériques [18].

II-2- Synthèse du SBR

La copolymérisation d'un mélange de but-1,3-diène et de styrène donne le SBR [17],:



Les SBR sont obtenus par copolymérisation en émulsion à chaud (50°C), l'amorçage étant provoqué par décomposition thermique de persulfate de potassium $K_2S_2O_8$, ou à froid (5°C), l'amorçage étant provoqué par système redox, composé de sels de fer et d'hydroperoxyde de paramenthanes, ce dernier étant le plus utilisé et permet d'obtenir de meilleurs produits. Ainsi les SBR sont classés suivants le type de copolymérisation (à chaud ou à froid) ainsi que leurs taux de styrène [19]

II-3- Propriétés du copolymère styrène butadiène (SBR)

- -Excellente résistance à l'abrasion et à la flexion
- -Résistance au vieillissement (oxygène, ozone)
- -Faible résistance aux huiles et solvants hydrocarbonés

II-4- Utilisation du copolymère styrène butadiène (SBR)

Leur principale domaine d'utilisation est le pneumatique ou ils sont généralement employés en mélange avec le caoutchouc naturel et le caoutchouc de polybutadiène, ils servent aussi à la fabrication d'articles en caoutchouc : semelles, articles de sports, tuyaux, joints, colles.

II-5- Choix du SBR

Dans la séparation des mélanges organiques par pervaporation, la plus grande considération dans cette section sera la théorie derrière la sélection des matériaux polymériques, la structure de la membrane et les modifications possibles de ces structures pour les rendre plus appropriées pour une séparation donnée.

La sélection d'un matériau polymère pour une séparation est principalement basée sur trois paramètres importants:

- -Grande résistance chimique.
- -Capacité de sorption.
- -Bonne résistance mécanique du film polymérique en solution.

Le polymère doit aussi avoir une bonne affinité avec l'un des composés du mélange à séparer. A cet effet, les paramètres de solubilité et la polarité de la membrane sont des critères à prendre en considération pour développer de nouveaux matériaux.

En général la sélection de polymère compatible avec un mélange à séparer est basée sur les paramètres de solubilité de Hansen (Δ) et le paramètre d'interaction de Florry-Huggins.

II-5-1- Paramètres de solubilité de HILDBRAND-HANSEN

Pour avoir une bonne séparation soluté/solvant, le matériau membranaire doit interagir préférentiellement avec le soluté .Ces interactions résultent des forces dispersives, liaisons hydrogènes, interactions dipôle-dipôle, dont l'effet est pris en compte dans la corrélation de solubilité de HILDBRAND [20]

$$\Delta^2_{12} = (\delta_{d1} - \delta_{d2})^2 + (\delta_{h1} - \delta_{h2})^2 + (\delta_{p1} - \delta_{p2})^2 \quad (II.1)$$

Plus cette somme est faible, plus l'espèce pénétrante et le matériau membranaire ont des propriétés physico-chimiques similaires et donc une bonne solubilité réciproque importante. Toutefois, lorsque le polymère utilisé comme barrière, présente une forte affinité pour un seul des constituants de la charge, celui-ci s'introduit aisément dans la membrane ou sa présence peut plastifier le polymère, et il s'ensuit un accroissement du volume libre, cette expansion du réseau modifie la sélectivité de la pervaporation, au profit de la perméabilité.

II-5-2-. Paramètre d'interaction de FLORY-HUGGINS

Le paramètre d'interaction de FLORY-HUGGINS χ traduit aussi la comptabilité des composés présents dans le mélange à séparer avec le polymère. Les paramètres d'interaction binaire $\chi_{1,3}$ et $\chi_{2,3}$ entre les composés 1 et 2 présent dans la charge et le polymère (noté 3) peuvent être déterminées à partir de l'équation suivante :

$$\chi_{i,3} = \beta + \frac{V_S}{RT} (\delta_S - \delta_P)^2 \quad (II.2)$$

Où i représente les composés 1 ou 2, β est un facteur entropique le plus souvent égal à 0,34, V_S est le volume molaire du solvant, δ_S et δ_P sont les paramètres d'interaction du solvant et du polymère respectivement.

Ainsi plus la valeur de χ est petite, grande sera l'interaction.

D'après les valeurs des paramètres de solubilités et des paramètres d'interaction données dans le tableau II.1, on remarque que le SBR présente une plus grande affinité pour le toluène par rapport au méthanol, ce qui justifie clairement le choix de ce polymère pour cette application.

	$\delta_{HSP} (cal/cm^3)^{1/2}$	$\chi_{i,p}$
SBR	8,55	-
Toluène	8,9	0,39
Méthanol	14,5	2,74

Tableau II.1 : valeurs des paramètres d'interaction et des paramètres de solubilités

II-6 Modifications sur polymère pour l'amélioration de leurs propriétés de séparations

Les premières étapes donc de la recherche d'une membrane sélective consisteront le plus souvent à sélectionner un polymère présentant de fortes interactions avec la molécule à transférer. S'il s'agit de séparer deux molécules de propriétés nettement différentes, on peut alors comparer telle que nous venons de l'évoquer dans le paragraphe précédent les paramètres de solubilité du polymère avec les deux molécules à séparer.

Cependant, si un matériau gonfle trop dans un milieu donné, sans pour autant s'y dissoudre il risque de ne pas répondre au problème posé, la solution consiste alors à procéder à des modifications chimiques du film qui visent à réduire son gonflement sans altérer les propriétés spécifiques de la séparation, dans les paragraphes suivant nous donneront quelques exemples de ces modifications :

II-6-1- La réticulation:

Dans la technologie membranaire, il existe deux raisons pour les quelles le polymère doit être réticulé. La première, c'est de rendre le polymère insoluble au contact de la charge La deuxième raison, c'est de réduire son taux de gonflement, afin d'améliorer sa sélectivité. La réticulation peut être faite selon trois voix :

L'une est à travers réaction chimique en utilisant un composé pour connecter les deux chaînes de polymère, la deuxième méthode se fait par irradiation et la troisième c'est la réticulation physique. [21-22]. D'autre part une réticulation excessive doit être évitée, puisqu'elle rend le polymère rigide avec une perte de sa stabilité dimensionnelle.

II-6-2- Greffage :

Le greffage est une technique de modification de polymère ou des chaînes oligomères sont attachées à la chaîne polymérique principale. Ceci peut se faire par réaction chimique ou par irradiation [23-24].

Neel et ces collaborateurs [25] ainsi que Ellinghorst et al. [26], ont effectué plusieurs recherches sur le greffage par irradiation. Ils ont utilisé le PVDF (polyvinylidène fluorure) et le PTFE comme polymère de base et le N-Vinylpyrrolidone, 4-Vinylpyridine, et l'acétate de vinyle, acide acrylique, N-Vinylimidazole en tant que monomère à greffer

II-6-3-Mélange de polymères :

Un mélange de deux polymères qui ne sont pas liés de manière covalente, est appelé mélange de polymères. En principe le mélange est une technique idéale pour la création d'une hydrophobicité optimale dans une membrane hydrophobe. On peut distinguer deux types de mélange:

Les mélanges homogènes, dans lesquels les deux polymères sont miscibles à l'échelle moléculaire pour toutes les compositions, et les mélanges hétérogènes, où les deux polymères ne sont pas totalement miscibles. Toutefois, c'est les mélanges homogènes qui sont considérés comme étant des matériaux membranaires ponctuels pour la pervaporation, puisque les mélanges hétérogènes ne possèdent pas une bonne résistance mécanique [27-28].

II-6-4-Copolymérisation:

La copolymérisation peut être utilisée pour les mêmes raisons pour lesquelles les mélanges de polymères sont utilisés, mais contrairement aux mélanges, les deux polymères sont liés par liaisons covalentes, ce qui confère à la membrane une bonne résistance mécanique.

Un aspect important dans la copolymérisation et le degré de cristallinité .Les copolymères atactique peuvent être totalement amorphe alors que les copolymères greffés présentent un certain degré de cristallinité. Les membranes destinées à être utilisées en pervaporation doivent présenter un certain degré de cristallinité afin de présenter une sorption sélective envers un des composés de la charge [21-27].

Notre étude concerne la modification chimique du SBR afin d'envisager son application en pervaporation, autant que membrane séparatrice pour le mélange toluène/méthanol. Cette modification consiste en une chlorométhylation en utilisant le système paraformaldéhyde/ triméthylchlorosilane et le tétrachlorure de carbone autant qu'agent de chlorométhylation, suivie d'une quaternisation en utilisant le poly (2-vinylpyridine-co-styrène), cette réaction permet à la fois l'introduction d'un groupement polaire (greffage) dans la chaîne principale du SBR et aussi de créer des ponts de réticulation qui vont relier les deux chaînes polymériques du SBR et du PVP tel que le montre le mécanisme suivant :

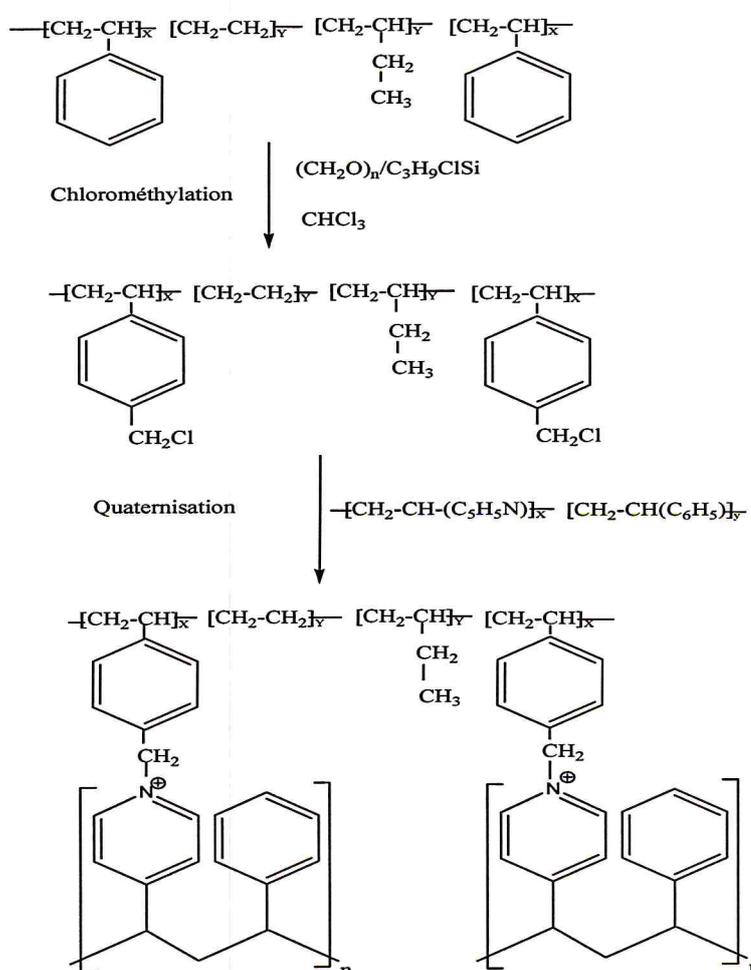


Figure II.1: Le mécanisme réactionnel de la chlorométhylation et de la quaternisation

II-7-Réaction de chlorométhylation

La réaction de chlorométhylation, est une réaction de substitution électrophile, qui consiste à greffer des groupements chlorométhyles (-CH₂Cl) sur les noyaux aromatiques des chaînes du polymère. La littérature a indiqué que la chlorométhylation est efficace sur la plupart des composés aromatiques, mais délicate dans le cas des composés phénoliques ou aminés car elle donne souvent des polymères [28], le mécanisme réactionnel de la réaction de chlorométhylation est représenté dans le schéma suivant (figure II.2)

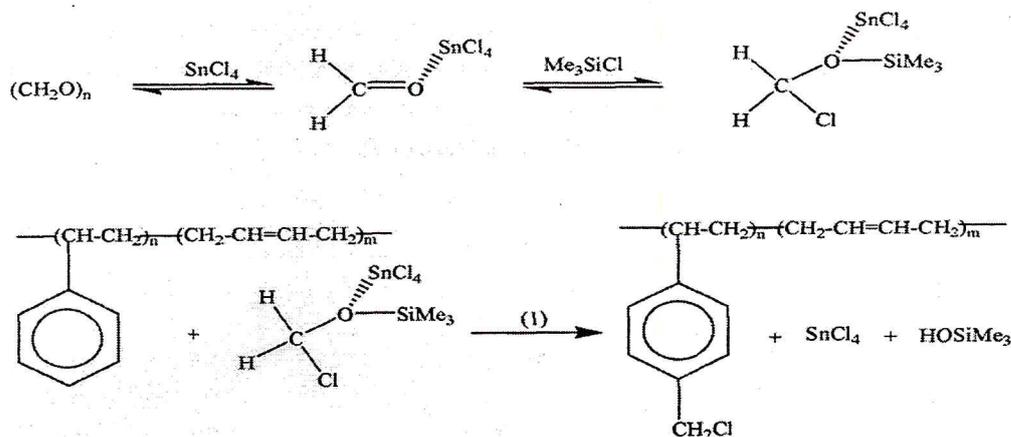


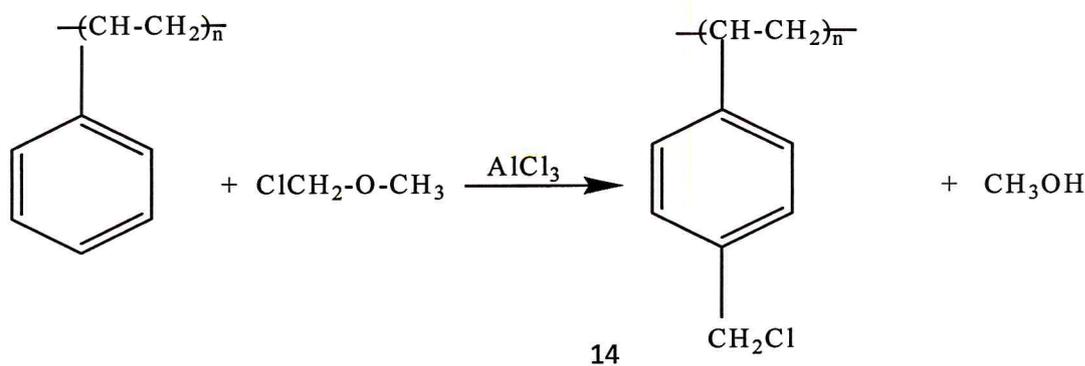
Figure II.2: Le mécanisme réactionnel de la chlorométhylation

II-7-1- Méthodes de chlorométhylation

Il existe plusieurs méthodes de chlorométhylation, le but de chaque méthode est d'obtenir un taux de chlorométhylation maximal, en produisant le moins possible de réticulation secondaire.

1-Chlorométhylation avec le chlorométhylether (CMME)

Cette méthode de chlorométhylation est la plus répandue. Elle a été initialement introduite par Mc. Burney et utilise le chlorométhylether (CMME) en présence d'un catalyseur du type acide de Lewis tel que AlCl_3 [29]



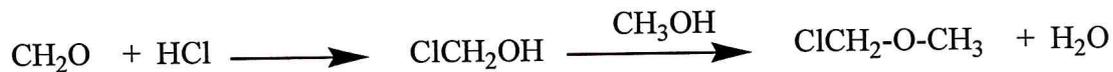
Une teneur élevée en catalyseur, un temps de réactions prolongées et une température élevée sont les conditions qui donnent un taux de chlorométhylation important, mais qui favorisent aussi la réaction secondaire de réticulation.

2-Chlorométhylation par production du CMME in situ

Ces méthodes ont pour but de réduire les dangers des vapeurs du CMME ($T_{eb} = 58^{\circ}\text{C}$)

a/méthode à base de formaldéhyde

Le CMME peut être synthétisé à partir d'un mélange de formaldéhyde et de méthanol, en solution aqueuse saturée en acide chlorhydrique.



b/ Chlorométhylation à base de methylal

Le diméthoxyméthane (methylal) constitue l'un des réactifs les plus utilisés pour la chlorométhylation des substances aromatiques, en présence de chlorure de thionyle (SOCl_2) et de tétra chlorure d'étain comme catalyseur.

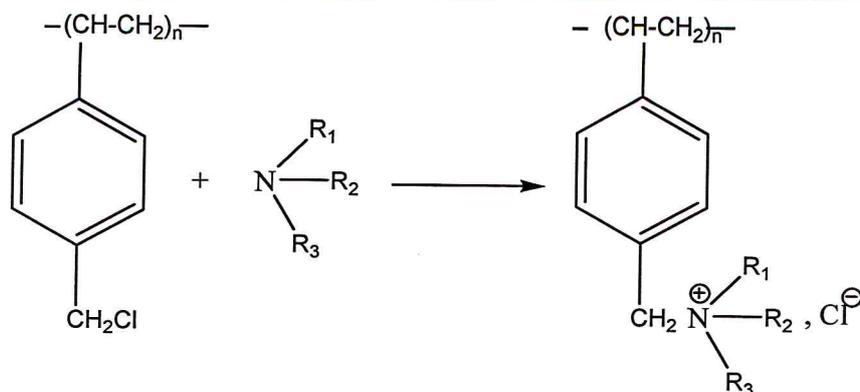


c/méthode à base de chlorure de methoxyacétyle

Le chlorure de methoxyacétyle (MAC) a été initialement utilisé par Mc.Killop[30], pour la chlorométhylation d'un certain nombre de composés aromatiques ayant un bas poids moléculaire, en présence de trichlorure d'aluminium (AlCl_3) et dans des solvants comme le nitrométhane et le disulfure de carbone.

II-8- Quaternisation

En principe, le schéma réactionnel est simple et se fait selon la réaction de Menshutkin, et donne des résines échangeuses d'anion :



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

Les sels d'ammonium quaternaires supportés par le polystyrène sont souvent utilisés comme catalyseurs du transfert de phase dans la synthèse organique [31], tel que la substitution nucléophile [32], l'oxydation [33], et la réduction [34]. Par exemple, pour la réduction de l'acétophénone par l'hydrure de bore nécessite une résine échangeuse d'anion, ainsi un catalyseur de transfert de phase a été synthétisé à base de polystyrène(8) [35]

Chapitre III
Partie expérimentale

III.1. Introduction :

Notre étude concerne la préparation et la caractérisation de membranes polymériques à base du SBR modifié par chlorométhylation suivie d'une quaternisation et leur application en pervaporation pour extraire le toluène des mélanges toluène/méthanol. Ce polymère très utilisé pour la pervaporation de composés organiques des mélanges hydro-organique, fait partie des rares polymères hydrophobes qui peuvent donner naissance à des films résistants. Cette qualité, alliée à son caractère filmogène, ainsi que sa forte affinité pour le toluène a motivé notre choix.

Cependant, il a été nécessaire de modifier la structure du film SBR vu sa grande affinité avec le toluène, et afin de consolider le réseau polymérique ; nous avons en premier lieu eu recours à la chlorométhylation du noyau benzénique, et en deuxième lieu, vue la polarité du mélange à séparer, on a penser à introduire un groupement polaire et à cet effet nous avons greffer sur les noyaux déjà chlorométhylés le poly(2-vinylpyridine-co-styrène).

Les conditions opératoires de la réaction de chlorométhylation sont l'attaque du SBR par un mélange de paraformaldéhyde/ trichlorométhylsilane avec une solution du tétrachlorure d'étain comme catalyseur.

Pour obtenir la membrane "idéale" avec un taux de chlorométhylation convenable, le plus bas possible, on a tout d'abord étudié les effets des paramètres suivants :

- *le rapport molaire : Unité structurale du SBR/ paraformaldehyde/ trichlorométhylsilane.
- *la quantité du catalyseur.
- *la température.

Après avoir sélectionné les conditions opératoires qui donnent le taux de chlorométhylation optimale, et après isolation du produit tel qu'on va le voir dans le mode opératoire nous avons procéder à la quaternisation, et dans ce cas aussi, selon les propriétés des films obtenus, nous avons fait varier la quantité du poly (2-vinylpyridine-co-styrène) introduite.

III.2. Produits utilisés

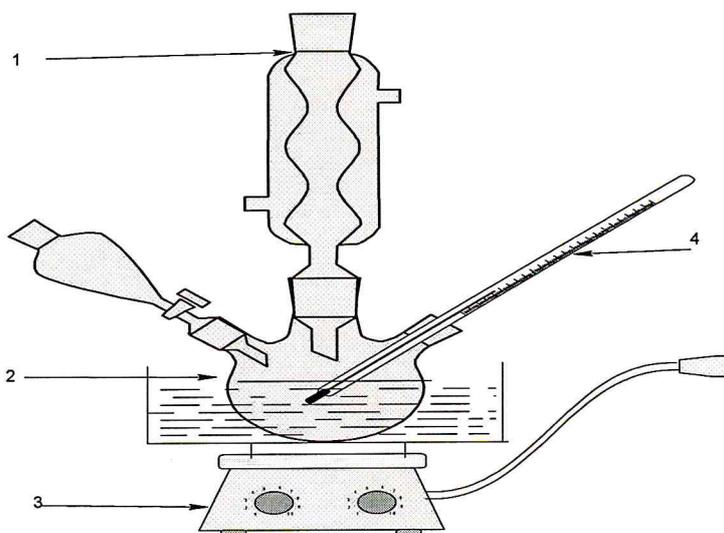
Les produits chimiques que nous avons utilisés durant notre étude n'ont subi aucune purification préalable et sont énumérés dans le tableau suivant:

Produit	Formule chimique	Origine	Caractéristique
Poly (styrène-co-butadiène)	$[-CH_2CH(C_6H_5)-]_x$ $[-CH_2CH=CH_2-]_y$ $[-CH_2CH(C_6H_5)]_z$	Aldrich chemical company	30% Styrene $d=0.940$
Chloroforme	$CHCl_3$	Panreac	Pureté 99.0% $d=1.476-1.486$
Parformaldéhyde	$(CH_2O)_n$	Aldrich chemical company	$d=0.880$ Pureté =95%
Chlorure de triméthylsilane	C_3H_9ClSi	Merck	Pureté =99% $d=0.859-0.861$
Tétrahydrofurane THF	C_4H_8O	Panreac Quimica	Pureté =99.5% $d=0.888-0.891$
Tétrachlorure d'étain	$SnCl_4$	Acros	Pureté =99% $d=2.232$
Poly(2-vinyl pyridine-co-styrene)	$[-CH_2-CH-(C_5H_5)-]_x$ $[-CH_2CH(C_6H_5)]_y$	Aldrich chemical company	30% Styrene

Tableau III.1:Produits chimiques utilisés

III.3. Montage expérimental

Les expériences ont été réalisées dans le montage si dessous :



1- Réfrigérant
2- Ballon tricol.

3- Plaque chauffante+agitateur magnétique+thermocouple
4- thermomètre

Figure III.1 : Schéma d'un montage à reflux

III.4. Mode opératoire

III.4.1. La chlorométhylation

Dans un ballon de 50 ml on solubilise sous agitation 1g de copolymère de styrène-Co-butadiène (SBR) contenant 45% en styrène, dans 20ml du chloroforme à température ambiante. Puis on ajoute un mélange de paraformaldéhyde/chlorure de triméthylsilane. Après la dissolution totale de paraformaldéhyde, on ajoute la quantité nécessaire du tétrachlorure d'étain comme catalyseur à 40°C pendant 2 heures. Le produit obtenu est ensuite précipité dans l'éthanol, puis filtré. Le précipité blanc obtenu est ensuite séché dans l'étuve pendant 24 heures. Les conditions opératoires de la réaction, ainsi que les propriétés des produits obtenus sont résumées dans le tableau suivant :

Essai	Rapport molaire US/Me ₃ SiCl/(CH ₂ O) _n	Quantité du catalyseur (ml)	Température (C°)	Temps réactionnel (min)	Observation
SBR(1)	1:1:1	5	25	30	Précipité jaune
SBR(2)	1:2:2	5	25	30	Précipité jaune
SBR(3)	1:3:3	5	25	30	Précipité jaune
SBR(4)	1:3:3	5	40	3	Précipité jaune
SBR(5)	1:3:3	4	40	10	Précipité jaune claire
SBR(6)	1:3:3	2	40	240	Précipité blanc

Remarque : Masse du SBR=1g, les rapports utilisés sont des rapports molaires. US signifie unité structurale

Tableau III-2: Conditions de chlorométhylation du SBR et propriétés des produits obtenus.

III.4.2. La quaternisation

A la lumière des résultats précédents, on remarque que le dernier essai est le plus approprié, puisqu'il permet de donner un précipité blanc. Après séchage du produit de chlorométhylé, obtenu selon les conditions énumérées précédemment, on pèse 0.15g de PVP (polyvinylpyridine-co-styrène) contenant 30% de styrène qu'on solubilise dans 30 ml de THF dans un montage à reflux.

Après la dissolution complète on rajoute 1g de polymère chlorométhylé, on laisse la réaction de quaternisation se faire à 40°C pendant 2 heures jusqu'à formation du gel. Le gel ainsi obtenue est ensuite étalé sur une plaque en verre puis laissé sécher à l'air libre pendant 24 heures jusqu'à évaporation totale du solvant.

Essai sur :	Quantité du PVP (g)	Température (C°)	Temps réactionnel (min)	Observation
Polymère chlorométhylé SBR(1)	0.30	25	45	Film rigide
Polymère chlorométhylé SBR(2)	0.30	25	60	Film rigide
Polymère chlorométhylé SBR(3)	0.30	25	90	Film rigide
Polymère chlorométhylé SBR(4)	0.30	25	5	Gel
Polymère chlorométhylé SBR(5)	0.30	25	20	Gel
Polymère chlorométhylé SBR(6)	0.30	40	120	Film rigide
Polymère chlorométhylé SBR(6)	0.15	40	120	film souple

Note : Masse du polymère chlorométhylé=0.976g, les rapports utilisés sont des rapports molaires.

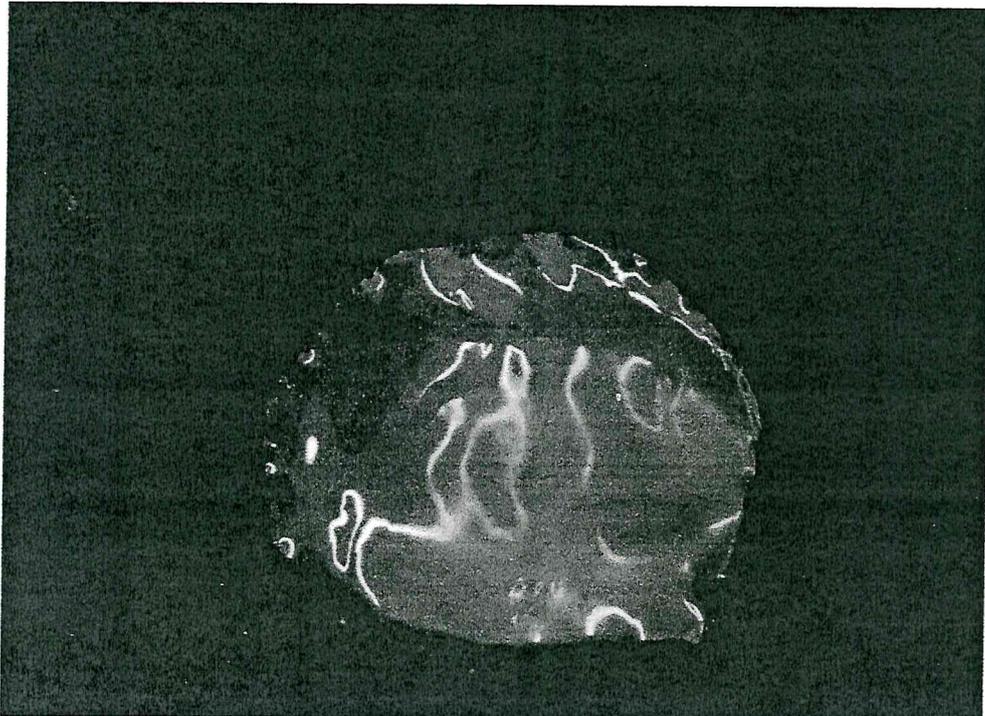
Tableau III-3: Conditions de quaternisation et les propriétés des produits obtenus

III.5. Caractérisation des membranes :

Le SBR chlorométhylé et quaternisé à été caractérisé par les méthodes suivantes :

III.5.1. Testes de solubilités

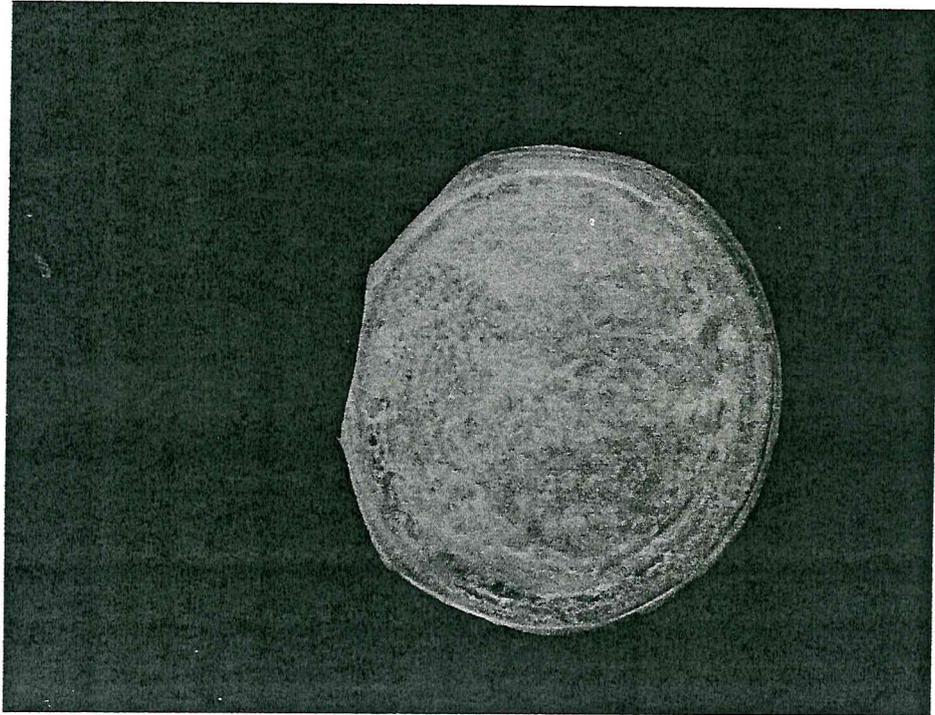
Les propriétés de solubilité du SBR et du PVP ainsi que le produit chlorométhylé SBRC, sont résumées sur le tableau III.4. On remarque que le SBRC est soluble dans les solvants non-polaires et insoluble dans les solvants polaires. Alors que le SBRCQ qui est le SBR chlorométhylé et quaternisé il est insoluble dans tout ces solvants.



Membrane du SBR dans le chloroforme



Membrane du SBRC



Membrane du SBRCQ

	Eau	Méthanol	THF	DMF	Cyclohexane	CHCl ₃
SBR	-	-	+	-	+	+
PVP	+	+	+	+	-	
SBRC	-	-	+	-	+	+

- + : soluble
- - : insoluble
- SBRC : SBR chlorométhylé.

III.5.2. Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge est une des méthodes utilisées pour l'identification des molécules organiques et inorganiques à partir de leurs propriétés vibrationnelles (les méthodes principales restent la RMN et la spectrométrie de masse). En effet, le rayonnement infrarouge excite des modes de vibration (déformation, élongation) spécifiques de liaisons chimiques.

La comparaison entre rayonnement incident et transmis à travers l'échantillon suffit par conséquent à déterminer les principales fonctions chimiques présentes dans l'échantillon. Le film SBR et les membranes ont été caractérisées par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier avec l'appareil FTIR du type JASCO 4100

III.5.3. Interprétation des spectres infrarouge

Le spectre FTIR du SBR sous forme d'un film représenté dans la figure III-2, regroupe les différentes bandes caractéristiques des groupements fonctionnels du SBR qui sont rassemblées dans le tableau III-5. Quant au spectre FTIR du SBRC montre en plus des bandes caractéristiques du SBR, l'apparition de deux pics l'un vers 1259 jusqu'au 1261 cm⁻¹ et l'autre à 800,74 cm⁻¹ relatifs au groupement chlorométhyle -CH₂Cl (figure III.3).

Le spectre FTIR du SBRCQ montre un pic caractéristique à 1357,64cm⁻¹, représentant la vibration d'élongation de la liaison C-N. Ces observations indiquent qu'un groupement ammonium quaternaire a été introduit dans la chaîne moléculaire du SBR.

Bandes caractéristiques (cm⁻¹)	Attribution
2918,90-2921,64-2923,56-2986,23	Elongation des C-C des groupements méthylènes -CH ₂
2845,81-2845,75-2866,67-3024,27-3007,39	Elongation des C-C des groupements méthylènes -CH ₂
1715,37-1876,4-1947,75	Aromatiques des déformations C-H aromatiques
1600,99	Vibration des groupements C=C des alcènes non aromatiques
1492,73-1450,22-1488,87-1448,28-1592,91	Pics caractéristiques du noyau aromatique
912,165-966,08-967,32-911,73-972,912	Déformation des groupements C-H des alcènes substitués
749,91-567,28-715,90-701,25-545,27-769,458-547,685	Vibration des groupements =C-H aromatiques

Tableau III-5: Bandes caractéristiques des groupements fonctionnels du SBR

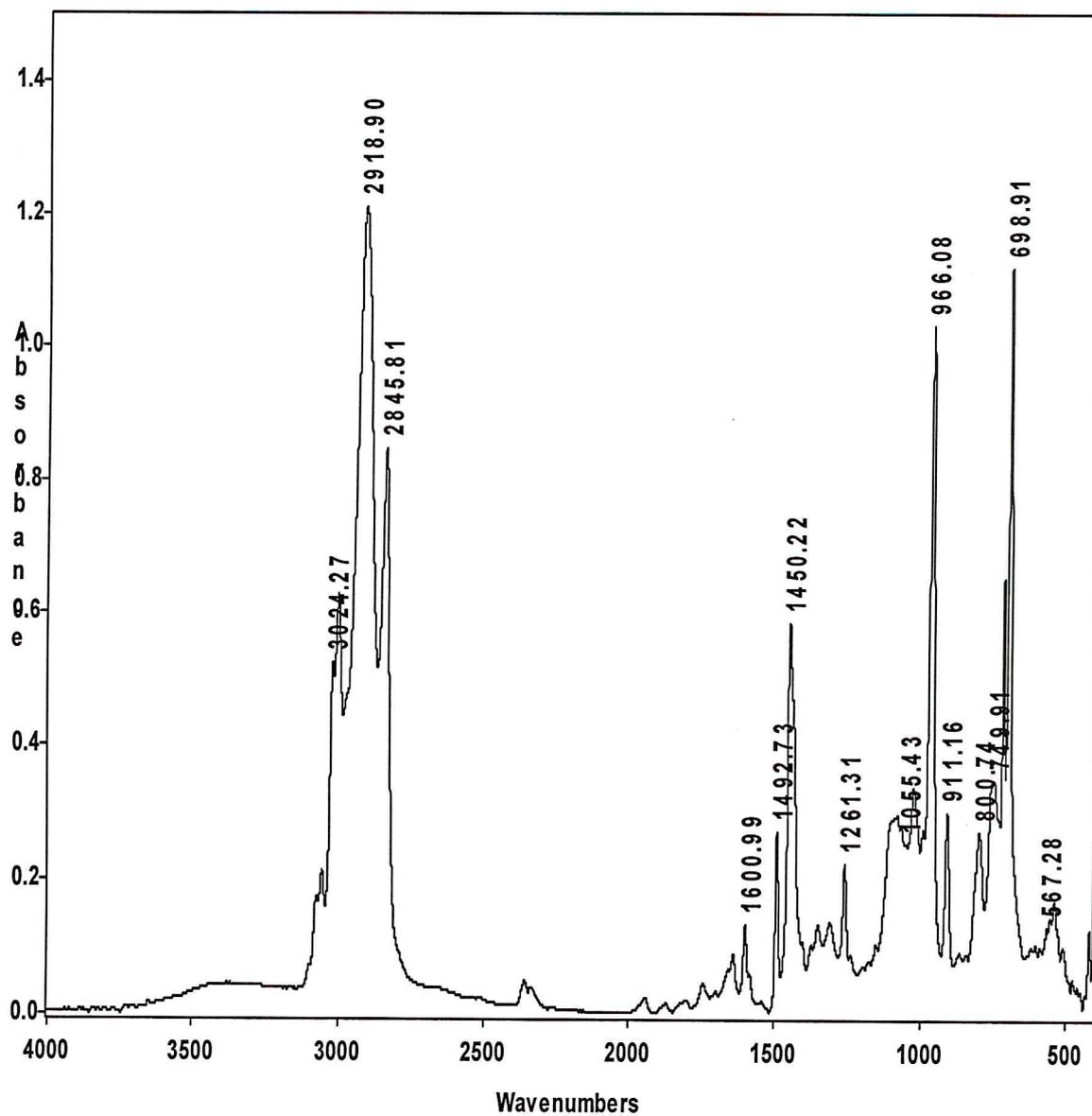


Figure III-2 Spectre infrarouge du SBR dan le chloroforme

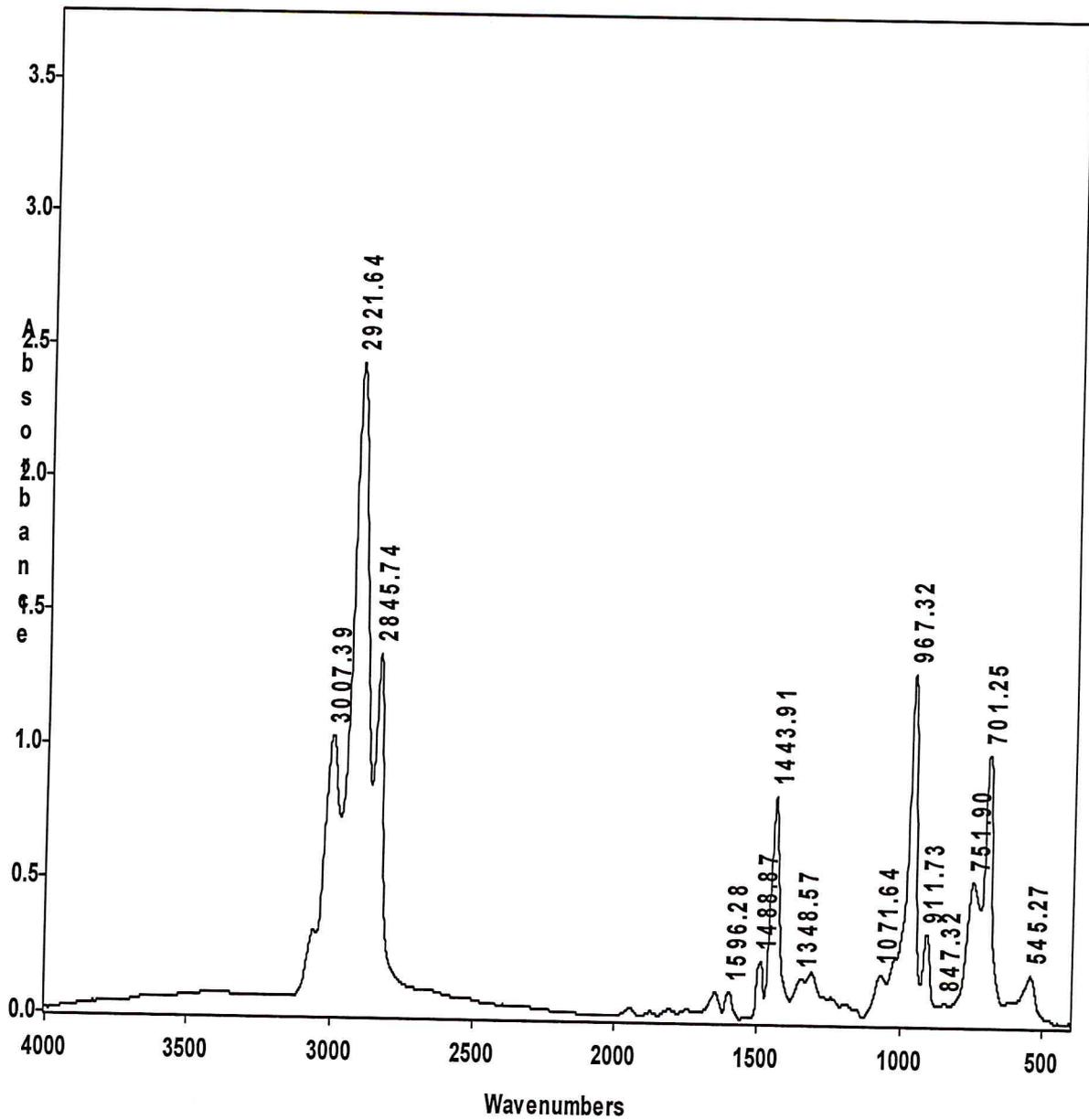


Figure III-3: Spectre infrarouge de SBR chlorométhylé

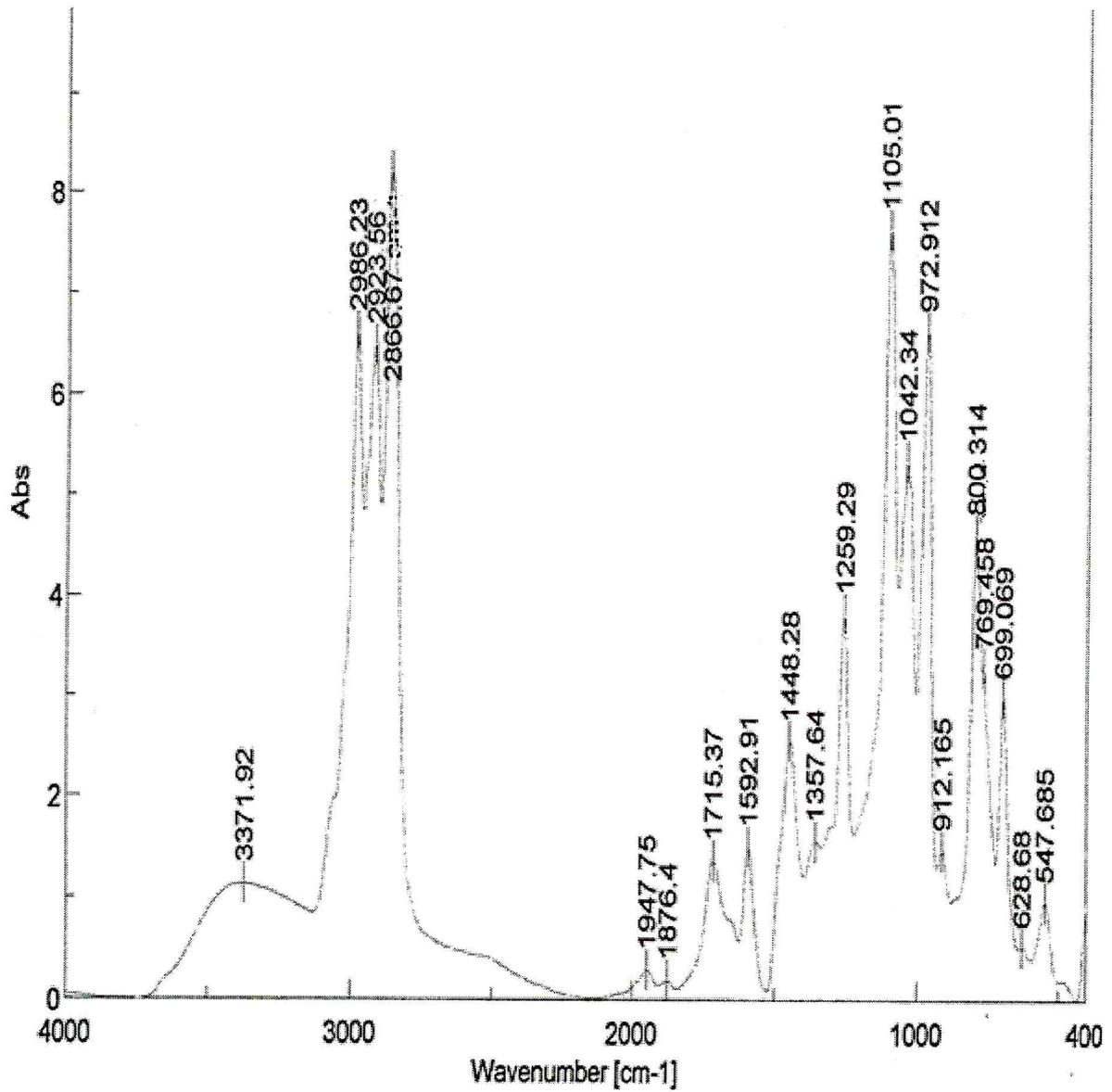


Figure III-4: Spectre infrarouge de SBR chlorométhylé quaternisé

III.5.4. Microscopie électronique à balayage

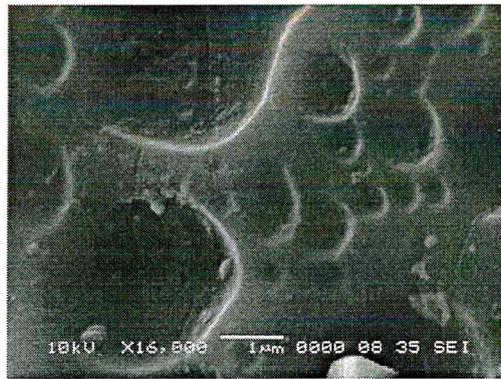
La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour *Scanning Electron Microscopy* en anglais) est une technique de microscopie électronique basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon.

L'examen de la morphologie des surfaces du SBR, du SBR chlorométhylé ainsi que du SBR chlorométhylé et quaternisé a été fait par microscopie électronique à balayage sur un appareil du type XL.20.PHILIPS

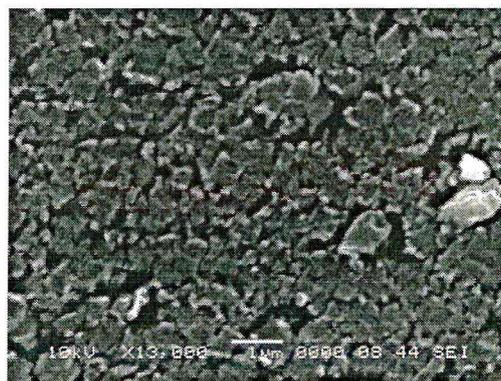
III.5.5. Interprétation des images MEB

Les résultats MEB qui figurent en dessous du SBR sous forme d'un film montrent :

- a- La surface uniforme et continue ;
- b- La surface discontinue et rugueuse ;
- c- Apparition d'une sphère qui ressemble à des vésicules.



a



b



c

Figure III.5 : représentation des résultats MEB de :

a- SBR dans le chloroforme.

b- SBRC.

c- SBRCQ.

III.6. Mesure de sorption

L'étude du phénomène de sorption du mélange liquide par membrane constitue une étape très importante du mécanisme de pervaporation, car la variation du flux en fonction de l'augmentation du degré de réticulation est similaires à celle du gonflement en fonction de ce même paramètre .En effet, plus la sorption d'un solvant est importante, plus son flux est élevé.

Afin de mettre en évidence l'efficacité en pervaporation des membranes préparées, nous avons tout d'abord réalisé des tests de sorption qui permettent d'estimer le gonflement total puis la sélectivité de sorption.

A/ Méthodologie de mesure de gonflement en fonction du temps

Un échantillon de masse m_0 du polymère obtenue est immergé dans un des mélanges toluène/méthanol de différentes fractions massiques allant de 5 à 70 % en toluène. Après chaque intervalle régulier de temps t (minutes), on fait sortir l'échantillon du milieu liquide, on essuie très rapidement sa surface et on le pesé. Le taux de gonflement G est déterminé par la relation suivant:

$$\%G = \frac{m-m_0}{m_0} \times 100 \quad (\text{III.1})$$

Avec : m : La masse de l'échantillon à l'état gonflé.

- m_0 : La masse de l'échantillon à l'état sec.

Les différentes courbes représentant la variation du taux de gonflement en fonction du temps dans les mélanges toluène/méthanol à différent pourcentages massiques en toluène sont schématisées sur la figure (III.2). On remarque d'après ces courbes que plus la quantité de toluène augmente plus le gonflement augmente, ce qui s'explique parfaitement à partir des valeurs des paramètres de solubilités données dans le chapitre précédent, qui montre la trop grande affinité du SBR vis-à-vis du toluène par rapport à celle du méthanol.

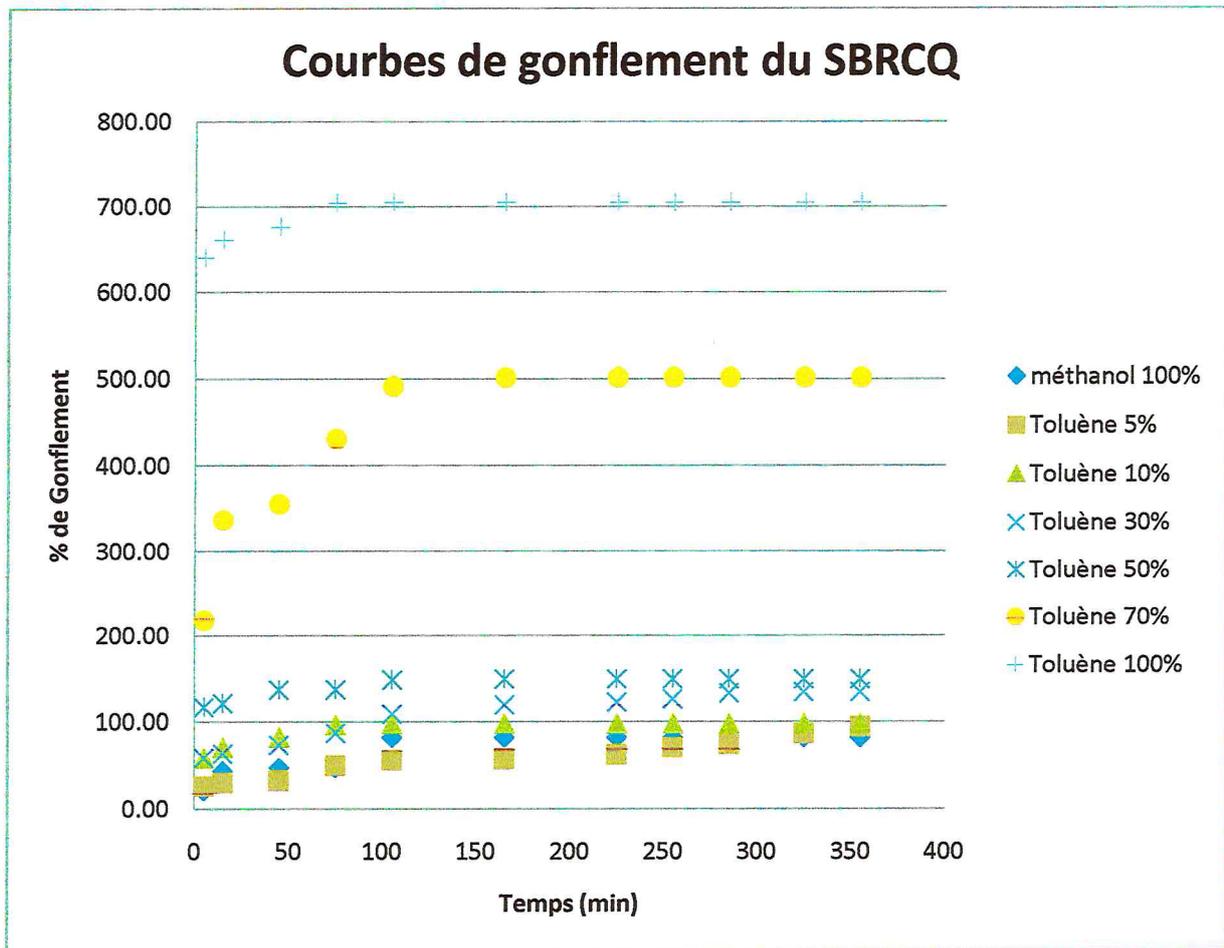


Figure III.6- taux de gonflement du SBRCQ dans les mélanges toluène/méthanol à différents pourcentages massiques en toluène à 25°C

B / méthodologie de mesure de sorption sélective

Un échantillon de masse m_0 du polymère obtenue est immergé dans un des mélanges toluène/méthanol de différentes fractions massiques allant de 5 à 70% en toluène. Une fois l'équilibre atteint (stabilité de la masse du polymère gonflé), l'échantillon, rapidement essuyé à l'aide d'un papier absorbant, est pesé dans un récipient étanche (afin d'éviter les pertes dues à l'évaporation) sur une balance précise au milligramme.

Une fois pesé, l'échantillon est de nouveau plongé dans la solution contenant le mélange étudié avec lequel il restera en contact pendant au moins deux heures. Ensuite nous procédons à sa désorption afin de déterminer sa capacité de sorption envers chacune des deux espèces du mélange d'immersion. L'opération de désorption a été réalisée sur un montage que nous avons représenté sur la figure III-7

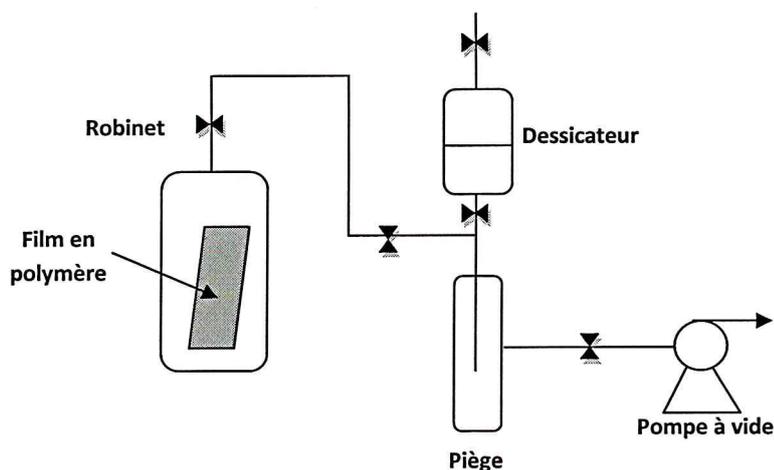


Figure III.7-schéma du montage utilisé pour la désorption

Le film gonflé, auquel on retire de nouveau le liquide superficiel, est introduit dans un réacteur en verre (munit d'un robinet) que l'on connecte à une station de vide. Un piège placé sur le circuit est maintenu à la température de l'air liquide, permet de recueillir le désorbat.

Pour faciliter la désorption dont la durée peut varier selon l'épaisseur du film, le réacteur contenant le polymère gonflé est chauffé d'une façon graduelle, suffisamment lente jusqu'à 40°C.

La désorption achevée, nous procédons à la pesée de l'échantillon sec pour savoir si tout le liquide a été désorbé. Le désorbat recueilli est ensuite analysé par mesure de son indice de réfraction afin d'estimer la quantité de toluène absorbée par la membrane. Ainsi, à partir de la masse totale absorbée et la quantité de toluène correspondante, on peut estimer la sélectivité de sorption en utilisant l'équation suivante :

$$\alpha_s = \frac{y_{m,\text{toluène}}/y_{m,\text{méthanol}}}{x_{f,\text{toluène}}/x_{f,\text{méthanol}}}$$

Où $y_{m,i}$ et $x_{f,i}$ représentent la concentration du composé i dans la membrane et dans la charge. La figure III- donne la variation de la sélectivité de sorption de la membrane SBRCQ en fonction du pourcentage massique du toluène dans les mélanges toluène/méthanol.

Cette courbe indique clairement que plus la quantité de toluène dans la charge augmente, plus la sélectivité de sorption diminue c'est-à-dire que la membrane devient moins sélective, ce qui s'explique par le fait que la forte affinité qu'il y a entre le toluène et la membrane entraîne une expansion du réseau macromoléculaire ce qui permet au second composé qui est méthanol de s'introduire à l'intérieur de la membrane, d'où la nette diminution de la sélectivité.

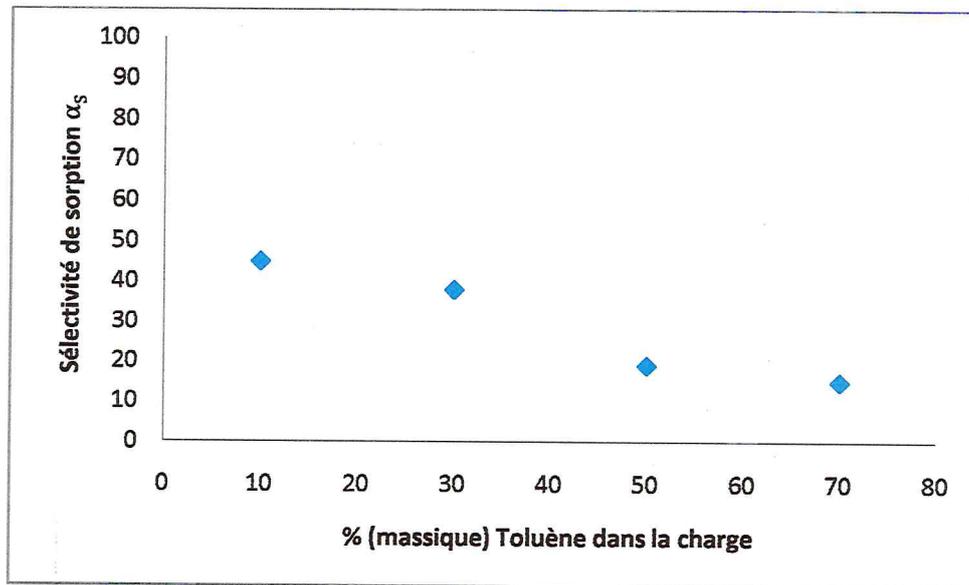


Figure III.8- variation de la sélectivité de sorption en fonction du pourcentage massique en toluène à 25°C

III-7. Application de la technique de pervaporation

A/ Description de la cellule de Pervaporation

Les expériences de pervaporation ont été réalisées dans une cellule en acier inoxydable schématisée sur la figure (III.9) [36]. La cellule est composée de deux compartiments séparés par la membrane (2), le mélange à traiter est posé en amont et une pompe mécanique pour avoir le vide est reliée en aval.

Un fritté en acier inoxydable (7) supporte la membrane (2), un joint en téflon (6) assure l'étanchéité. Un barreau magnétique (3) assure l'agitation du mélange séparé par la membrane. Un orifice(1) est relié à la station de pervaporation. L'eau circule dans une double enveloppe (5). Pour l'introduction du mélange réactionnel et le prélèvement au cours de l'expérience est assuré par l'orifice (4)

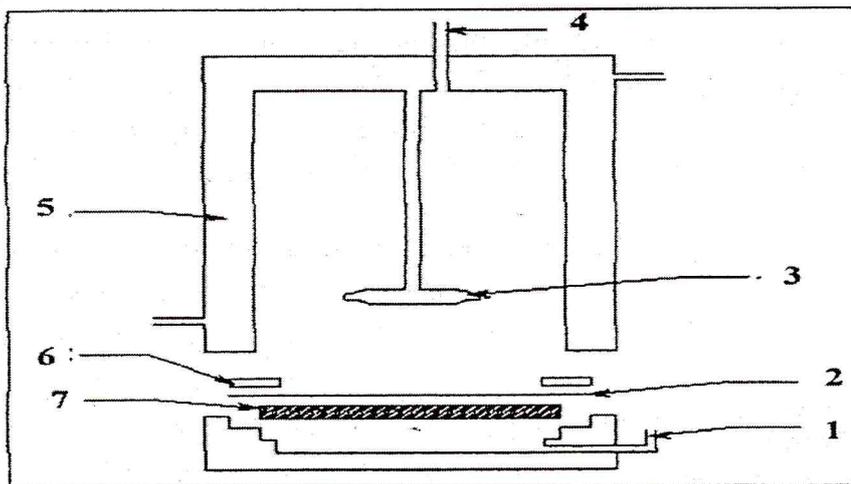


Figure III.9 : Représentation de la cellule de pervaporation

B/ Description de la station de pervaporation

La figure (3.13) présente la cellule (1), toute l'installation est maintenue à une pression constante à l'aide d'une pompe à vide. Les vapeurs dégagées sont entraînées jusqu'aux pièges (2) avec une température de l'air libre. Un autre piège (3) permet de garder la pompe à vide de toute fuite du liquide.

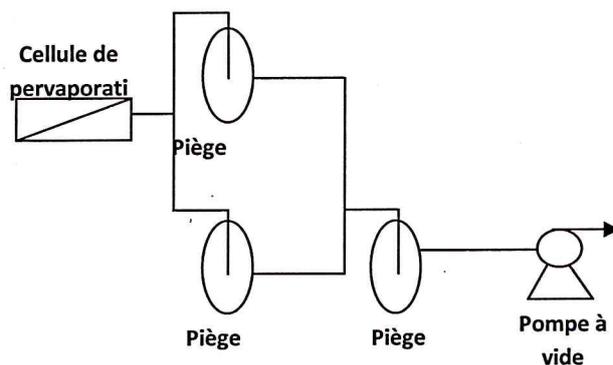


Figure III.10 : Représentation schématique de la station de pervaporation

C/ Fractionnement du mélange toluène/méthanol par pervaporation

Dans notre travail on utilise le procédé de pervaporation pour éliminer le toluène des mélanges toluène/méthanol. Nous avons travaillé sur un mélange toluène/méthanol contenant 2% en toluène.

La membrane est placée dans la cellule de pervaporation, et le mélange est introduit dans le réacteur. On crée ensuite le vide au niveau de la cellule de pervaporation. Le perméat obtenu après un certain temps (t) sous forme de vapeur au niveau de la face aval de la membrane, est condensé dans le piège maintenu à la température de l'azote liquide.

Après avoir laissé l'équilibre thermique avec l'air ambiant se rétablir et effectué la remise à l'atmosphère, le contenu du piège est récupéré, pesé puis analysé par mesure de son indice de réfraction.

Après 45 minutes de pervaporation nous avons récupéré 0,1642 g de perméat, ce qui correspond à un flux de $87,5733 \text{ g/hm}^2$. La mesure de l'indice de réfraction du perméat montre qu'il contient 20 % de toluène ce qui représente un enrichissement en ce composé. Toutefois, il faudrait signaler que nous nous sommes heurté à la rigidité de la membrane qui souvent craquelé sous l'effet de la pression, et ceci est principalement dû à la présence du PVP.

Conclusion général

Conclusion

Le but principal de notre travail était la mise au point de membranes à base de polymères (styrène-butadiène) SBR, dont la structure a été chimiquement modifiée afin de l'utiliser autant que membrane séparatrice en pervaporation pour le mélange toluène/méthanol.

Etant donné la très grande affinité de ce polymère vis-à-vis du toluène, induisant ainsi gonflement important, nous avons procédé à la modification chimique de ce polymère par chlorométhylation, suivie d'une quaternisation ou on a greffé le poly(2-vinylpyridine-co-styrène) PVP.

La première réaction qui est la chlorométhylation consiste à greffer des groupements (-CH₂Cl) sur des noyaux benzéniques, la seconde réaction qui est la quaternisation consiste à greffer le PVP sur la chaîne du SBR.

La réaction de chlorométhylation a été effectuée en utilisant le mélange (CH₂O)_n/Me₃SiCl comme agent de chlorométhylation et le SnCl₄ comme agent réticulant. Afin d'obtenir différents structures nous avons modifié les rapports molaires SBR/(CH₂O)_n/Me₃SnCl, les meilleurs résultats en qualité du film sont obtenus avec le rapport 1.3.3. La réaction de quaternisation a été effectuée en modifiant la quantité du poly(2-Vinyl pyridine-co-styrène).

La réaction de chlorométhylation est mise en évidence par l'apparition de deux groupements fonctionnels CH₂Cl caractérisé par deux bandes en infrarouge l'une à 844 cm⁻¹ et l'autre à 1264 cm⁻¹.

La réaction de quaternisation est mise en évidence par l'apparition de groupement fonctionnel C-N à 1357,64 cm⁻¹.

L'examen de la morphologie de la surface par microscopie électronique à balayage montre une nette différence entre le SBR, e SBRC (chlorométhylé) et SBRCQ (chlorométhylé et quaternisé).

L'étude de la sorption générale et la sorption sélective montre une grande affinité de la membrane vis-à-vis du toluène par rapport au méthanol. Quant aux essais de pervaporation, nous nous sommes heurté à la grande rigidité de la membrane qui craquelée sous l'effet de la pression.

Au terme de ce travail, de nombreuses perspectives semblent s'offrir pour poursuivre cette étude, en particulier, l'amélioration des propriétés mécaniques des membranes afin qu'elles puissent acquérir une meilleure élasticité.

Références bibliographiques

- [1]-**Sony C.George,K.N.Ninanb,Sabu Thoma**,parvaporation separation of acetone mixture with crosslinked styrene-butadiene rubber and natural blend membrane, J.Memb.Sci, 176, (2000), 131-142.
- [2]-**J.Neel,P.Aptel**, La pervaporation:principe de la technique, Entopie N° 104, (1982),15-16.
- [3]-**LAtlam**,Pervaporation et stripping dans des contacteurs à fibres creuses.Elimination de micropolluants des eaux, Thèse de doctorat, INSA, Toulouse, (1993).
- [4]-**Kummerle**, Selektive permeation durch nicht-porose membrane, Chem.Ing.Tech,36,(1964),916.
- [5]-**P.Aptel,J.Cuny,JLJozefonvicz, G.Morel et J.Neel**,liquid transport through membranes préparée by grafting of polar monomer into polytetra fluoroethylene films.
- II:Some factors determing pervaporation rate and selectivity, J.Appel.Poly.Sci, 18, (1974),351.
- [6]-**R.C.Binning, R.J.Lee, J.F.Jennings, E.C.Martin**, Separation of liquid mixtures by permeation, Ind.Eng.Chem.53, (1961), 45.
- [7]-**R.E.Kesting**, "Synthetic polymeric membranes", Mc Graw-Hill book Co.(1971).
- [8]-**J.Neel, Q.T.Nguyen, R. Clement and D.J.Lin**, J.Membr.Sci,2,217(1986).
- [9]-**H.Heusttache,G,H**, Separation ofaqueous organic mixtures by pervaporation and analisis by mass spectrometry or a coupled gas chromatograph-mass spectrometer, J.MembrSci.8, (1981),105-114.
- [10]-**LBlume, PL W.Baker**, Separation and concentration of organics sol vents from water using pervaporation, Proc of the 2^{end} Int.Conf.on Perv.Processes in the Chem, md.Heideiberg(Germany), Bakish Mat.Corp, Englewood, New Jersey(1991),423-436.
- [11]-**Q.T.Nguyen,K.Nobe**, "Extraction of organic contaminants in aqueous solutions by pervaporation", J.Membr.Sci,30,(1987),11-12.
- [12]-**R.Y.M.Huang et V.J.C.Lin**, Separation of liquid mixtures by using polymer membranes,I-Pereation of binary organic mixtures through polythylenem J.Membr.Sci,12,(1968),2615-2631.
- [13]-**LBlume, P.J.F.Schwering,M.H.V.Muld et C.A.Smoldens**, sorption and permeation properties of polydiméthylsiloxane films,Proc of 4* Int.Conf.on Perv.Processes in thé Chem .Ind , Ft landerdale, Baish Mat corp, Englewood, New Jersey, (1989),115-126.
- [14]-**R.Perrin,J.S.Pierre**, Chimie inductrielle,(1999),618-619.

[15]-**F.Jorg,G.Ultuch,A, Thomas**, Toluene, in: B. Eelver, δ: Hawkins (Eob), Ulmann's Encyclopedia of industrial chemistry, Vol. 27A, fifted, VCH, Weinheim, 1996, PP.147-117.

[16]-**B.K.Dutta, S.K.Sikdas**, Separation of geotropic organiqu liquid mixtures by pervaporation, AICHE J.37(4)1991.581.

[17]- **A.WJohnson**, invitation à la chimie organique, première édition (2003),660.

[18] –**G.Champetrie, L .Monnerie**, introduction à la chimie macromoléculaire, Masson (1969),92-513.

[19]-**S.Ray,S.K.Ray**,separation of organic mixtures by pervaporation using cross linked rubber.

Membranes, J.Membr.sci, 270(2006), 132-145.

[20]-**J.P.Brun,C.Larchet,G.Bulvestre et Bauclaire**; sorption and pervaporation of dilute aqueous solution of organique compounds through polymer membrnes;J.Membr.Sci;25;(1985).55-100.

[21]-**V.R.GOWRIKER;N.V.Vishwanathan,J.SRIDHAR**,polymere science,Newage Internationnal Ltd, New Delhi,1999

[22]-**J.G.Bitter**, Effect of crystallinity and Welling on the permeability and selectivity of polymer membranes,Desalination -51(1984).19-35.

[23]-**P.Aptel,J.Cuny,J.Jozeflonwicz,G.Morel,J.Neel**.J.Appl.polym.Sci 16 (1972)1061-1076.

[24]**G.ELLINGHORSI,A.Niemoller,H.SCHOLZ,M.Scholz,H.Steinhauser,in:**

R.BARKISH(Ed),Proceedings of the second International conference on pervaporation processes in the chemical Industry,San Antonio,USA,March 8-11,1987,BARKISH Material Corporation,New Jersey, 1987,PP.79-99.

[25]-**R.J.CERESA**, Block and Graft copolymeres Butterworth,London,1962.

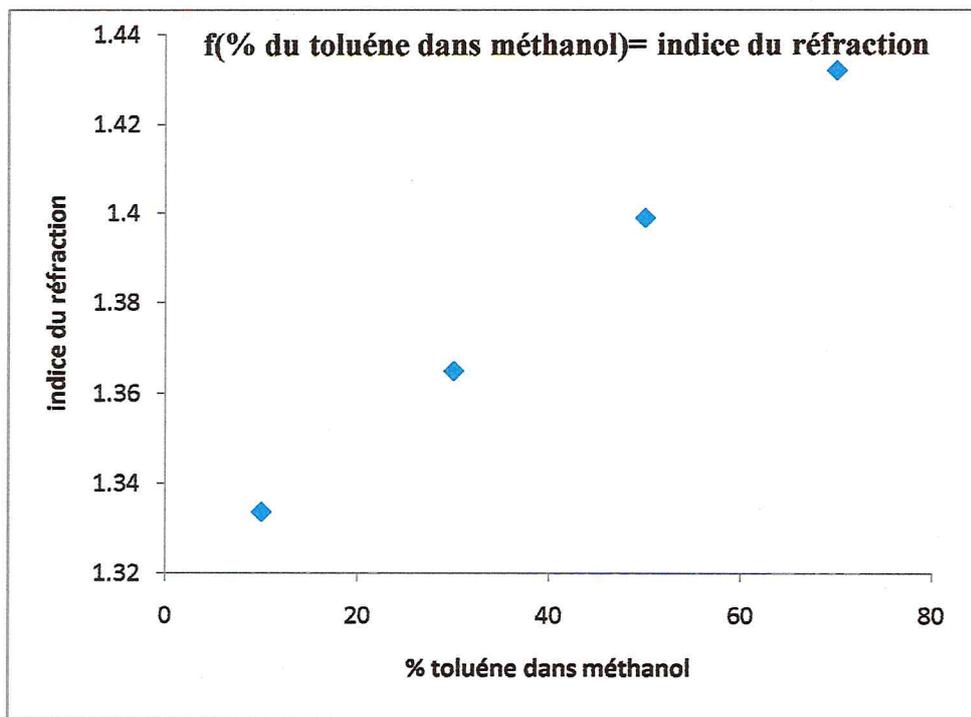
[26]-**H.A.J.Bttaerd,G.W.Treglar**,Graft copolymeres Wiley-Interscience,New York, 1967.

. [27]-**J.W.F.Spitzen,G.H.KOOPS,M.H.V.Mulder,C.A.Smolders,in**
:**R.BARKISH(Ed)**,Proceedings of the third international conference on pervaporation processes in the chemical Industry,Nancy,France,Septenber 19-22,1988,BARKISH Material Coporation, New Jersey, 1988,PP.252-256.

[25]-**S.Roc,D.C.Sherrington**, Europe polymer ,J,23,(1987),195.

- [26]-K.W,Pepper,H.M.Paisely,M.A.Young,J.Chem.Soc.(1953),4097.
- [27]-G.S.Bylina,T.A.Nikolaeva,Polym.Sci,ser .B,V.39,Nos,7-8,(1987),288.
- [28]-A.Mc.Killop,Madjadabadi,F.A.tetrahedron Lett, 24 ,(1983), 1933.
- [29]-K.W,Pepper,H.M.Paisely,M.A.Young,J.Chem.Soc.(1953),4097.
- [30]-A.Mc.Killop,Madjadabadi,F.A.tetrahedron Lett, 24 ,(1983), 1933.
- [31]-Solar,R,D'Antone, Chiellin,E,React.Polym,9.(1988),155P.
- [32]-Regen, S.L, J.Amer.Chem.Soc.97 (1975)5965P.
- [33]-Kobayashi, N, Iwai, Macromol.Chem, Rapid.Commun, 2,(1981),105P.
- [34]-Jinxia,H, Jiawei,C, Jilong,J, Xuebao,C,Macromol.Chem,Rapid.Commun,9,(1994),399p.
- [35]-Mancia,X,Zhize,O,Zuoping, S, Mincheng X,Haito, L, Shanxin, Y,Binglin, H, React Funct.Polym, V,48, (2001).85p.
- [36]-M.O.David,Déplacement d'une réaction chimique par pervaporation, Thèse de doctorat INPL,Nancy , (1991).

Annexes



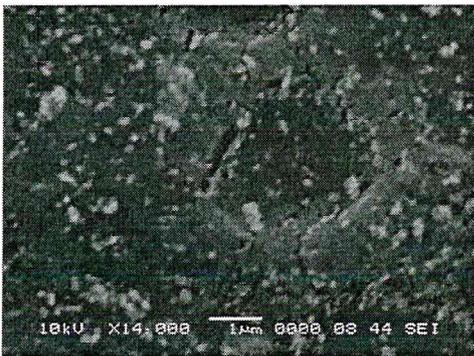
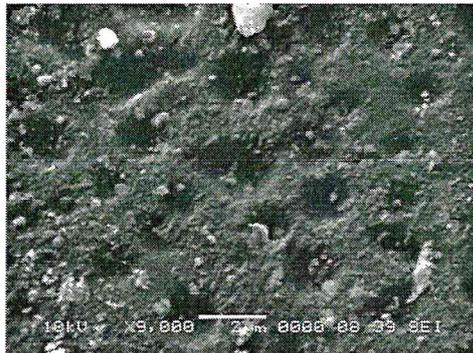
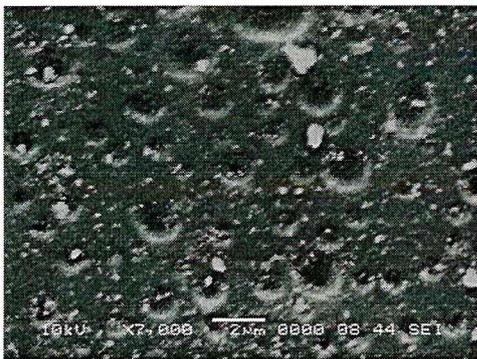
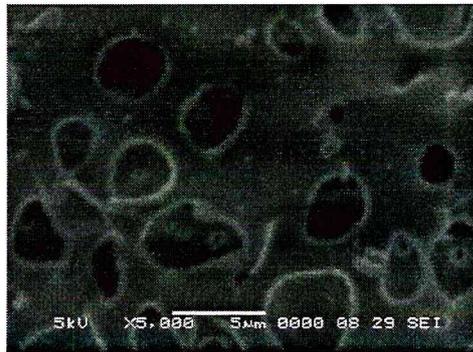
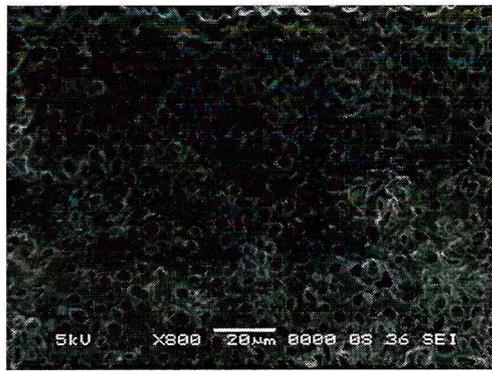


Image MEB de SBR dans le chloroforme

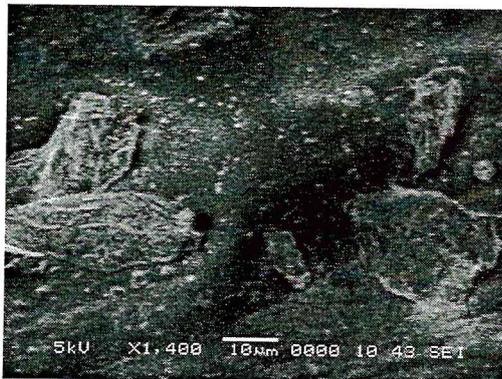
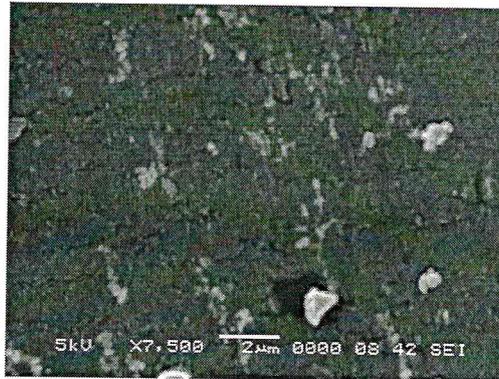
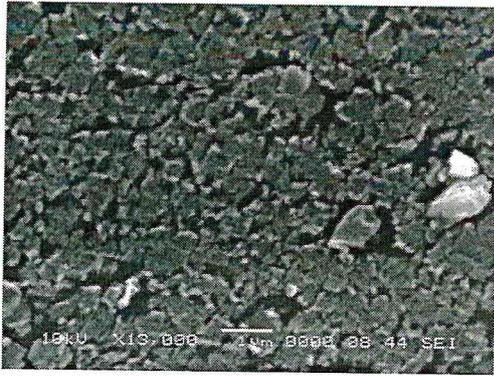


Image MEB de SBRC

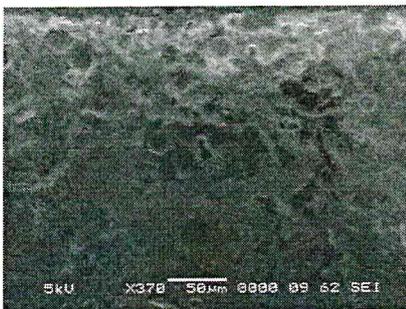
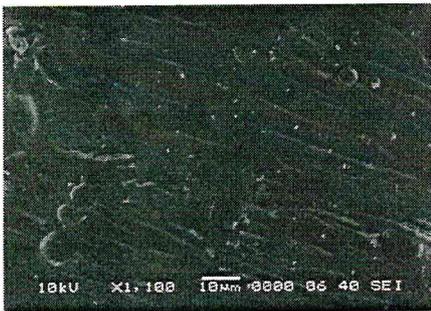
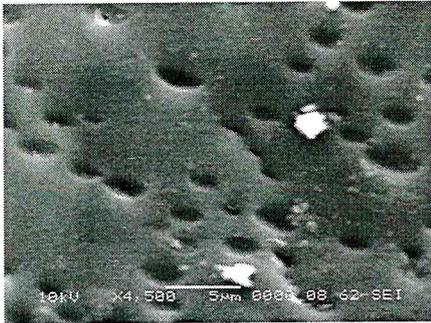
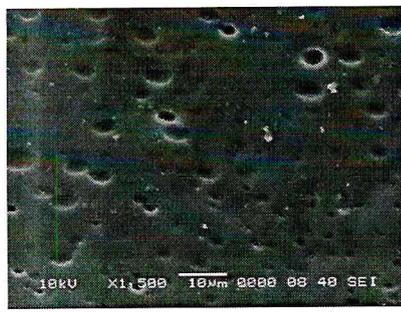
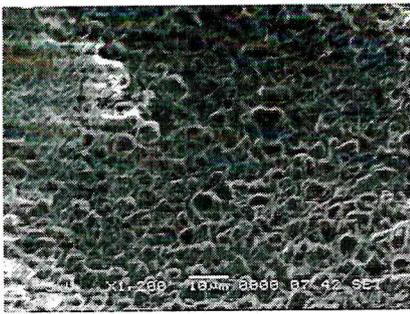


Image MEB de SBRCQ